



*Formation Doctorale : Sciences des matériaux et Procédés Industriels*

*Discipline : Chimie*

*Spécialité : Sciences des Matériaux*

*Laboratoire : Ingénierie des Matériaux Organométalliques, Moléculaires et Environnement « LIMOME »*

*N° d'ordre : 73/20*

## THESE de DOCTORAT

Présentée par

**Najlaa HAMD**

Elaboration et caractérisation de nouveaux matériaux mixtes et hybrides inorganiques-organiques à base de phosphates, de sulfates et de métaux de transition (Co, Ni, Zn)

Soutenue le 05/12/2020  
devant le jury composé de :

<i>Pr. Mustapha IJJAALI</i>	<i>Faculté des Sciences et Techniques, Fès</i>	<i>Président</i>
<i>Pr. El-Eulmi BENDEIF</i>	<i>Université de Lorraine, Nancy (France)</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>Pr. Khalid YAMNI</i>	<i>Faculté des Sciences, Meknès</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>Pr. Rachid OUARSAL</i>	<i>Faculté des Sciences, Fès</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>Pr. Mohammed KHALDI</i>	<i>Faculté des Sciences, Fès</i>	<i>Examineur</i>
<i>Pr. Brahim EL BALI</i>	<i>Faculté des Sciences, Oujda</i>	<i>Invité</i>
<i>Pr. Mohammed LACHKAR</i>	<i>Faculté des Sciences, Fès</i>	<i>Directeur de thèse</i>

# **Table des Matières**

## Sommaire

<b>Introduction générale</b> .....	1
------------------------------------	---

### *Chapitre I : Synthèse bibliographique*

I. Introduction .....	5
II. Analyse bibliographique .....	5
II.1. Généralités sur l'élément phosphore .....	5
II.1. Acide phosphoreux .....	8
II.2. Acide phosphorique .....	10
II.3. Acide pyrophosphorique .....	11
II.4. Classification des phosphates .....	12
II.5. Propriétés et applications des matériaux phosphatés .....	14
II.5.1. Applications des phosphites .....	15
II.5.2. Application des phosphates .....	20
III. Etudes antérieures des phosphites-phosphates et sulfates .....	27
III.1. Phosphites hybrides .....	27
III.2. Phosphates et diphosphates mixtes .....	36
III.3. Sulfates hybrides .....	46
Références bibliographiques .....	51

### *Chapitre II : Matériels et méthodes*

I. Introduction .....	65
II. Méthodes de synthèse .....	65
III. Techniques de caractérisation .....	67
III.1. Diffraction des rayons X sur monocristal .....	67
III.2. Appareillage utilisé pour l'identification des phases cristallines .....	68
III.3. Principe de diffraction des rayons X .....	69
III.3.1. Choix d'un monocristal .....	71
III.3.2. Collecte et traitement des données de diffraction .....	71
III.3.3. Résolution et affinement de la structure .....	73
III.4. Spectroscopie infrarouge .....	74
III.4.1. Dénombrement des modes normaux de vibration .....	76
III.4.2. Méthodes de dénombrement vibrationnel .....	78
III.5. Analyse thermique .....	80
III.5.1. Analyse thermogravimétrique (ATG) .....	80

## Sommaire

III.5.2. Analyse différentielle (ATD) .....	81
IV. Etude de l'activité antioxydante .....	81
IV.1. Test du DPPH .....	81
IV.1.1. Principe de la méthode .....	81
IV.1.2. Protocole expérimental .....	81
IV.2. Test FRAP .....	82
IV.2.1. Principe de la méthode .....	82
IV.2.2. Protocole expérimental .....	82
IV.3. Test PM .....	82
IV.3.1. Principe de la méthode .....	82
IV.3.2. Protocole expérimental .....	83
Références bibliographiques .....	84

### ***Chapitre III : Synthèse, caractérisation structurale, spectroscopique, thermique et biologique d'un phosphite hybride***

I. Introduction .....	85
II. Synthèse .....	86
III. Détermination structurale par diffraction des rayons X .....	86
III.1. Description structurale .....	87
III.1.1. Description et discussion de la partie anionique $[\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_3)_4]^{2-}$ .....	88
III.1.2. Valence de liaison .....	90
III.1.4. Description et discussion de la partie cationique $(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{14})^{2+}$ .....	92
III.1.4. Liaison hydrogène .....	93
IV. Etude par spectroscopie infrarouge .....	95
IV.1. Dénombrement de modes normaux de vibration par la méthode de site .....	95
IV.2. Interprétation du spectre d'absorption infrarouge .....	100
IV.2.1. Modes de vibration internes du groupement phosphite $(\text{H}_2\text{PO}_3)^{2-}$ .....	101
IV.2.2. Modes de vibration internes du cation $(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{14})^{2+}$ .....	102
IV.2.3. Modes de vibration internes de la molécule $\text{H}_2\text{O}$ .....	102
V. Etude du comportement thermique .....	103
VI. Etude de l'activité antioxydante .....	105
VI.1. Test de DPPH .....	105
VI.2. Test de réduction du Fer (FRAP) .....	106
VI.3. Test de phosphomolybdène .....	107
VII. Etude de l'activité Antimicrobienne .....	108
VII.1. Souches bactériennes .....	108

## Sommaire

VII.1.1. Description des souches microbiennes .....	108
VII.1.2. Préparation de l'inoculum.....	109
VII.1.3. Méthode par dilution en milieu liquide CMI.....	109
VII.2. Activité nématocide .....	110
VII.2.1. Description du nématode .....	110
VII.2.2. Méthode de l'activité Nématocide.....	110
VII.3. Activité antimicrobienne du système $(C_4N_2H_{14})[Co(H_2PO_3)_4]2H_2O$ .....	111
VII.3.1. Activité antibactérienne .....	111
VII.3.2. Activité nématocidale .....	112
VIII. Conclusion .....	113
Références bibliographiques .....	114
<b>Chapitre IV : Synthèse et caractérisation de nouveaux phosphates mixtes et hybrides</b> <b><math>[(N_2H_5)_2Co(HPO_4)_2]</math> et <math>[Li(C_4N_2H_{11})_2[(PO_4)_4(VO)_3]</math></b>	
I. Introduction .....	119
II. Synthèse .....	120
III. Détermination structurale par diffraction des rayons X .....	120
III.1. Collecte des données.....	120
III.2. Résolution et affinement .....	120
III.3. Description structurale .....	121
III.3.1. Environnement de l'atome de Cobalt .....	121
III.3.2. Environnement de l'atome de phosphore.....	123
III.3.3. L'hydrazine $(NH_2)_2$ .....	124
III.3.4. Architecture .....	124
III.3.5. Liaisons hydrogène .....	126
III.4. Analyse de la surface d'Hirshfeld.....	127
IV. Etude par spectroscopie infrarouge .....	133
IV.1. Dénombrement des modes normaux de vibration par la méthode de site .....	133
IV.2. Interprétation du spectre d'absorption infrarouge .....	138
IV.2.1. Modes de vibration internes du groupement phosphate .....	138
IV.2.2. Modes de vibration internes de l'hydrazine .....	139
V. Etude du comportement thermique.....	140
VI. Etude de l'activité catalytique .....	141
VI.1. Etude de l'adsorption du bleu de méthylène .....	141
VII. Préparation de la phase hybride .....	143
VIII. Détermination structurale par diffraction des rayons X .....	143

## Sommaire

VII.1. Description structurale .....	144
VII.2. Description de la partie anionique $[\text{Li}(\text{PO}_4)_4(\text{VO})_3]^{2-}$ .....	145
VIII.3. Description de la partie cationique $(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{11})^{2+}$ .....	150
VIII.4. Liaison hydrogène .....	151
IX. Interprétation du spectre d'absorption infrarouge .....	153
X. Etude du comportement thermique .....	154
XI. Etude de l'adsorption du bleu de méthylène .....	155
XII. Conclusion .....	156
Références bibliographiques .....	158

### ***Chapitre V : Synthèse, caractérisation cristallochimique d'un nouveau métallate de diphosphate***

I. Introduction .....	165
II. Méthode de préparation du diphosphate de cobalt .....	165
III. Détermination structurale par diffraction des rayons X .....	166
III.1. Description structurale .....	167
III.1.1. Environnement anionique .....	168
III.1.2. Environnement cationique .....	172
III.1.3. Liaisons hydrogène .....	173
III.4. Analyse de la surface de Hirshfeld. ....	174
IV. Etude des modes de vibration par spectroscopie infrarouge .....	178
IV.1. Dénombrement de modes normaux de vibration par la méthode du site .....	178
IV.2. Interprétation du spectre d'absorption infrarouge .....	183
IV.2.1. Modes de vibration internes du groupement de diphosphate .....	183
IV.2.2. Modes de vibration internes de la molécule $\text{H}_2\text{O}$ .....	184
IV.2.3. Modes de vibration internes de l'hydrazine .....	185
V. Analyse thermique .....	185
VI. Conclusion .....	187
Références bibliographiques .....	188

### ***Chapitre VI : Synthèse et caractérisation des phases hybrides de sulfate***

I. Introduction .....	193
II. Préparation de la phase hybride (I) .....	194
III. Détermination structurale par diffraction des rayons X .....	194
III.1. Détermination des structures .....	194
III.2. Description et discussion des structures .....	195

## Sommaire

III.3. Environnement du métal de transition M (M = Co, Ni).....	196
III.4. Environnement du groupement (SO <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup> .....	198
III.4. Environnement des molécules d'eau (H <sub>2</sub> O).....	198
III.5. Environnement du cation organique (C <sub>4</sub> N <sub>2</sub> H <sub>16</sub> ) <sup>2+</sup> .....	199
III.6. Liaisons hydrogène .....	200
IV. Etude par spectroscopie infrarouge de la phase (C <sub>6</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> )[M(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sub>0.5</sub> SO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O.....	203
IV.1. Dénombrement de modes normaux de vibration par la méthode du site .....	203
IV.1. Interprétation du spectre d'absorption infrarouge .....	209
IV.2. Modes de vibration internes du groupement sulfate (SO <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup> .....	209
IV.1.1. Modes de vibration internes de la molécule H <sub>2</sub> O .....	211
IV.3. Modes de vibration internes du cation organique (C <sub>6</sub> N <sub>2</sub> H <sub>16</sub> ) <sup>2+</sup> .....	211
V. Etude du comportement thermique.....	211
VI. Etude de l'activité antioxydante .....	214
IV.1. Test du DPPH .....	215
IV.2. Test de réduction du Fer (FRAP) .....	216
VI.3. Test de phosphomolybdène .....	217
VII. Préparation de la phase (II) (C <sub>8</sub> N <sub>4</sub> H <sub>6</sub> )[M <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>8</sub> ](SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O avec M = Ni ; Zn.....	218
VII. Détermination structurale par diffraction des rayons X.....	218
VII.1. Détermination des structures .....	218
VII.2. Description et discussion des structures .....	219
VI.3. L'environnement du métal de transition M (M= Ni, Zn).....	220
VII.4. Environnement du groupement (SO <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup> .....	222
VII.5. Environnement du cation organique .....	224
VII.6. Environnement des molécules d'eau (H <sub>2</sub> O).....	225
VII.7. Liaisons Hydrogène .....	225
VIII. Etude par spectroscopie infrarouge de la phase (C <sub>8</sub> N <sub>4</sub> H <sub>6</sub> )[M <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>8</sub> ](SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O.....	226
VIII.1. Dénombrement de modes normaux de vibration par la méthode du site.....	227
VIII.2. Interprétation du spectre d'absorption infrarouge .....	232
VIII.2.1. Modes de vibration internes du groupement sulfate (SO <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup> .....	232
VIII.2.2. Modes de vibration internes des molécules d'eau (H <sub>2</sub> O).....	233
IV.2.3. Modes de vibration internes de la bipyrimidine.....	233
IX. Etude du comportement thermique .....	234
X. Conclusion .....	236
Références bibliographiques .....	238
<b>Annexes</b> .....	<b>248</b>

# **Introduction générale**



La demande accrue en matériaux poreux aux nouvelles et multiples fonctions, a incité la communauté scientifique à s'orienter vers l'élaboration de nouveaux systèmes et composés, en développant des voies de synthèse propres qui présentent des alternatives aux méthodes classiques [1]. L'attention particulière que revête cette classe de matériaux est principalement due à sa grande diversité structurale combinée à la variété des propriétés physico-chimiques qui offre de nombreuses possibilités d'applications dans la catalyse hétérogène ainsi que dans les domaines des technologies de séparation, purification et stockage des fluides [2, 3].

La découverte d'une nouvelle classe de solides cristallins poreux, au début des années 2000, a constitué une avancée majeure dans la chimie des matériaux [4]. L'assemblage de ligands organiques et de clusters inorganiques, a permis la formation de réseaux tridimensionnels appelés MOFs (Metal-Organic Frameworks). Ce sont des composés poreux constitués d'une charpente organique liée, via des liaisons de coordination fortes et/ou faibles, à des unités de base métallique [5-7]. Ces matériaux se distinguent entre eux, d'une part, par leur constitution qui confèrent aux squelettes formés des propriétés physiques distinctes et d'autre part, par les tailles de pores qui définissent leurs capacités de stockage et de séparation gazeuse. Les MOFs possèdent une flexibilité structurale de grande amplitude et offrent la possibilité de régler la taille des pores ainsi que les propriétés chimiques à partir du choix des précurseurs. La diversité des centres métalliques et des ligands donne accès à un panel de structures ayant chacune des propriétés physico-chimiques intrinsèques qui leur permettent d'envisager des applications industrielles plus pointues. Néanmoins, l'utilisation de ces phases à l'échelle industrielle reste toujours limitée par manque de connaissances que l'on a notamment sur leur solubilité, stabilité et vieillissement en conditions réelles d'utilisation. De ce fait, les nouveaux axes de recherche s'intéressent plus à la compréhension et l'étude des relations liant les propriétés structurales et les propriétés d'adsorption, de stabilité chimique-thermique, mécanique et hydrothermale des matériaux élaborés [8].

La synthèse de cette famille de matériaux peut se faire dans des conditions de chimie douce, par voie hydrothermale ou solvothermale. Les paramètres d'élaboration et de stabilité des MOFs doivent être définis minutieusement puisque chaque matériau est unique et le nombre de facteurs influençant la réaction (concentrations, solvants, pH, température, sel...) laisse entrevoir les caractéristiques du produit final. La présence des entités organiques, agissant comme ligands liés aux centres métalliques et/ou en tant qu'agents de structuration, engendre une diminution de la stabilité thermique des nouveaux systèmes poreux vis-à-vis des matériaux

purement inorganiques. Cette perte en stabilité est toutefois compensée par la formation de nouvelles architectures et topologies.

Parmi la large gamme des solides cristallins, les matériaux poreux à base de phosphates revêtent toujours l'intérêt et l'engouement des scientifiques en raison de leur diversité structurales et compositionnelles et aussi grâce à leurs propriétés intrinsèques induites par leurs centres métalliques et/ou les ligands. Pour développer encore plus l'intervalle d'étude de ces composés, leurs modes de synthèse ont été modifiés en remplaçant le groupement phosphate qu'on qualifie d'unité de base des systèmes phosphatés par le groupement phosphite. Cette stratégie a engendré la formation d'une nouvelle variété chimique ayant des géométries et des dimensionnalités spécifiques qui ouvrent de nouveaux champs d'application très prometteurs. Les matrices phosphite ou phosphate ainsi élaborées, renferment des arrangements structuraux assez variés et peuvent par la suite être classées comme étant des systèmes simples, mixtes ou hybrides inorganiques-organiques.

Les travaux présentés dans cette thèse concernent la synthèse, de manière reproductible et dans des conditions de basse et de haute température, de nouveaux solides mixtes et hybrides inorganiques-organiques. La caractérisation structurale des phases élaborées a été entreprise au moyen de la diffraction des rayons X sur monocristal, alors que le caractère spectroscopique suivi du comportement thermique des différents systèmes a été évalué par les analyses physicochimiques. Les matériaux synthétisés ont été testés pour des applications biologiques et catalytiques. L'étude de l'activité biologique a été réalisée sur les systèmes de phosphite et de sulfate hybride, alors que l'évaluation du pourcentage de conversion a été effectué sur les systèmes de phosphate mixte et hybride.

Le manuscrit se présente en six chapitres qui se résument comme suit :

Le chapitre I présentera une synthèse bibliographique sur les matériaux poreux. Cette étude est d'abord introduite par des généralités sur l'élément phosphore et ses oxacides, suivie d'un résumé qui portera sur les applications majeures des matrices phosphatées, puis finalisée par un survol sur les travaux publiés jusqu'à présent sur les phases mixtes inorganiques (phosphate, diphosphate) et hybrides (phosphate, sulfate).

Le chapitre II sera consacré à la partie expérimentale, décrivant les techniques de synthèse employées et les méthodes de caractérisation des différentes phases synthétisées.

Le chapitre III sera dédié à la synthèse et la caractérisation structurale et spectroscopique d'un nouveau phosphite hybride  $(C_4N_2H_{14})[Co(H_2PO_3)_4].2H_2O$  à base de cobalt et de putrescine. L'analyse de son comportement thermique et biologique sera également présentée.

Le chapitre IV consistera en la synthèse, dans des conditions douce et hydrothermale, de deux nouveaux matériaux mixte et hybride : le 1<sup>er</sup> composé porte sur un complexe de coordination  $[(N_2H_5)_2Co(HPO_4)_2]$  à base de cobalt et d'hydrazine qui agit en tant que ligand monodenté, tandis que le 2<sup>ème</sup> correspond à un système lithié hybride de vanado-phosphate à base de pipérazine  $Li(C_4N_2H_{11})_2[(PO_4)_4(VO)_3]$ . L'analyse structurale des deux phases a été menée par diffraction des rayons X sur mono cristal. Les résultats spectroscopiques et thermiques seront discutés et l'évaluation de l'activité catalytique sera présentée.

Le chapitre V concernera la synthèse d'une phase de diphosphate  $[(H_2O)_2Co_2(N_2H_5)_2(HP_2O_7)_2]$  à charpente ouverte. La caractérisation structurale et l'étude des interactions intermoléculaires seront illustrées. L'analyse vibrationnelle et thermique sera également explorée.

Enfin, le chapitre VI portera sur la synthèse de quatre sulfates hybrides inorganique-organique, qui présentent des systèmes isostructuraux deux à deux : le système (I) sera consacré à la phase  $(C_6H_{16}N_2)[M(H_2O)_6]_{0.5}SO_4.H_2O$  ( $M = Co$  et  $Ni$ ) tandis que le système (II) portera sur la structure hybride  $(C_8N_4H_6)[M_2(H_2O)_8](SO_4)_2$  ( $M = Ni$  et  $Zn$ ). La caractérisation structurale des deux systèmes (I) et (II) a été entreprise par diffraction des rayons X sur mono cristal. L'analyse des propriétés spectroscopiques et thermiques sera illustrée pour les deux systèmes et l'étude de l'activité antioxydante du système (I) sera présentée.

Le manuscrit se clôturera par une conclusion générale récapitulant les principaux résultats de ce travail ainsi que les différentes perspectives envisagées.

## Références bibliographiques

- [1] Gómez-Romero, P., Sanchez, C., (Ed). *Functional hybrid materials*. John Wiley & Sons, 2006.
- [2] KICKELBICK, G., (Ed.). *Hybrid materials: synthesis, characterization, and applications*. John Wiley & Sons, 2007.
- [3] Gomez-Romero, P., *Advanced Materials*, 2001, 13, 163-174.
- [4] Hailian, Li, Eddaoudi, M., O’Keeffe, M., Yaghi, O.M., *Nature*, 1999, 402, 276-279.
- [5] Brenden, F.A., Hoskins, B.F., Robson, R., *Journal of the American Chemical Society*, 1991, 113, 3606-3607.
- [6] Kitagawa, S., Kitaura, R., Noro, S., *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, 43, 2334-2375.
- [7] Batten, S. R., Champness, N. R., Chen, X.-M., Garcia-Martinez, J., Kitagawa, S., Öhrström, L., O’Keeffe, M., Paik Suh, M., Reedijk, J., *Pure and Applied Chemistry*, 2013, 85, 1715-1724.
- [8] Robson, R., *Dalton Trans*, 2008, 38, 5113-5131.

# **Chapitre I**

## **Synthèse bibliographique**

## **I. Introduction**

Un des principaux enjeux de la recherche dans le domaine des matériaux phosphatés est la découverte de nouvelles phases présentant des réseaux si riches en composition et en structure, qui confèrent d'innombrables propriétés physico-chimiques dans divers domaines comme : la catalyse, le magnétisme, l'adsorption sélective de gaz, la filtration, les échanges d'ions, le stockage d'énergie, l'agriculture et la biologie [1-12]. En fait, le panel de classification de ces applications dépend potentiellement sur les distinctes voies d'élaboration de ces systèmes (à basse ou à haute température) et sur les différents types de matrices qui peuvent être synthétisées (simples, mixtes ou hybrides).

Les matériaux phosphatés, traités tout au long de cette thèse, portent sur des systèmes mixtes et hybrides qui renferment, selon le type de la matrice synthétisée, des groupements inorganiques à base de phosphites, phosphates, diphosphates, sulfates, métaux de transition et des entités organiques sélectionnées. Le mode d'empilement de ces composants anioniques et cationiques engendre des arrangements atomiques avec des dimensionnalités et des architectures assez variées. Cette richesse structurale est liée aussi bien à la nature du ou des éléments associés aux groupements phosphates qu'au degré d'ouverture de la charpente formée, qui peut être dense, ouverte voire même microporeuse.

Etant donné que la chimie de ces matériaux est basée essentiellement sur la matrice phosphatée, on débute ce chapitre par une étude générale sur le phosphore, élément principal du réseau avec les différents oxacides qui lui sont associés. Ensuite, l'accent sera mis sur les travaux rapportés dans la littérature sur les phosphites hybrides, les phosphates mixtes et les sulfates hybrides.

## **II. Analyse bibliographique**

### **II.1. Généralités sur l'élément phosphore**

Le phosphore fait partie des éléments nutritifs qui sont indispensables dans le vivant car il est en particulier présent dans les acides nucléiques porteurs d'informations génétiques, les molécules responsables du transfert biochimique d'énergie et les phospholipides qui constituent les membranes des cellules [13]. La diversité d'application de sa chimie, qui s'expose dans nombreux milieux industriels (agriculture, agroalimentaire, pharmacie), qualifie ce corps simple comme matière première minérale critique qu'il faut économiser et savoir recycler.

Historiquement, c'est depuis le XIIe siècle que le chimiste Arabe Alchid Bechil connaissait déjà le phosphore. Pourtant, sa découverte officielle dans l'urine humaine fût annoncée en 1669 par le chimiste Allemand Henning Brand qui était, lui aussi, en quête de la pierre philosophale pour la formulation de l'élixir de la vie. Il a isolé cet élément en traitant une grande quantité

d'urine par évaporations et distillations successives [14], suivi d'un chauffage prolongé. Il a ainsi constaté la présence d'une matière solide déposée sur les parois de ses cornues. Ce dépôt présentait la caractéristique d'émettre une lumière blanchâtre dans le noir en présence d'air, d'où son nom grec (phosphoros : porteur de lumière) phos indique la lumière et phoros signifie celui qui porte [15].

Après la découverte du phosphore, c'est en 1690 que l'anglais Robert Boyle a amélioré le procédé de sa fabrication, en admettant que l'adjonction de silicate donne des scories, à partir desquelles il était plus facile d'obtenir le phosphore [16]. Depuis ce temps-là, les études portées sur le phosphore s'enchaînent en termes d'extraction, de fabrication et d'amélioration. De ce fait et grâce aux travaux de recherche, le phosphore est maintenant préparé à partir des os d'animaux et des graines de plantes comestibles ainsi, il est extrait des roches ayant un fort contenu en phosphates [17-21].

Ces roches sédimentaires, appelées exogènes, sont classées dans une optique internationale en deux familles [22, 23] :

- Phosphorite se compose en majorité de minéraux phosphatés pouvant être indifféremment des phosphates de Ca, d'Al et de Fe.
- Phosphatite est principalement composé de minéraux de la série de l'apatite  $Ca_5(PO_4)_3X$  (avec  $X = OH, Cl, F$ ).

En outre, d'autres classifications portent sur la combinaison établie entre la phase minérale principale apatitique et les autres phases minérales associées (quartz, argile et carbonates) [24], tandis que d'autres proposent une classification à deux objectives : Le premier consiste à préciser les constituants des faciès phosphatés et le deuxième traduit la texture et les proportions des éléments figurés phosphatés [25].

Les pays leader en production des roches phosphatées sont la Chine, le Maroc, les Etats Unis d'Amérique et la Russie. Au Maroc, les phosphates sont les premières ressources minières, possédant les plus importants gisements des phosphates dans le monde, soit plus des trois quarts des réserves mondiales [26, 27]. Ils sont caractérisés par leurs situations géographiques, leurs qualités marchandes, leurs diversités et le plus important par leurs teneurs élevées en  $P_2O_5$ .

La commission géologique des Etats Unis a déclaré dans un traité que le Maroc dispose des plus grandes réserves de phosphates dans le monde, tandis que le reste des gisements se trouvent en Chine, Moyen-Orient et Etat Unis. D'après ce rapport, de vastes gisements non sédimentaires ont également été recensés au Brésil, au Canada, en Finlande, en Russie et en Afrique du Sud. Les réserves mondiales des roches phosphatées sont évaluées à environ 69 milliards de tonnes, dont 50 milliards se trouvent au Maroc [28].

Bien que le Maroc soit doté d'autant de réserves naturelles, principalement en raison du passé géologique du pays, il n'est pas le 1<sup>er</sup> producteur mondial. C'est plutôt la Chine qui produit 4 fois plus que le Maroc qui est second mondial. C'est d'ailleurs ceci qui a poussé le Maroc et l'Office Chérifien du Phosphate (OCP) à changer de stratégie et de se diriger vers la production des engrais. Cette stratégie prévoit d'atteindre une production de 21,3 millions de tonnes d'engrais en 2025 contre 8,5 millions de tonnes en 2015 [29].



*Figure I.1. Estimation des réserves mondiales de phosphate en milliards de tonnes [29].*

Bien que le phosphore soit largement répandu (la onzième position des éléments dans l'ordre d'abondance dans la croûte terrestre), il est toutefois considéré comme étant peu biodisponible dans les sols, d'où la nécessité de fertiliser régulièrement les cultures pour obtenir des rendements élevés (usage en tant qu'engrais). Cet élément est aussi utilisé, dans une moindre mesure, pour la fabrication d'aliments pour bétail ainsi que pour la fabrication de détergents. Les gisements de phosphore utilisables sont à 90% d'origine sédimentaire, le reste est d'origine métamorphique. Le phosphore est de ce fait une ressource non renouvelable qu'elle faut la protéger et l'économiser.

Le phosphore élémentaire existe sous nombreuses formes allotropiques, différenciés par les propriétés physiques et chimiques, qui s'étendent entre polymorphes cristallins, amorphes et vitreuses [30, 31]. Parmi ces formes, les plus courantes sont le phosphore blanc ou jaune, il est extrêmement réactif et hautement toxique, il s'enflamme spontanément à 34°C en présence d'oxygène. Le phosphore rouge obtenu à partir du phosphore blanc par chauffage prolongé et le phosphore noir obtenu par chauffage très intense sous pression élevée, ces deux dernières formes ne sont pas toxiques. On remarque que dans chaque forme, l'annexion entre les atomes



de phosphore se fait par trois liaisons simples, qui se lient de manières différentes. Les formes rouge et blanche du phosphore sont considérées comme des éléments isolants et non métalliques, tandis que le phosphore noir possède une structure cristalline constituée de feuilles ondulées et se comporte comme étant un semi-métal [32].

Etant donné que la synthèse des composés mixtes ou hybrides à base de phosphate s'est faite sur la base de l'acide phosphoreux, l'acide phosphorique et l'acide pyrophosphorique, on expose en ce qui suit une description générale de ces trois oxacides.

## II.1. Acide phosphoreux

L'acide phosphoreux est un acide inorganique de formule générale  $H_3PO_3$ . C'est un solide cristallin clair jaunâtre très hygroscopique et très soluble dans l'eau et dans l'alcool. Cet oxacide fond à  $73^\circ C$  et se décompose à partir de  $200^\circ C$  en donnant la phosphine et l'acide phosphorique.

### 1. Dissociation de l'acide phosphoreux

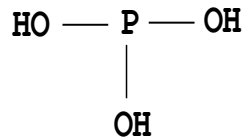
L'acide phosphoreux est un acide diprotique capable de céder ses deux protons. Ce caractère acide, en milieu aqueux à  $25^\circ C$ , favorise la formation de deux séries de sels : des sels acides contenant l'anion  $(H_2PO_3)^-$  et des sels neutres contenant l'anion  $(HPO_3)^{2-}$  avec les valeurs respectives de  $pK_{a1} = 1,3$  et  $pK_{a2} = 6,7$ . La formation des phosphites acides peut être obtenue soit par dosage d'une solution d'acide phosphoreux par une base jusqu'à  $pH = 4$ , soit en présence d'un indicateur coloré. Les phosphites neutres peuvent aussi être obtenus soit par neutralisation de l'acide en solution par une base jusqu'à  $pH = 8$ , soit en présence d'un indicateur coloré [33, 34].

### 2. Décomposition de l'acide phosphoreux

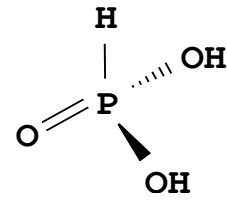
L'acide phosphoreux commence à se décomposer à une température de  $180^\circ C$ , ce qui conduit à la formation de l'acide phosphorique  $H_3PO_4$  et de la phosphine  $PH_3$ . L'augmentation de la température au-delà de  $220^\circ C$  produit la formation de l'acide phosphorique avec dégagement gazeux de  $H_2$ . En principe, la composition des gaz dégagés dépend essentiellement de la concentration de la solution utilisée [35].

### 3. Structure de l'acide phosphoreux

L'acide phosphoreux a été déterminé par Furberg *et al.* [36], sa structure et les sels correspondants ont considérablement attiré l'attention des chercheurs du fait que ce composé inorganique adopte deux formes tautomères :



Forme (1)



Forme (2)

La structure cristalline de l'acide phosphoreux adopte deux formes dont l'une contient trois atomes d'hydrogène liés à des atomes d'oxygène et ils sont tous acides, tandis que l'autre ne comporte que deux atomes d'hydrogène présentant un caractère acide. Beaucoup de travaux de recherches ont été menés pour pouvoir introduire la formule chimique exacte [37-42]. La localisation par diffraction des neutrons des atomes d'hydrogène dans les deux formes d'acide phosphoreux, a confirmé que l'atome d'hydrogène est directement lié à l'atome de phosphore. Ceci signifie que l'acide phosphoreux présente deux acidités décrite selon la forme (2), d'où sa formule chimique correcte est  $\text{HPO}(\text{OH})_2$  [37].

L'étude structurale par diffraction des rayons X sur monocristal, montre que cet oxacide cristallise dans un système orthorhombique de groupe d'espace  $\text{Pna}2_1$ . Les paramètres de la maille correspondants sont :  $a = 7,166(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 12,013(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 6,743(3) \text{ \AA}$ ,  $Z = 8$  [42]. La Figure I.2, représente le modèle de Loopstra de la molécule  $\text{HPO}(\text{OH})_2$ . Elle présente les distances  $\text{P-H}$ ,  $\text{P=O}$  et  $\text{P-OH}$  caractérisant l'acide inorganique, la maille cristallographique contient deux molécules indépendantes de  $\text{H}_3\text{PO}_3$ . L'arrangement atomique de la phase structurale peut être décrit par un réseau de liaisons hydrogène établi entre les couches de  $\text{HPO}(\text{OH})_2$  qui se maintiennent perpendiculairement le long du plan (ab) [36, 43].

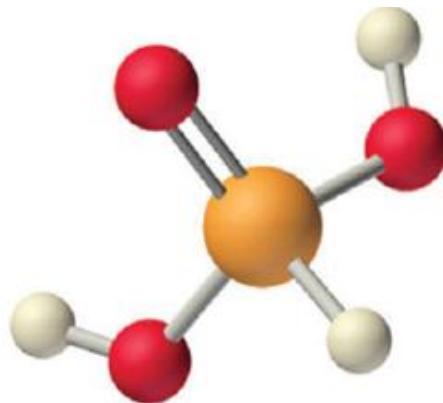


Figure I.2. Unité asymétrique de l'acide phosphoreux.

La géométrie de l'acide phosphoreux est caractérisée par une liaison  $\text{P-O}$  inférieure aux deux autres liaisons et un angle considérablement petit par rapport aux valeurs des autres angles. La courte distance correspond à la double liaison  $\text{P=O}$  avec une longueur de  $1,49 \text{ \AA}$ . Les deux

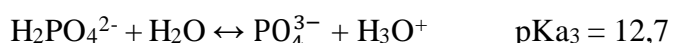
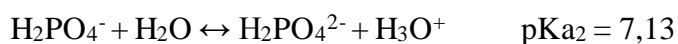
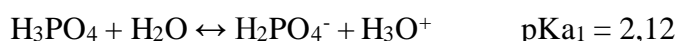
autres liaisons P—OH ont des valeurs proches de 1,54 Å. L'angle entre les deux liaisons P—OH est de l'ordre de 102°, par contre tous les angles qui incluent la liaison terminale (P=O) sont supérieurs aux angles caractéristiques d'un tétraèdre avec une valeur de 114° [36, 42]. La liaison P—H constitue la distance distinctive de l'acide phosphoreux, sa détermination structurale a été d'abord mise en évidence par diffraction des neutrons [37] avec une valeur comprise entre 1,386 Å et 1,391 Å, puis par diffraction des rayons X avec une valeur de 1,37 Å [39], montrant ainsi qu'il n'a pas une grande différence entre les valeurs des distances trouvées par les deux techniques.

## II.2. Acide phosphorique

L'acide orthophosphorique (o-phosphorique), ou simplement acide phosphorique est un oxacide minéral à base de phosphore de formule H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Il constitue une source de composés industriellement importants et une matière première de base pour la production des composés phosphatés. À température ambiante, il est à l'état solide cristallin avec une densité de 1,83, il fond à 42,35°C pour donner un liquide limpide, incolore, inodore, visqueux et sirupeux. Il se décompose à haute température sous forme des oxydes de phosphore.

### 1. Dissociation de l'acide phosphorique

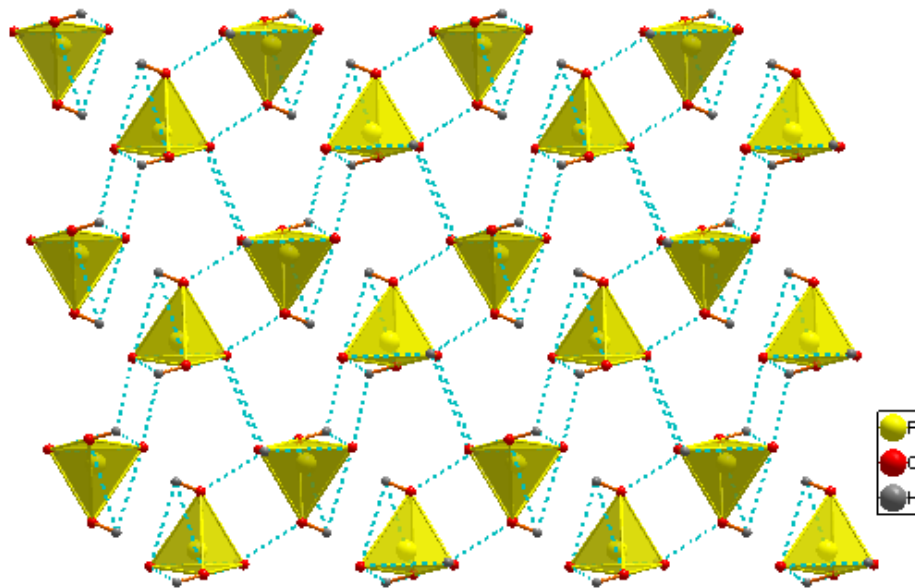
L'acide phosphorique est capable de céder trois protons pour former les bases dihydrogénophosphate, hydrogénophosphate et orthophosphate. Les réactions acido-basiques représentant les neutralisations successives des différentes acidités de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ainsi que les constantes de dissociation à 298,15 K [44] sont les suivantes :



### 2. Structure de l'acide phosphorique

L'étude de la structure cristalline de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> a été établie par J. P. Smith *et al.* [45] et Furberg [46], qui ont montré que l'oxacide existe sous une seule forme cristalline. Il cristallise dans un système monoclinique, de groupe d'espace P2<sub>1</sub>/c avec les paramètres de maille : a = 5,78 Å, b = 4,84 Å, c = 11,65 Å et β = 95,5°. L'empilement cristallin, dépeint dans la Figure I.3, peut être décrit par un réseau de liaisons hydrogène établi entre les entités de l'acide phosphorique qui forment une projection de couches parallèles au plan (ac). La structure cristalline de l'acide phosphorique est caractérisée par une courte liaison qui correspond à la double liaison P=O mesurant 1,52 Å. Les trois autres liaisons du groupement hydroxyle, étant plus longues, sont de l'ordre de 1,57 Å. Les ponts d'hydrogène qui forment le réseau tridimensionnel sont constitués

de deux types : l'une considérée comme forte, reliant l'oxygène terminal à l'oxygène hydroxyle avec une valeur de 2,53 Å et l'autre étant faible reliant les deux oxygènes du groupement hydroxyle mesurant 2,84 Å [45].



**Figure I.3.** *Vue en perspective des liaisons hydrogène l'acide orthophosphorique le long de la direction [010] montrant la formation du réseau des liaisons hydrogène.*

### 3. Comportement thermique des phosphates

La structure des phosphates varie en fonction de la température, le taux d'hydratation ainsi que la nature des contre ions ou ligands. Généralement, à haute température les phosphates acides ont tendance à former de nouveaux phosphates condensés en raison de leur groupement hydroxyle susceptible de former de nouveaux ponts P—O—P par une réaction de polymérisation entre les groupements voisins. Ceci engendre soit la formation des pyrophosphates, qui renferment une acidité plus forte que les phosphates et qui peuvent être cyclique sinon à courte, ou à longue chaîne, soit la formation des métaphosphates. La structure polymérique résultante consiste en des tétraèdres PO<sub>4</sub> reliés par un sommet dont les terminaisons sont des P—OH [47, 48].

#### II.3. Acide pyrophosphorique

L'acide pyrophosphorique (Figure I.4), appelé également acide diphosphorique, est un tétraacide de formule générale H<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Il correspond à l'anhydride de l'acide phosphorique H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> et se présente sous forme d'un solide incolore, inodore et hygroscopique. C'est un oxyacide moyennement fort, ceci est confirmé par les données thermochimiques des chaleurs de

neutralisation par la soude. Les sels correspondants, appelés pyrophosphates, sont aux formes de  $M_4P_2O_7$  et  $M_2H_2P_2O_7$  avec M étant un cation monovalent [49, 50].

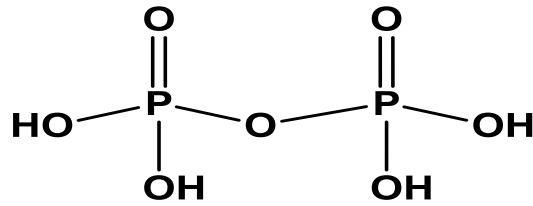


Figure I.4. L'acide pyrophosphorique.

### 1. Dissociation de l'acide pyrophosphorique

L'acide diphosphorique est un acide capable de céder quatre protons pour former les sels de pyrophosphates. Selon les travaux menés sur les dissociations successives des protons, les valeurs des  $pK_a$  dépendent de la position des groupements OH. En effet, Les atomes P terminaux portent un proton acide fort et un proton acide faible, alors que chaque atome P du corps de la chaîne porte un seul groupement acide fort. Les ponts P—O—P réticulant sont hydrolysés par l'eau beaucoup plus vite que d'autres unités semblables. On note qu'en solution aqueuse, le groupement de pyrophosphate  $(P_2O_7)^{4-}$  s'hydrolyse lentement en  $(PO_4)^{3-}$ .

Les constantes de dissociation portées par Abbott et Gray sont [51] :

$$pK_{a1} = 0.85, pK_{a2} = 1.49, pK_{a3} = 5.77 \text{ et } pK_{a4} = 8.22$$

### 2. Arrangement atomique des pyrophosphates

L'empilement atomique des groupements diphosphate est décrit par des liaisons fortes qui correspondent aux distances O—O établies entre les tétraèdres  $(PO_4)$ . Ceci engendre un arrangement structural qui peut avoir diverses géométries : soit des chaînes, des plans ou des réseaux tridimensionnels. Une grande marge de ce système se caractérise par des structures ouvertes, qui présentent des propriétés physiques prometteuses. La géométrie des anions correspondants  $(P_2O_7)^{4-}$ ,  $(H_3P_2O_7)^{3-}$ ,  $(H_2P_2O_7)^{2-}$  et  $(HP_2O_7)^{-}$  dépend pratiquement de la nature des cations, d'où l'existence de plusieurs formes et configurations. En principe, on est au nombre de neuf types de symétrie qui diffèrent par la valeur de l'angle dièdre POP et les conformations des deux groupements  $(PO_4)$ , qui peuvent avoir une configuration éclipsée, décalée ou gauche.

## II.4. Classification des phosphates

Les oxacides du phosphore, acides phosphoriques condensés (acides poly-phosphoriques et poly-métaphosphoriques) et leurs sels constituent des produits industriels d'une très grande

importance dans des domaines variés. Ces produits sont des mélanges complexes d'espèces qui peuvent être très nombreuses en raison des multiples possibilités structurales qu'offre la condensation par déshydratation progressive de l'acide phosphorique.

Généralement, les phosphates sont des sels anioniques construits à base de tétraèdres  $\text{PO}_4$  ou suite à une condensation de plusieurs groupements  $\text{PO}_4$  partageant un, deux ou trois atomes d'oxygène. D'où la possibilité de former un nombre très important de géométries et configurations pour condenser les anions phosphoriques. Cependant, il existe quelques exceptions, plusieurs composés dans lesquels un seul ou plusieurs atomes d'oxygène de l'entité  $\text{PO}_4$  sont substitués par d'autres atomes (F, H, S) engendrant ainsi la formation des fluorophosphates, des hydrogénophosphates ou des thiophosphates. Comme dans toutes les catégories de composés dans lesquels l'entité anionique peut se condenser, la classification des phosphates doit être appuyée sur la connaissance des différentes géométries des anions [52, 53]. Les phosphates sont actuellement classés en quatre familles :

- Les monophosphates.
- Les phosphates condensés.
- Les adduits.
- Les hétéropolyphosphates.

### 1- Les monophosphates

Les sels dérivés de l'acide  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , nommés aussi phosphates linéaires, sont caractérisés par une partie anionique très simple : un groupement  $(\text{PO}_4)^{3-}$  isolé. Ces groupements se composent d'un atome de phosphore central lié à quatre atomes d'oxygène localisés aux sommets d'un tétraèdre quasi régulier. Ces phosphates sont encore connus sous l'ancien nom d'orthophosphate. Parmi les différentes classes de phosphates, les monophosphates sont les plus abondants non seulement parce qu'ils étaient les premiers étudiés, mais aussi parce qu'ils sont considérés comme étant les phosphates les plus stables qui existent dans la nature.

### 2- Les phosphates condensés

Cette famille est définie comme des sels constitués d'anions phosphatés condensés dont chaque anion contient un ou plusieurs types de liaisons  $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ . elle renferme trois types de phosphates :

**Les polyphosphates** : ce sont des enchaînements linéaires formés de tétraèdres  $\text{PO}_4$ . Ils présentent la formule suivante :  $[\text{P}_n\text{O}_{3n+1}]^{(n+2)-}$ . La nomenclature dépend de la valeur de n. Pour n entre 2 et 5 on parle d'oligophosphates :

n = 2 :  $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$  il s'agit du pyrophosphate ou diphosphate.

$n = 3$  :  $[\text{P}_3\text{O}_{10}]^{5-}$  il s'agit du triphosphate.

$n = 4$  :  $[\text{P}_4\text{O}_{13}]^{6-}$  il s'agit du tétraphosphate.

$n = 5$  :  $[\text{P}_5\text{O}_{16}]^{7-}$  il s'agit de pentaphosphate.

Si  $n$  tend vers l'infini, on parle de polyphosphates à longues chaînes ou métaphosphates dont l'enchaînement a souvent une allure hélicoïdale. Ils peuvent être décrits plus simplement par la formulation anionique  $(\text{PO}_3)_n^{n-}$ . On trouve à ce propos souvent dans la littérature des formules anioniques de type  $(\text{PO}_3)_3^{3-}$  (tripolyphosphates) ou  $(\text{PO}_3)_4^{4-}$  (tétrapolyphosphates).

**Les cyclophosphates** : ce type de phosphates condensés correspond à l'association cyclique d'anions phosphatés partageant essentiellement des sommets : leur formule anionique est la suivante :  $[\text{P}_n\text{O}_{3n}]^{n-}$ . On trouve dans la littérature ces exemples d'anions de type cyclo-triphosphate, cyclo-tétraphosphate et cyclo-hexaphosphate.

**Les ultraphosphates** : ce sont des phosphates très riches en  $\text{P}_2\text{O}_5$  dont les tétraèdres peuvent partager 3 sommets avec les autres voisins. Ils ont la formule anionique suivante :

$[\text{P}_{2m+n}\text{O}_{5m+3n}]^{n-}$  avec une structuration en couches des phosphates.

### 3- Les adduits

Ce sont des composés contenant des anions phosphatés et d'autres non phosphatés rassemblés sous forme d'unités indépendantes.

### 4- Les hétéropolyphosphates

Ce sont des associations d'anions phosphatés condensés formant des enchaînements (finis ou infinis) pour lesquels les tétraèdres partagent soit des sommets soit des arêtes.

Ces différents types de phosphates conduisent à une très grande variété de structures cristallographiques ce qui est dû à la grande richesse de formulations et combinaisons chimiques possibles.

## II.5. Propriétés et applications des matériaux phosphatés

Les matériaux solides ont connu un considérable essor grâce à leurs propriétés physico-chimiques intrinsèques et leurs potentielles applications dans multiples domaines. Le marché industriel le plus important en termes de tonnage reste les engrais et les ciments. Cependant, le développement de la recherche fondamentale sur cette branche de chimie a permis la valorisation des phosphates comme matériaux de haute technologie, compte tenu des nombreuses applications découlant de leurs propriétés physico-chimiques.

Les domaines d'application dépendent généralement du système élaboré. Les composés de phosphites inorganiques s'appliquent en agriculture biologique, en corrosion, en catalyse et en électrochimie. En Parallèle, les composés à base de phosphates s'opposent dans des domaines

d'activité très variés comme l'optique (luminophores, lasers, doubleurs de fréquence), l'électrochimie, la catalyse hétérogène, les matériaux de stockage des éléments radioactifs ou lourds et les retardateurs de flamme.

### **II.5.1. Applications des phosphites**

Les phosphites inorganiques sont principalement appliqués en agriculture comme des antifongiques (fongicides) contre les agents pathogènes de l'ordre des Oomycètes en limitant leur croissance. Ils sont utilisés également comme matière première dans la fabrication d'insecticides, comme agents ignifuges et même comme des biostimulants [54]. On parvient aussi à les utiliser comme engrais à dispersion lente. On cite ci-après, quelques exemples de leurs applications liés bien évidemment à certaines de leurs propriétés.

#### **L'agriculture biologique**

Les phosphites sont reconnus comme étant d'excellents fongicides pour lutter contre nombreuses maladies des plantes causées par les oomycètes et les champignons, en particulier *Phytophthora sp* [55-60]. Ils ont un pouvoir de contrôler la propagation et le processus d'infection de phytopathogènes qui ruinent les herbes et les plantes. Depuis le début des années 1990, Lovatt a découvert que la déficience en phosphore (P) entraînait des modifications du métabolisme de l'azote et que l'application foliaire de phosphite de potassium sur des agrumes déficients en P avait rétabli la réponse biologique de ces plantes et rétabli en conséquence leur croissance [61]. Il a aussi suggéré que l'application des phosphites d'ammonium, de potassium, de sodium et d'aluminium au sol ou sur les feuilles peut remplacer l'acide phosphorique comme étant la seule source de phosphore dans le fruit d'avocatier [62]. Une série de brevets américains décrivent des formulations contenant des phosphites qui conviennent comme engrais P pour les plantes [63-65]. Ceci a conduit à la commercialisation des phosphites de potassium et de monopotassium en tant que fertilisants [66].

#### **Les propriétés électrochimiques**

Les polyanions de métaux de transition acquièrent actuellement un intérêt particulier en tant que matériaux anodiques ou cathodiques pour les batteries de Li et Na. Ceci est principalement dû à leur structure ouverte en trois dimensions qui présente une stabilité thermique conduisant à une très bonne cyclabilité. Les différentes possibilités de mise en œuvre des polyanions et la grande variété d'arrangements favorisent l'augmentation du potentiel redox du couple du métal de transition lié au polyanion.

La liaison covalente à l'intérieur du polyanion est considérée comme forte et induit par suite la polarisation de la liaison métal-oxygène par effet inductif [67-69], ceci abaisse l'énergie



d'oxydoréduction du couple du métal de transition lié au polyanion [70]. Généralement, Plus X (P, S, Si, B) est électronégatif, plus la liaison X-O est forte et plus le potentiel du métal de transition sera élevé. À cet égard, différents polyanions, notamment  $(\text{PO}_4)^{3-}$ ,  $(\text{SO}_4)^{2-}$ ,  $(\text{SiO}_4)^{4-}$  ont été examinés soit individuellement, soit en combinaison. Cependant, les travaux dédiés aux études électrochimiques des phosphites restent moins explorés malgré la vaste occurrence des phosphites inorganiques.

Le phosphite de lithium à valence mixte  $\text{Li}_{1.43}[\text{Fe}^{\text{II}}_{4.43}\text{Fe}^{\text{III}}_{0.57}(\text{HPO}_3)_6] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ , élaboré par voie hydrothermale, constitue le premier phosphite étudié comme matériau de cathode pour les batteries rechargeables Li-ion. T. Rojo *et al.*, ont montré que ce phosphite mixte présente un comportement redox réversible dû à la valence mixte du  $\text{Fe}^{\text{(II,III)}}$ . Le matériau présente une faible activité électrochimique traduite par une faible capacité spécifique qui mesure 12 mAh/g [71]. A. Choudhury a synthétisé par voie solide un phosphite mixte à base de  $\text{Fe}^{\text{(III)}}$ . L'étude électrochimique établie sur le matériau  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{HPO}_3)_3\text{Cl}$  montre qu'il est électrochimiquement actif par rapport à l'intercalation de l'ion lithium ( $\text{Li}^+$ ) avec une capacité spécifique de 70 mAh/g et une tension de décharge moyenne supérieure à 3 V. Cette dernière se justifie par les effets inductifs des groupements phosphites et chlorure liés au centre métallique de l'élément Fe [72-74].

Le groupe de Choudhury, continue l'exploration des propriétés des phosphites par réaction directe des précurseurs à basse température et sans solvant d'un nouveau phosphite lithié  $\text{LiFe}(\text{HPO}_3)_2$ . La structure présente un comportement électrochimique actif par rapport à l'intercalation des ions  $\text{Li}^+$ . Les résultats de la voltamétrie cyclique et de la charge/décharge galvanostatique ont donné un potentiel de décharge moyen de 2,8 V et une capacité pratique de 70 mAh/g. Ces propriétés que renferme ce système, qualifient le composé de phosphite mixte en tant qu'électrode positive pour les batteries Li-ion [75].

Les résultats électrochimiques obtenus pour les différents types de phosphite ont suscité l'attention du groupe de P. Lightfoot, qui a élaboré par voie sèche à basse température ( $140^\circ\text{C}$ ) un fluorophosphite de sodium  $\text{NaFe}_3(\text{HPO}_3)_2((\text{H,F})\text{PO}_2\text{OH})_6$ . La structure s'est montrée active pour une insertion réversible des ions  $\text{Na}^+$  avec une tension de décharge moyenne qui mesure 2,5 V et une capacité expérimentale aux environs de 90 mAh/g [76].

Des réseaux d'oxalatophosphite de vanadium, de formule générale  $\text{A}_2[(\text{VO})_2(\text{HPO}_3)_2(\text{C}_2\text{O}_4)]$  avec A : Li, Na et K synthétisés par voie hydrothermale, enferment un comportement électrochimique important. Notons que l'oxalatophosphite à base de Li est considéré comme étant le système qui révèle les propriétés électrochimiques les plus attrayants. La structure est décrite en termes de couches pouvant accueillir les ions  $\text{Li}^+$  dans l'espace intercouches. L'étude

électrochimique établie par voltamétrie cyclique révèle une intercalation en Li hautement réversible à 3,8 V avec une capacité spécifique de 135 mAh/g considérée comme grande vis-à-vis du composé d'oxalate de phosphate en raison de son poids moléculaire [77].

Le phosphite neutre à base de titane  $Ti_2(HPO_3)_3$ , élaboré dans des conditions hydrothermales, a été testé en tant que matériau anodique pour les batteries Lithium-ion. Les mesures de charge/décharge galvanostatique ont montré que la phase neutre présente un comportement électrochimique ayant un très faible potentiel par rapport à l'insertion réversible de l'ion ( $Li^+$ ). Le matériau testé possède aussi une faible durée de vie lors des cycles avec une perte énorme de sa capacité spécifique [78].

Dans une tentative d'augmenter la capacité des matériaux prometteurs pour les batteries-ions. Le groupe de A. Choudhury ont remplacé le métal de Fe par celui du V dans les structures de  $LiFe(HPO_3)_2$ , car les différents degrés d'oxydation du vanadium  $V^{+2}$ ,  $V^{+3}$  et  $V^{+4}$  sont facilement atteints. Le phosphite neutre de vanadium  $LiV(HPO_3)_2$ , synthétisé par la méthode hydrothermale, constitue le système iso-structural du phosphite de Fer  $LiFe(HPO_3)_2$ . L'étude du comportement électrochimique de ce matériau, montre que le système mixte présente des propriétés électrochimiques prometteuses avec une tension moyenne de 4,0 V pour l'insertion  $Li^+/Li$  et de 3,8 V pour  $Na^+/Na$  dans les batteries Li et Na-ions. Le cycle de charge/décharge galvanostatique indique que le phosphite testé varie entre les deux formes  $V(HPO_3)_2$  et  $Li_2V(HPO_3)_2$  [79].

### **L'inhibition de la corrosion**

La corrosion affecte de nombreuses structures, particulièrement les matériaux métalliques, elle est définie comme étant un phénomène suivant lequel les métaux et les alliages ont tendance, sous l'action de réactifs chimiques ou d'agents atmosphériques, à retourner vers leur état original d'oxyde, de sulfure, de carbonates ou de tout autre composé plus stable dans le milieu ambiant. La nature, la structure du matériau, la température et le régime hydraulique auquel est soumis le matériau sont considérés comme les principaux facteurs induisant les phénomènes de corrosion [80-83].

Les solutions acides constituent les milieux aqueux largement utilisées dans les domaines industriels de décapage ou de nettoyage à l'acide, dans la stimulation des puits de pétrole et dans l'élimination de dépôts localisés. En raison de l'agressivité de ces solutions acides, l'utilisation des inhibiteurs constitue un moyen original pour lutter contre la corrosion. Ils sont considérés comme efficaces pour la protection de l'acier contre la corrosion en milieu acide.

En principe, le choix de l'inhibiteur approprié dépend du type de l'acide, de sa concentration, de la température, de la présence de substances organiques ou inorganiques dissoutes et surtout

du type de matériaux métalliques exposés à l'action de la solution acide. Les inhibiteurs de corrosion peuvent interférer avec la réaction anodique ou cathodique ce qui engendre la formation d'une barrière protectrice sur la surface du métal contre les agents corrosifs [84-86]. De nombreux phosphites inorganiques ont été étudiés en tant qu'inhibiteurs de corrosion dans différents milieux [87-93]. L'utilisation d'inhibiteurs inorganiques comme une alternative aux composés organiques repose sur la possibilité de dégradation des composés organiques avec le temps et la température. Le mécanisme d'inhibition peut être justifié par la forte capacité d'adsorption des inhibiteurs sélectionnés sur la surface de l'acier qui forment une couche protectrice isolant ainsi la surface de l'environnement agressif.

Le phosphite mixte de cobalt,  $\text{NaCo}(\text{H}_2\text{PO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , a été testé en tant qu'inhibiteur de corrosion de l'aluminium dans les solutions de refroidissement des moteurs. L'effet de l'inhibition a été étudié à l'aide des méthodes électrochimique et gravimétrique. Les courbes de polarisation indiquent que le phosphite inorganique est un inhibiteur mixte, réduisant à la fois les courants de corrosion anodique et cathodique. Les résultats montrent que l'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration en  $\text{NaCo}(\text{H}_2\text{PO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et diminue avec l'augmentation de la température. L'inhibiteur inorganique agit par adsorption sur la surface métallique, cette adsorption suit l'isotherme de Langmuir. La valeur calculée de l'énergie libre standard d'adsorption  $\Delta G_{ads}^\circ$  indique que le phosphite est complètement adsorbé sur la surface métallique [87].

L'action inhibitrice du phosphite mixte  $\text{NaMg}(\text{H}_2\text{PO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  sur la corrosion de l'acier C38 dans des solutions de HCl (1M), a été évaluée par les mesures gravimétriques et l'analyse des courbes de polarisation. L'étude gravimétrique montre que la vitesse de corrosion diminue tandis que l'efficacité de la protection croît avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur, aboutissant à une valeur maximale de 94,3% dès qu'on atteint une concentration de  $10^{-3}$  M en inhibiteur pendant un temps d'immersion de 6h. Les courbes de polarisation montrent que l'addition de l'inhibiteur entraîne une diminution des densités du courant cathodiques et anodiques avec préférence de déplacement du potentiel de corrosion vers le courant cathodique. L'adsorption de l'inhibiteur inorganique sur la surface d'acier suit l'isotherme de Langmuir, tandis que la valeur  $\Delta G_{ads}^\circ$  calculée indique que l'action d'inhibition est due à une adsorption physique [88].

Le phosphite simple de formule  $\text{M}(\text{HPO}_3)$  avec ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}$  et  $\text{Cu}$ ) a été étudié en tant qu'inhibiteur de corrosion de l'acier de carbone présent dans l'eau saline. En effet, dans l'industrie pétrolière, l'eau produite en solution saline est associée à l'huile de pétrole dans les puits de pétrole et les canalisations [89]. Cette eau produite est une solution saline qui contient

un taux très élevé des ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  pour être utilisés comme eau potable. La corrosion des canalisations (acier) en présence d'eau salée produite constitue un problème dans l'industrie pétrolière [90], d'où la nécessité d'ajouter des inhibiteurs pour réduire la corrosion du métal exposé à cet environnement. L'effet inhibiteur des phosphites simples sur la corrosion de l'acier au carbone dans l'eau salée a été évalué par la spectroscopie d'impédance électrochimique et les méthodes de perte de poids. L'efficacité de la protection augmente dans les composés inorganiques selon l'ordre :  $\text{Cu}(\text{HPO}_3) > \text{Co}(\text{HPO}_3) > \text{Mn}(\text{HPO}_3)$ . L'adsorption à la surface de l'acier au carbone suit l'isotherme du modèle de Langmuir. L'augmentation de la concentration des inhibiteurs et de la température fait diminuer le taux de corrosion de l'acier au carbone dans l'eau salée. La valeur de  $\Delta G_{ads}^\circ$  calculée, indique que le phosphite inorganique présente une adsorption physique [91].

Le phosphite mixte  $\text{NaNi}(\text{H}_2\text{PO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  a été étudié, en tant qu'inhibiteur de corrosion de l'acier X70 dans l'eau salée produite, à l'aide de la polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Les courbes de polarisation indiquent que l'addition du composé mixte entraîne une diminution des densités du courant cathodiques et anodiques sans déplacement du potentiel de corrosion, montrant ainsi le caractère mixte que présente l'inhibiteur utilisé. L'efficacité de l'inhibition s'est avérée augmenter avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur et diminuer avec l'augmentation de la température, elle atteint une valeur maximale de 83,2% pour une concentration de 100 ppm en inhibiteur et à une température de 303 K. Les résultats ont révélé que ce phosphite exerce un effet protecteur contre la corrosion de l'acier X70. L'adsorption de  $\text{NaNi}(\text{H}_2\text{PO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  à la surface métallique de l'acier X70 obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir [92].

Le phosphite mixte de magnésium  $(\text{NH}_4)_2[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$  a été testé sur la corrosion de l'acier au carbone revêtu d'époxy et immergé dans une solution à 3,5% de NaCl, par la spectroscopie d'impédance électrochimique. Les résultats électrochimiques montrent que l'incorporation du phosphite inorganique, inhibiteur de la corrosion, augmente la résistance du revêtement époxy et la résistance à la polarisation tout en réduisant la capacité de revêtement et la capacité de la double couche. Comparé à l'époxyde pur, les revêtements époxy contenant les particules du phosphite mixte présentent des propriétés mécaniques et anti-corrosives importantes. L'absorption d'eau par revêtement époxy diminue en augmentant la concentration du phosphite, la plus faible valeur a été obtenue pour une concentration de 1,0% en inhibiteur. Par conséquent, la génération de revêtements époxy à base du phosphite de magnésium fournit un matériau de revêtement potentiel pour protéger l'acier au carbone contre la corrosion dans une solution à 3,5% en poids de NaCl [93].

## II.5.2. Application des phosphates

Les structures à base de monophosphate et de phosphate condensé, sont caractérisées par des architectures ayant des formulations variées qui présentent une grande versatilité de propriétés permettant d'envisager leur utilisation dans une multitude d'applications comme : l'optique, la catalyse hétérogène, la conductivité ionique-protonique, le magnétisme, le stockage des éléments radioactifs ou lourds, les retardateurs de flamme, l'électrochimie et l'industrie agroalimentaire.

### La catalyse

La catalyse est un processus qui vise à modifier la cinétique chimique en abaissant la barrière énergétique à franchir. Elle permet d'augmenter la vitesse à laquelle se produit une réaction chimique ou, parfois, de privilégier une réaction plutôt qu'une autre. On distingue trois types de catalyse : homogène, hétérogène et enzymatique.

Les travaux portés par Moffatt mentionnent que les phosphates sont généralement appliqués dans la déshydratation/déshydrogénation des alcools, les réactions d'hydrolyse, les réactions d'oxydation et d'aromatisation, l'isomérisation et l'alkylation. Les phosphates d'aluminium et de bore sont les principaux composés étudiés en tant que catalyseurs [94].

Les phosphates de métaux de transition ont été largement explorés pour leurs propriétés redox uniques en catalyse hétérogène. A cet égard, l'aspect catalytique des phosphates de fer et de vanadium est considéré comme étant le plus prometteur.

Le solide, VSB-1 ou  $\text{Ni}_{18}(\text{HPO}_4)_{14}(\text{OH})_3\text{F}_9, (\text{H}_3\text{O}^+, \text{NH}_4^+ \cdot 12\text{H}_2\text{O})$ , à charpente ouverte présente une structure en tunnels limitées par 24 polyèdres. Il s'agit du premier solide poreux à base de nickel (II). Ce matériau a été obtenu par synthèse hydrothermale à 453 K pendant six jours à pression autogène à partir de chlorure de nickel, d'acide phosphorique, de fluorure d'ammonium et d'eau. Le comportement thermique du solide poreux de VSB-1, montre que les molécules d'eau et les ions ammonium quittent le réseau cristallin à 623 K sans perte de cristallinité de la structure initiale qui est conservée jusqu'à 823 K. La phase qui subsiste à haute température est  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ . La phase poreuse possède une surface spécifique de  $82\text{m}^2/\text{g}$ . Les isothermes d'absorption illustrent un comportement de type I. le système inorganique de VSB-1, présente aussi des propriétés d'échange ionique. Les ions ammonium sont déplacés quantitativement par  $\text{Li}^+$  et  $\text{Na}^+$  [95].

Le phosphate de vanadium, de formule générale  $\text{VOHPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ , a été évalué comme catalyseur hétérogène pour l'oxydation catalytique d'un alcane. Le résultat de son activité catalytique a permis sa commercialisation, en 1966, pour l'oxydation du butane en anhydride maléique. Le traitement thermique du phosphate de vanadium conduit à la formation des

pyrophosphates de vanadium,  $(VO)_2P_2O_7$ , qui a été ensuite utilisé pour l'oxydation sélective du n-butane en anhydride maléique. Ce type d'application a conféré aux phosphates de vanadium la possibilité d'être utilisés comme catalyseurs d'oxydation en phase liquide à basse température, alors que les matériaux à base de phosphate de vanadyle ont été utilisés comme catalyseur acide dans la déshydratation de solutions aqueuses de fructose pour donner du 5-hydroxyméthyl-2-furaldéhyde (HMF) [96]. De nouveaux systèmes catalytiques ont été également obtenus par substitution du groupement  $VO^{3+}$  par des métaux trivalents ( $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ) offrant ainsi le meilleur système catalytique en termes d'activité et de sélectivité. Parmi les phases substituées, l'activité catalytique du système Fe—V—O—P a conduit au convertissement des solutions de fructose très concentrées [97].

Le phosphate de fer,  $Fe(PO_4)$ , a été largement testé en tant que catalyseur hétérogène dans un certain nombre de réactions d'oxydation sélective : ammoxidation de la 2-méthylpyrazine en cyanopyrazine [98], déshydrogénation oxydative de l'acide isobutyrique [99], oxydation partielle du méthane en formaldéhyde [100]. Les travaux réalisés par Pillai et Sahle-Demessie [101] ont révélé que le phosphate inorganique (FeP), avec une porosité qualifiée de méso, présente une haute et recyclable activité catalytique pour la synthèse sélective de nopol à travers la condensation de Prins du  $\beta$ -pinène et du paraformaldéhyde dans l'acétonitrile. Après cinq cycles, aucune baisse apparente d'activité n'a été observée, avec une sélectivité de 100% pour le nopol. L'étude catalytique réalisée sur le phosphate de fer, élaboré par synthèse solvothermale, montre que le matériau avec une surface spécifique de l'ordre de  $232 \text{ m}^2/\text{g}$ , présente une activité catalytique efficace pour l'hydroxylation directe du benzène avec du peroxyde d'hydrogène [102].

Une famille de matériaux à base du phosphate de titanium a été préparée par la méthode sol-gel et par précipitation en présence d'un surfactant dirigeant une structure. L'analyse par microscopie à balayage électronique indique que la surface de ce système renferme des sites acides actifs qui confèrent à la structure inorganique la possibilité d'application dans différents domaines en tant que photocatalyseurs et comme agents adsorbants des métaux lourds et des éléments radioactifs [103-108]. Jones *et al* ont élaboré, par précipitation du propoxyde de titane et de l'acide phosphorique en présence du triméthylammonium, le phosphate de titanium. L'étude de ses propriétés catalytiques, montre que le matériau possède une grande surface spécifique évaluée de  $740 \text{ m}^2/\text{g}$  et une densité de surface des sites acides extrêmement élevée mesurant  $900 \text{ mmol/g}$  d'ammoniac adsorbé à partir de la phase gazeuse à  $353 \text{ K}$ . Cette adsorption est due principalement aux liaisons P—OH que renferme le groupement de

l'hydrogénophosphate ( $\text{HPO}_4$ )<sup>2-</sup> et qui assure la capacité d'échange anionique dans le réseau inorganique [105].

Selon les travaux de Sanz *et al.*, la synthèse des phosphates de nickel qualifiée de mésoporeux s'est avérée beaucoup plus difficile à synthétiser par rapport à celles établies pour les phosphates de fer et de vanadium. Ceci revient à la différence des longueurs des liaisons des polyèdre  $\text{NiO}_6$  et  $\text{PO}_4$ , aussi à la susceptibilité des sources de nickel à former des précipités dans le mélange réactionnel [109, 110]. Cependant, Kandori *et al.* [111] ont réussi la synthèse, par voie hydrothermal en présence du tensioactif de dodécylsulfate de sodium (SDS), des nanoparticules uniformes avec mésoporosité élevée et une surface spécifique de  $130 \text{ m}^2/\text{g}$ . Par suite, deux types de phosphate de nickel, notés comme NiPO-1 et NiPO-2, ont été élaborés par la méthode sol-gel en présence de différentes bases : le Bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB), l'ammoniaque et l'hydroxyde de tétraméthylammonium (TMAOH). Ces agents dirigeant la structure ont été utilisés pour contrôler le pH de la solution et faciliter l'assemblage des tensioactifs et des espèces inorganiques. Les deux matériaux possèdent une surface spécifique relativement élevée ( $205 \sim 292 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Le résultat d'efficacité catalytique de NiPO-1 et NiPO-2, testé dans la réaction d'époxydation du cyclododécène en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , a conduit à une activité élevée supérieure à 50% et une sélectivité élevée de l'ordre de 95,6% et 99,0% pour l'époxyde [112]. Contrairement aux phosphates de nickel NiPO-1 et NiPO-2, la synthèse de phosphate de nickel NiPO-3, a été réalisé par voie hydrothermale en présence de l'urée ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ ) à une température de 373K pendant 24 h. L'analyse par microscopie à transmission électronique, a montré que le phosphate de nickel NiPO-3 présente des nanotubes, relativement plus longs que NiPO-1 et NiPO-2, qui atteint 400 à 600 nm. L'isotherme d'adsorption de  $\text{N}_2$  révèle que NiPO-3 possède une surface spécifique BET élevée  $345,8 \text{ m}^2/\text{g}$  et un volume de pores de l'ordre de  $0,46 \text{ cm}^3/\text{g}$ . L'activité catalytique de NiPO-3, a été évaluée dans la réaction de l'époxydation de cyclohexène en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$  sous une atmosphère de  $\text{N}_2$  [113]. Le test de performance catalytique de NiPO-3 a présenté une conversion de cyclohexène de 10,47%. La sélectivité en oxyde de cyclohexène mesure 28,00%, tandis que celle en 1,2-cyclohexanediol atteint une valeur élevée de 61,33%. La sélectivité totale en oxyde de cyclohexène et en 1,2-cyclohexanediol, mesurant 85%, dépasse celle obtenue avec NiPO-1 (71,54%) et NiPO-2 (73,17%) [112-114]. Cette sélectivité élevée en époxydation de NiPO-3 peut être justifiée par les unités de nanotubes longs présents dans la structure, ainsi que par la grande surface BET et le grand volume des pores élevés [114].

L'empilement cristallin du pyrophosphate de titane  $\text{TiP}_2\text{O}_7$  est caractérisé par la présence de tunnels en zigzag délimitées par des fenêtres pentagonales. Cet arrangement, décrit comme un

réseau de partage des sommets  $TiO_6$  d'octaèdres avec le double tétraèdre  $P_2O_7$  de l'unité, offre de nombreux sites d'échange d'ions et des voies de transport [115]. Marcus *et al* ont étudié l'activité et la sélectivité des catalyseurs de pyrophosphate de titane synthétisé par : précipitation, concentration et sol-gel. Le matériau ainsi préparé possède des sites actifs et sélectifs pour la déshydrogénation oxydante du n-butane en butène et butadiène. Le résultat de l'activité des différents catalyseurs synthétisés, indique que la déshydrogénation oxydative du n-butane dépend principalement de leurs propriétés redox, alors que la sélectivité est pourtant influencée par leurs propriétés acides [115].

### **Les phosphates comme des luminophores**

Les luminophores sont des composés minéraux solides qui ont la particularité d'émettre un rayonnement visible lorsqu'ils sont soumis à une excitation par des sources qui peuvent être de natures diverses : bombardement d'électrons ou rayonnement UV. Leurs applications essentielles se situent dans les systèmes de visualisation (écrans électroluminescents, panneaux à plasma), l'éclairage domestique (lampes fluorescentes, diodes électroluminescentes, LED). Ces matériaux doivent présenter un certain nombre de propriétés structurales, physico-chimiques et optiques, qui devront être adaptées aux applications souhaitées en éclairage et visualisation.

Les matrices phosphatées à base des ions de terres rares, sont principalement employées dans les écrans de visualisation, la radiologie, les lampes fluorescentes, sous forme de poudre ou de couches minces. Les propriétés que renferment ces composés phosphatés, sont principalement dues à leurs stabilités chimiques et thermiques ainsi à leur riche formulation et leur grande variété structurale associée. Ils doivent donc combiner les propriétés d'absorption élevées à 254 nm et une probabilité élevée d'émission dans le domaine de longueur d'onde visé [116-118].

Parmi ces composés inorganiques, on trouve les polyphosphates condensés de formule générale  $M Ln(PO_3)_4$  contenant des cations monovalent avec ( $M = Li, Na, K...$ ) et des lanthanides ( $Ln = Eu, La, Ce, Nd, ...$ ) qui présentent des propriétés optiques intéressantes. Particulièrement, depuis la découverte de l'effet laser dans les matériaux  $NdP_5O_{14}$  [119, 120] et  $LiNd(PO_3)_4$  [121], les travaux de recherche sur les éléments de terres rares et les phosphates condensés de ces cations, se sont intensifiés sur le plan fondamental et spectroscopique [122, 123] afin de promouvoir leurs champs d'applications [124, 125].

### **Les phosphates comme matériaux d'électrodes**

Les matériaux phosphatés sont caractérisés par l'association des groupements  $(PO_4)$  et des polyèdres de coordination au sein d'une même charpente, ceci engendre la formation des structures extrêmement ouvertes et variées qui offrent des propriétés physiques très diverses.



Cette classe de matériaux est caractérisée par des réseaux anioniques de groupements  $(\text{PO}_4)^{3-}$  dont la charge est compensée par des cations qui se logent à l'intérieur des canaux. Ces cations peuvent être échangés avec l'extérieur, ce qui leur confère des propriétés de conduction remarquables.

En parallèle, le développement des équipements électroniques a suscité une très forte demande en nouveaux systèmes électrochimiques rechargeables (batterie) avec une haute densité d'énergie. Parmi les batteries rechargeables, les plus répandues sont : plomb acide (Pb-acide), nickel-cadmium (Ni-Cd), nickel-hydrure métallique (Ni-MH) et lithium-ion (Li-ion). Ces derniers offrent les plus grandes énergies massiques et volumiques supérieures en moyenne de plus de 50% à celles des systèmes (Ni-MH) [126-129]. Les batteries au lithium sont prisées d'une intense activité au niveau fondamental et industrielle qui s'est traduite par la commercialisation de la première batterie au lithium pour équiper les téléphones portables [130].

En principe, les caractéristiques électrochimiques que la batterie doit fournir à un appareil donné, se généralisent en la tension d'opération (V), la quantité d'énergie (capacité spécifique en mAh/kg ou la densité d'énergie en Wh/kg) et la densité de puissance électrique (W/kg ou W.L-1). Toutefois, d'autres caractéristiques sont également à considérer comme le volume et la masse de la batterie, sa fiabilité, sa durabilité, son coût ainsi que sa sûreté. Certaines applications vont préférer les performances électrochimiques, comme c'est le cas des téléphones portables ou d'autres systèmes mobiles comme la voiture électrique, d'autres vont avoir le coût comme facteur primordial d'optimisation, ce qui est généralement le cas pour les systèmes de stockage de masse [131].

Les accumulateurs au Li-ion présentent une capacité considérable d'emmagasiner le plus d'énergie par unité de volume, ils procurent aussi une densité d'énergie massique élevée grâce à l'usage de l'élément le plus léger des métaux (Li). Le développement des batteries au lithium rechargeable vient de la découverte de composés inorganiques ayant une structure cristalline leurs permettant d'insérer et d'extraire les ions lithium et des électrons de manière réversible.

Généralement, dans sa structure classique, une batterie Li-ion contient une électrode négative (carbone de graphite), une électrode positive (les oxydes de métaux de transition lamellaires, structures de type spinelle ou structures polyanioniques) et un électrolyte [131]. Les recherches se sont donc orientées vers les matériaux d'intercalation afin d'améliorer chacune des composantes de la batterie rechargeable au lithium. Pour les matériaux d'électrode négative, les études actuelles concernent les composés non carbonés comme les alliages de métaux, les composés à base de silicium ou de titanates qui offrent une puissance et une capacité spécifique

plus importantes tout en gardant les avantages du graphite [132]. Les travaux portés sur la conductivité ionique des électrolytes se conduisent vers les électrolytes polymères et les liquides ioniques [133]. En parallèle, un accent plus particulier s'est porté sur l'amélioration des matériaux d'électrode positive qui doivent avoir une structure « du matériau hôte » capable d'accueillir les ions  $\text{Li}^+$ , avec une stabilité chimique après restitution.

Parmi les trois catégories de matériaux d'électrodes positives, on expose succinctement les travaux portés sur les systèmes à charpente polyanionique, plus particulièrement ceux établis par des matrices de phosphates et de pyrophosphates.

Les structures polyanioniques possèdent souvent des liaisons  $\text{M}-\text{O}-\text{X}$  ( $\text{X} : \text{P}, \text{S}, \text{Mo}$ ). L'effet inductif des groupements  $(\text{XO}_4)^y-$  avec de forte liaison covalente  $\text{X}-\text{O}$ , augmente les potentiels d'oxydoréduction grâce à la forte polarisation entre les ions oxygène et le cation  $\text{M}$  qui ainsi diminue la covalence de la liaison  $\text{M}-\text{O}$  [134]. Les travaux menés par *Manthiram et Goodenough*, indiquent que le potentiel de travail du couple redox  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  dans  $\text{Li}_x\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  est de l'ordre de 3,6 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  [135]. Le potentiel de travail du couple redox  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  dépend aussi de la structure cristalline comme le cas des systèmes inorganique :  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  (2,8 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ), le pyrophosphate lithié  $\text{LiFeP}_2\text{O}_7$  (2,9 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ), le pyrophosphate de fer  $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$  (3,1 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) [136] et la structure olivine  $\text{LiFePO}_4$  (3,5 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) [137].

Parmi la large variété de structures polyanioniques, les composés à base de fer ayant une structure Nasicon (Sodium super Ionic conductor) ou olivine ( $\text{LiMPO}_4$ ) constituent les phases les plus étudiées. La structure tridimensionnelle des Nasicon, offre une grande mobilité des ions lithium ou sodium. Elle est constituée d'octaèdres  $\text{MO}_6$  (avec  $\text{M} = \text{Fe}, \text{CO}, \text{Ni}, \text{Ti}$  et  $\text{V}$ ) reliés par les sommets à des tétraèdres  $\text{PO}_4$ . Selon Delmas et ses collaborateurs, l'intercalation réversible des ions lithium dans la structure Nasicon trigonale de  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  présente une capacité réversible de 130 mAh/g à un potentiel de 2,5 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  [138, 139]. L'étude des propriétés électrochimiques conduite par Goodenough (L'un des gagnants du Prix Nobel de Chimie 2019) [140] sur le matériau de  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  révèle que 2 moles de lithium par mole de  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  peuvent être intercalées, libérant ainsi un potentiel de 2,8 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  et une capacité de 128 mAh/g comparable à celle de l'oxyde lamellaire ( $\text{LiCoO}_2$ ). Cependant, ces matériaux présentent une faible conductivité électronique due principalement à la connexion des octaèdres de fer via des tétraèdres de phosphore ce qui limite leurs performances électrochimiques. Pour pallier ce caractère, des substitutions partielles du fer par du manganèse et/ou du titane et une optimisation de la synthèse ont permis d'améliorer la conductivité électronique mais avec un potentiel de fonctionnement faible mesurant 2,7 V [141].

L'étude électrochimique portée sur les matériaux de type olivines ( $\text{LiMPO}_4$  avec M : Co, Ni, Mn et Cu), indique que le potentiel de travail des phases  $\text{LiMnPO}_4$  [142] et  $\text{LiCoPO}_4$  [143] est considéré plus élevé vis-à-vis de celui de  $\text{LiFePO}_4$  avec des valeurs respectives de 4,1 et 4,8 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . Malgré ce potentiel de fonctionnement élevé, ce type de matériaux restent instables à l'état chargé [144, 145]. L'introduction d'une stoechiométrie partielle des métaux de transition a été conduite par certains travaux pour pouvoir améliorer les performances électrochimiques de ces matériaux. [146-150].

La possibilité d'améliorer les performances électrochimiques des matériaux inorganiques de structure polyanioniques, a aussi été testée sur les diphosphates de métaux de transition [150-152]. L'étude portée par Patoux et ses collaborateurs, déploie que les matériaux à base de phosphate ou sulfate et comportant l'élément du titane dans leur charpente inorganique avec un état d'oxydation (IV), peuvent être utilisés comme matériaux actifs d'électrode positive dans les accumulateurs au lithium. Ils ont trouvé que le système  $\text{TiP}_2\text{O}_7$  présente des propriétés électrochimiques prometteuses pour les batteries au lithium de type Li-Métal [150]. Cependant, selon les travaux d'Uebou *et al.*, l'insertion du diphosphate de titane est qualifiée de 0,6 Li seulement par unité avec un potentiel de fonctionnement de 2,6 V par rapport au potentiel du couple ( $\text{Li}/\text{Li}^+$ ). Ce résultat, montre que la cinétique d'insertion et d'extraction du lithium au sein de la structure du pyrophosphate de titane est limitée et l'utilisation de ce type de composés à des régimes de charge et de décharge est relativement considérée comme faible [152].

Vittal et son groupe, ont élaboré une nouvelle série de structure [153-155], ces phases ont été préparées dans des conditions hydrothermale à basse température (90-120°C). Les composés hybrides ainsi obtenu, ont été testé pour évaluer leurs performances électrochimiques et leurs applications en tant que matériaux d'électrode positive. L'empilement cristallin de ce système d'oxalate-phosphate oxovanadium, ayant la formule chimique  $\text{A}_2[(\text{VO})_2(\text{HPO}_4)_2(\text{C}_2\text{O}_4)]$  (A = Li, Na or K), se décrit comme un réseau bidimensionnel formé par des cavités qui permettent l'insertion et l'extraction des ions  $\text{Li}^+$  ou d'autres ions alcalins. Ceci se traduit par des capacités de stockage de lithium hautement réversibles qui mesurent 80-110 mAh/g. Cependant, l'étude électrochimique de la phase  $\text{K}_2[(\text{VO})_2(\text{HPO}_4)_2(\text{C}_2\text{O}_4)]$  présente une quantité d'énergie qui ne dépasse pas 34 mAh/g de la capacité du stockage réversible du potassium dans le matériau [155].

Inspirés des résultats prometteurs du groupe de Vittal, Chen *et al.* [156], ont synthétisé par voie hydrothermale un nouveau type d'oxalate-phosphate oxovanadium afin de tester sa performance électrochimique comme matériaux de cathode pour les batteries K-ion. Le résultat d'étude électrochimique portée sur ce matériaux hybride,  $\text{K}_2[(\text{VO})_2(\text{HPO}_4)_2(\text{C}_2\text{O}_4)]$ , révèle une

capacité spécifique réversible de 81 mAh/g avec un potentiel moyen de décharge de 4,0 V au premier cycle. Cependant, cette quantité d'énergie diminue à environ 3,6 V au cours des cycles suivants en raison de l'intercalation des ions  $K^+$  qui entraîne une variation considérable dans la structure cristalline et le volume du matériau. Ceci n'empêche pas que l'insertion réversible de  $K^+$  dans les couches inorganiques présente une bonne stabilité de cyclage qui atteint 200 cycles.

### III. Etudes antérieures des phosphites-phosphates et sulfates

L'élaboration et la caractérisation des matériaux poreux à base de phosphites-phosphates et de métaux de transition, ont requis une attention particulière des scientifiques en raison de leur variété structurale et chimique qui leur confèrent une diversité d'application industrielle dans multiples domaines. La structure cristalline de ces matériaux les classe en matériaux simple (mono, di ou trivalents), en matériaux mixtes et en matériaux hybrides inorganiques-organiques. Les solides hybrides appartiennent à la classe de matériaux appelés «Metal-Organic Framework » (MOFs). Ces MOFs sont généralement considérés comme étant des composés de sous-unités inorganiques qu'on nomme les « Secondary Building Units » (SBUs) connectées entre elles grâce à des molécules adéquatement fonctionnalisées.

Dans cette partie de thèse, on présente succinctement une étude bibliographique des différents travaux menés sur la synthèse et la caractérisation des phosphites hybrides organiques-inorganiques, les phosphates-diphosphates mixtes et les sulfates hybrides.

#### III.1. Phosphites hybrides

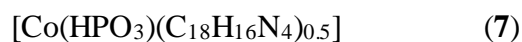
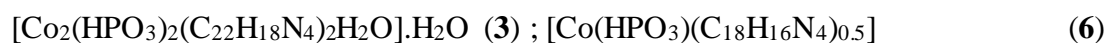
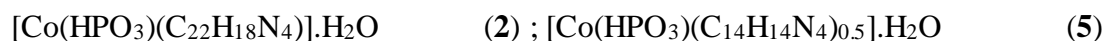
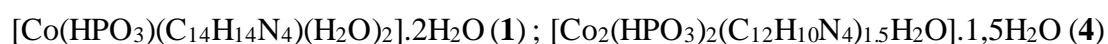
L'idée sous-jacente dans les matériaux hybrides inorganique-organique est de combiner, au sein d'une même matrice, des fragments organiques et inorganiques qui s'étendent à un réseau uni, bi ou tridimensionnel. A partir de cette considération très générale, deux voies peuvent être envisagées pour l'association des propriétés des deux composantes : la juxtaposition, cas dans lequel l'entité finale présentera simplement les propriétés de ses deux entités ou bien l'interaction synergique dans laquelle le rapprochement de deux propriétés permet la génération d'une nouvelle interface hybride très vaste qui renferme des nouvelles propriétés.

La complexation des phosphites se fait par des molécules organiques sélectionnées qui peuvent avoir le rôle d'agents de structuration de la charpente formée. Dans ce cas, ces entités seront localisées au niveau des cavités et/ou des anneaux, ce qui contribue à la stabilité et le maintien de la structure cristalline via des ponts hydrogène. En outre, ces molécules organiques peuvent aussi agir en tant que ligands par coordination directe aux centres métalliques, ce qui génère de nouvelles architectures hybrides.

La chimie des matériaux hybrides à base de phosphite a été extrêmement explorée notamment avec les métaux de transition. Un accent plus particulier sera mis sur la synthèse et la caractérisation des phases hybrides à base de phosphite de cobalt.

L'élaboration et la caractérisation structurale du premier phosphite hybride de cobalt a été réalisée par Fernández *et al.* [157]. Le motif de cette synthèse dérive des recherches portées sur les phosphates à l'époque qui stipulait que le remplacement de l'anion  $(\text{PO}_4)^{3-}$  par l'anion phosphite  $(\text{HPO}_3)^{2-}$  pouvait produire une nouvelle classe de matériaux hybrides qui peuvent présenter des propriétés potentiellement prometteuses dans différents domaines. La phase hybride, ayant la formule chimique  $(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)\text{Co}_3(\text{HPO}_3)_4$ , a été synthétisée par voie hydrothermale à une température de 170°C pendant cinq jours. L'arrangement cristallin de la structure peut être décrit en termes de couches empilées selon l'axe c. L'entité inorganique  $[\text{Co}_3(\text{HPO}_3)_4]^{2-}$  présente des feuillets étendus le long du plan ab, les cations d'éthylènediammonium résident dans l'espace inter feuillets afin de compenser la charge négative de la structure hybride. Les octaèdres  $\text{CoO}_6$  partagent leurs faces avec les oxygènes provenant du tétraèdre de l'anion phosphite ce qui permet la formation des trimères  $\text{Co}_3\text{O}_{12}$  suivant la direction [110]. Les cations organiques assurent la cohésion du système inorganique par le biais des liaisons hydrogène de type  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ . L'étude du comportement thermique de la phase hybride, montre que le système subit une perte de masse principalement due à la dégradation de la matrice organique permettant ainsi la formation d'un phosphate de cobalt. L'évolution thermique de la susceptibilité magnétique molaire indique l'existence de couplages antiferromagnétiques entre les amas de clusters  $\text{Co}_3\text{O}_{12}$  avec un effet d'interaction spin – orbite caractérisant les ions  $\text{Co}^{\text{(II)}}$ .

Une série de composés hybrides à base de phosphite de cobalt, a été synthétisée par évaporation lente du solvant et par voie hydrothermale, en présence de sept ligands organiques. Fan et ses collaborateurs [158] ont réussi l'isolement des phases hybrides suivantes :



L'unité asymétrique du composé (1) contient un cation de cobalt (II), un anion phosphite, une unité L1, deux molécules d'eau coordonnées au système inorganique et deux molécules d'eau libre. Le centre métallique est maintenu dans une géométrie octaédrique formée par deux atomes d'azote provenant de deux unités L1, deux atomes d'oxygène appartenant aux anions phosphites et deux oxygènes d'eau. Cette structure cluster ne présente aucune dimension structurale, elle est donc qualifiée de 0D. La structure inorganique des phases (2) et (3) est constituée de polyèdres  $\text{CoO}_2\text{N}_2/\text{CoO}_3\text{N}_2$  qui partagent leurs sommets avec les oxygènes du groupement phosphite. L'enchaînement cristallin de ces polyèdres entraîne la formation des cavités constituées de quatre cycles (4MR) dont l'empilement génère des couches bidimensionnelles. L'empilement cristallin des structures (4) et (5) peut être décrit par un réseau bidimensionnel formé par la connexion des polyèdres inorganiques qui se propagent le long de l'axe c et génèrent alternativement des cavités à trois et quatre cycles. La jonction des ligands bifonctionnels se fait au moyen des sommets qui se lient à la matrice inorganique et permet ainsi la formation d'un réseau décrit en tant qu'échelle. Les phases (6) et (7), présentant une phase planaire assurée par les tétraèdres  $\text{CoO}_4$  et  $\text{HPO}_3$ , forment un réseau bidimensionnel qui adopte une topologie de  $4,8^2$ . Ce réseau inorganique, dépeint comme des feuillets, s'étend parallèlement avec les ligands organiques qui se situent dans l'inter couche des feuillets et génèrent ainsi la formation des canaux à huit cercles. Les mesures de susceptibilité magnétique des sept composés montrent de faibles interactions entre les centres métalliques à travers les liaisons O—P—O.

La synthèse par voie hydrothermale d'un mélange d'oxalate de cobalt, d'acide phosphoreux, de pipérazine et d'eau à  $150^\circ\text{C}$  pendant 96 heures suivie d'un chauffage à  $180^\circ\text{C}$  pendant 24 heures, a donné lieu à un nouveau solide hybride inorganique-organique. La structure cristalline de  $[\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{12}][\text{Co}_4(\text{HPO}_3)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ , est formée de deux types d'octaèdres  $\text{Co}(1)\text{O}_6$  et  $\text{Co}(2)\text{O}_6$  qui partagent respectivement leurs atomes d'oxygène avec le groupement des phosphites et les unités des oxalates engendrant ainsi la formation des dimères  $[\text{Co}_2\text{O}_{10}]$  qui se propagent le long de la direction [011] et génèrent par suite des chaînes infinies et unidimensionnelles. Ces chaînes inorganiques sont reliées par des ponts oxalate qui donne naissance à un réseau hybride bidimensionnel. La molécule organique, jouant le rôle d'agent dirigeant la structure, est située dans les feuillets inorganiques pour établir subséquemment un réseau tridimensionnel via des liaisons hydrogène de type  $\text{N—H}\cdots\text{O}$  [159]. L'analyse thermogravimétrique révèle que la phase hybride subi trois pertes de masse dans un intervalle de température compris entre  $150\text{--}420^\circ\text{C}$ . Ces pertes correspondent à la dégradation de la pipérazine et la décomposition du groupement

des oxalates sous forme de  $\text{CO}_2(\text{g})$ . La diffraction des rayons X sur poudre, du produit final, montre la formation de deux composés avérés comme  $[\text{CoO}]$  et  $[\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2]$ . La susceptibilité magnétique du phosphite hybride indique que le composé présente des interactions antiferromagnétiques à basse température.

Le groupe de Rojo *et al.* [160], a continué ses investigations dédiées aux systèmes de phosphites hybrides. Ils ont élaboré par voie solvothermale un phosphite hybride à partir d'un mélange d'acide phosphoreux, de chlorure de cobalt, d'acide fluorique et de trans-1,4-diaminocyclohexane (DACH) qui agit en tant qu'agent dirigeant la structure cristalline. La mixture subit un traitement thermique de  $170^\circ\text{C}$  pendant cinq jours. La phase hybride ainsi obtenue, contient un cation organique protoné  $[\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2]^+$  et un anion minéral  $[\text{Co}(\text{HPO}_3)\text{F}]^-$ . Le réseau cristallin de topologie tridimensionnelle est formé par les entités organiques et inorganiques liées entre eux par des atomes d'oxygène communs et à travers des ponts hydrogène. La composante inorganique est constituée de feuilles anioniques  $[\text{Co}(\text{HPO}_3)\text{F}]^-$ , formées par l'amas des chaînes qui génèrent des dimères  $[\text{Co}_2\text{O}_6\text{F}_3]$  liés par des ions fluorure. La matrice organique (DACH) réside au milieu des chaînes inorganiques à travers l'établissement des liaisons hydrogène de type  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ . La spectroscopie infrarouge et la diffusion Raman indique l'existence des bandes caractéristiques des groupements phosphites et de la matrice organique. L'évolution thermique de la susceptibilité magnétique molaire montre que la phase hybride de phosphite présente des interactions antiferromagnétiques.

La synthèse d'un phosphite microporeux  $2\text{H}_3\text{O}[\text{Co}_8(\text{HPO}_3)_9(\text{CH}_3\text{OH})_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , a été rapportée par Zhao et ses collègues [161]. Cette phase hybride a été élaborée par voie solvothermale à partir d'un mélange d'acide phosphoreux, de chlorure de cobalt, d'éthylène glycol, de diéthylènetriamine et de l'eau. La mixture subit un traitement à  $130^\circ\text{C}$  pendant trois jours. La structure cristalline est construite à partir de l'annexion des octaèdres  $\text{CoO}_6$  et des tétraèdres du groupement phosphite ( $\text{HPO}_3$ ) permettant ainsi la formation d'un réseau ouvert tridimensionnel qui renferme canaux élargis constitués de dix-huit anneaux suivant la direction  $[001]$  et au milieu desquels résident trois molécules de méthanol. Le réseau inorganique est formé par la jonction alternative des octaèdres  $\text{Co}(1)$  et  $\text{Co}(2)$  qui mettent en commun leurs sommets d'atomes d'oxygènes, provenant du groupement phosphite, pour générer une structure bidimensionnelle en feuille contenant dix-huit chaînons.

Li *et al.* [162] ont réussi la synthèse de deux phosphites hybrides dans des conditions solvothermale en présence de la pyridine (py) agissant en tant que ligand. Le 1<sup>er</sup> composé,  $[\text{Co}(\text{HPO}_3)\text{py}]$ , cristallise dans le groupe d'espace  $P2_1/c$  du système monoclinique. L'arrangement cristallin de cette structure dérive de la linéaire et alternative jonction des polyèdres  $\text{CO}_3\text{N}$  et  $\text{HPO}_3$  le long de l'axe b, qui engendre par suite la formation d'une chaîne unidimensionnelle couronnée par le ligand organique. Les chaînes monométalliques ainsi formées, présentent des cavités constituées de quatre cycles, sont disposées en termes de zigzag propageant le long du plan ac. La matrice organique se comporte comme étant un ligand terminal monodenté liant l'atome de cobalt Co à celui d'azote. Le 2<sup>ème</sup> composé,  $[\text{Co}(\text{OH})(\text{py})_3][\text{Co}(\text{py})_2][\text{HPO}_2(\text{OH})]_3$ , cristallise dans le groupe d'espace  $C_{mcm}$  du système orthorhombique. Le réseau cristallin de la phase hybride est constitué de trois octaèdres  $\text{CoO}_3\text{N}_3/\text{CoO}_4\text{N}_2$  qui partagent leurs sommets avec les oxygènes provenant du tétraèdre du groupement phosphite ( $\text{HPO}_3$ ) générant ainsi une chaîne linéaire infinie. La projection de la structure, selon le plan (ab), montre que la matrice hybride se regroupe en chaînes constituées de six cycles qui s'entassent ensuite pour générer un réseau inorganique tridimensionnel. L'étude du comportement thermique des deux phases hybrides a montré que la 1<sup>ère</sup> structure subit une perte de masse, avec un total de 32% dans une plage de température comprise entre 60-550°C, due à la décomposition de la matrice organique et la formation du pyrophosphate de cobalt ( $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ), ceci a été confirmé par la diffraction des rayons X sur poudre. L'analyse thermique de la 2<sup>ème</sup> structure révèle une perte de masse qui mesure 59% situé entre 60 et 800°C et qui correspondant à la dégradation du ligand organique. Le résultat de la susceptibilité magnétique du 1<sup>er</sup> système hybride indique qu'il s'agit d'un composé diamagnétique, tandis que le 2<sup>ème</sup> hybride présente des interactions antiferromagnétiques au sein de sa structure cristalline.

L'étude de la variété structurale et dimensionnelle des phosphites hybrides, a été menée par le groupe de Liu [163]. Ils ont réussi la synthèse par voie solvothermale de trois phases hybrides en utilisant le même ligand organique qui joue le rôle d'agent dirigeant la structure. La projection perspective de l'empilement cristallin du composé (1)  $[\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{12}][\text{Co}(\text{HPO}_3)_2]$  selon le plan (ac), montre que les polyèdres  $\text{CoO}_4$  et  $\text{HPO}_3$  partagent leurs sommets de façon alternée via les atomes d'oxygène générant ainsi une chaîne linéaire infinie. Le tétraèdre du groupement phosphate se comporte comme étant un pont reliant deux tétraèdres du cobalt. L'enchaînement des chaînes unidimensionnelles génère des cavités à quatre chaînons, au milieu desquels se trouve la matrice protonée de pipérazium. L'arrangement structural du composé (2)



$[(C_4N_2H_{12})_{0.5}(C_2NH_8)][Co_2(HPO_3)_3]$  peut être décrit comme réseau tridimensionnel formé par la stricte alternance des couches organiques et inorganiques suivant la direction [100]. La connexion ainsi établie entre le tétraèdre  $CoO_4$  et le pseudo-pyramide  $HPO_3$  conduit à la formation d'une couche inorganique qui se propage le long du plan bc. Cette jonction, alternatives des polyèdres, permet aussi la formation d'une phase inorganique en forme de feuillets au milieu desquels résident les cations de pipérazine, ce qui se traduit par un réseau ouvert à 12 chaînons. Le cation de diméthylamine protoné, situé dans la région intercouches, résulte de la décomposition du solvant diméthylformamide (DMF) dans les conditions solvothermale. Il contribue à la cohésion et la stabilité de la structure tridimensionnelle via l'établissement d'un réseau de ponts hydrogène. L'unité asymétrique du composé (3)  $(C_2NH_8)_2[Co_3(HPO_3)_4]$  comporte deux atomes de cobalt qui occupent des sites cristallographiques différents, deux atomes de phosphore, six atomes d'oxygène, deux atomes de carbone et un atome d'azote. L'atome de cobalt adopte une géométrie tétraédrique, les tétraèdres ainsi dérivés partagent leurs sommets de façon alternée avec les atomes d'oxygène provenant du phosphite. Cet empilement cristallin induit la formation des chaînes en zigzag qui s'étendent le long de la direction [110]. Les chaînes unidimensionnelles se lient les unes aux autres de façon à générer un réseau tridimensionnel poreux constitué des canaux à 16 chaînons. La molécule de diméthylamine protonée issue de la décomposition du solvant DMF réside dans les cavités et interagit avec la structure par formation de liaisons hydrogène avec l'entité inorganique.

A partir d'un mélange d'acide phosphoreux, de chlorure de cobalt, de tétraéthyle ortho-silicates et de l'eau, Chen *et al.* [164], ont pu élaborer par voie hydrothermale à 160°C pendant trois une nouvelle phase hybride en présence de trans 1,4-diaminocyclohexane (DACH) en tant qu'agent dirigeant la structure. Le composé,  $(H_3NC_6H_{10}NH_3)Co(HPO_3)_2$ , cristallise dans le groupe d'espace Pccn du système orthorhombique, son unité asymétrique comprend un atome de cobalt, une molécule de de (DACH) et un groupement phosphite. La structure cristalline est formée d'entité inorganique  $[Co(HPO_3)_2]^{2-}$  et d'un ligand organique protoné  $[C_6H_{16}N_2]^{2+}$ , liés entre eux par les atomes d'oxygène et stabilisés à travers les ponts hydrogène établis. Les sommets des polyèdres de  $CoO_4$  sont partagés via les atomes d'oxygène  $O_{(1)}$  et  $O_{(2)}$  qui appartiennent aux tétraèdres de  $HPO_3$ , ce qui permet la formation d'une chaîne selon l'axe c. Les cations organiques, maintenus isolés les uns des autres, résident au milieu des chaînes inorganiques et contribuent à la cohésion du réseau inorganique à travers la génération des liaisons hydrogène de type  $N-H\cdots O$ . L'analyse du comportement thermique de la phase

hybride de phosphite indique que la structure subit une perte de masse continue avec un total de 34,5% à une température comprise entre 320 et 610°C correspondant simultanément à la déshydrogénation des groupement phosphite et la décomposition du ligand organique permettant ainsi la formation d'un métaphosphate de cobalt  $\text{Co}(\text{PO}_3)_2$ .

Natarajan *et al.* [165], ont préparé une série de trois phases de phosphites hybrides poreux qui cristallisent tous dans le groupe d'espace  $C2/c$  du système monoclinique. La synthèse des composés  $[\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{12}][\text{Co}(\text{HPO}_3)_2]$  (1) et  $[\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{14}][\text{Co}(\text{HPO}_3)_2]$  (2), a été effectuée par voie solvothermale à partir d'un mélange réactionnel de triéthylphosphite, du chlorure de cobalt, du 2-butanol et de la pipérazine qui subit un traitement à 180°C pendant deux jours. La projection structurale des deux phases hybrides montre qu'elle présente la même unité de construction cristalline. La jonction des polyèdres  $\text{CoO}_4$  et  $\text{HPO}_3$  est assurée par les atomes d'oxygène qui partagent alternativement leurs sommets tout en formant une chaîne linéaire unidimensionnelle (1D) constituée des canaux à quatre cercles. Le ligand organique, situé dans l'espace inter-chaîne, agit comme étant l'agent dirigeant de la structure. Il contribue aussi à la cohésion et la stabilité du réseau inorganique à travers la génération des liaisons hydrogène de type  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$  et  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ . L'enchaînement de ces chaînes, couronnées par des molécules organiques, le long de l'axe  $b$  permet la formation d'une couche supramoléculaire avec une topologie bidimensionnelle. En outre, la synthèse du composé  $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{H}_2\text{PO}_3)_2]$  (3) a été réalisée dans des conditions hydrothermale par dissolution de l'acide phosphoreux, du chlorure de cobalt et du 4,4'-bipyridine dans une quantité d'eau suivi d'un traitement de 110°C pendant sept jours. Les octaèdres  $\text{CoO}_4\text{N}_2$  sont reliés entre eux pour former des unités dimériques de  $\text{Co}_2\text{O}_6\text{N}_4$ , ces dimères sont ensuite agencés via des unités  $[\text{H}_2\text{PO}_3]$  pour former une chaîne unidimensionnelle s'étendant le long du plan  $bc$ . Les chaînes inorganiques, ainsi établies, sont reliées par les ligands de 4,4'-bipyridine pour créer un arrangement cristallin bidimensionnel en couches 2D. Le comportement thermique du composé (2) montre que la perte de masse, évaluée de 21% dans une plage de température (350-500°C), s'établit en une seule étape qui s'associe à la dégradation de la molécule organique. L'analyse par diffraction des rayons X sur poudre du produit (2) montre que ce dernier devient amorphe à la fin du traitement thermique. Le résultat de mesure thermique du composé (3) révèle que la phase cristalline subit une perte de masse de 33% concordant avec le départ et la dégradation du ligand organique. La diffraction des rayons X sur poudre confirme la formation de  $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$  à 500°C. L'étude de la susceptibilité magnétique des trois composés indique la présence des interactions antiferromagnétiques au sein des réseaux hybrides.

Certains travaux de recherches sont dédiés à l'étude des architectures de phosphites hybrides, ils visent la synthèse des systèmes hybrides constitués par des unités inorganiques et reliées à travers les arêtes ce qui permet la formation des chaînes infinies de Co—O—Co tout en ayant la possibilité de génération d'une matrice avec des propriétés magnétiques intéressantes. La synthèse par voie hydrothermale de ce type de matériaux a été rapportée par Wang et ses collaborateurs [166] en employant le 1,4-diaminobutane (dabn) comme ligand pilier de la structure. La solution d'acide phosphoreux dissoute dans un mélange d'eau, d'acétates de cobalt et du (Dabn) subit un traitement à 160°C pendant trois jours. L'étude structurale montre que le composé  $(C_2H_6N)[Co_{1.5}(OH)(HPO_3)]$  cristallise dans le système triclinique ( $P\bar{1}$ ), son unité asymétrique contient deux atomes de cobalt, un atome de phosphore et la moitié de la molécule organique. L'atome de Co(1), adoptant une géométrie octaédrique, est coordonné à six atomes d'oxygène provenant du groupement phosphite, tandis que l'atome de Co(2) est plutôt lié à cinq atomes d'oxygène et à un atome d'azote de la molécule de 1,4-butanediamine. La formation d'une chaîne infinie de Co—O—Co, dérivant de la jonction établie entre les arêtes des octaèdres de  $Co_{(1)}O_6/Co_{(2)}O_5N$ , engendre la formation des clusters de  $Co_3O_{11}N_2$  par  $Co_{(1)}O_6$  et deux octaèdres de  $Co_{(2)}O_5N$  comme unité de construction. L'arrangement structural indique que la phase hybride est constituée d'une charpente inorganique pilier par des molécules organiques de (Dabn) permettant ainsi la formation d'un réseau neutre et tridimensionnel. La structure inorganique est assurée par la deuxième unité de construction (SBU) qui contient un cluster de  $Co_3O_{11}N_2$  partageant leurs arêtes avec les pseudo-pyramides du groupement phosphite. La projection en perspective de la structure cristalline le long de l'axe b, montre que la coordination du matériau génère une couche bidimensionnelle construite par les polyèdres inorganiques qui se relie ensuite via l'atome d'azote de la matrice organique. La spectroscopie infrarouge confirme l'existence des entités organiques et inorganiques, tandis que l'étude du comportement thermique révèle que la structure cristalline subit une perte de masse de 23% qui traduit la décomposition de la matrice organique suivi du départ du groupement hydroxyle ce qui engendre, selon la diffraction des rayons X sur poudre, la formation à 700°C du phosphate de cobalt  $Co_3(PO_4)_2$ . Les mesures de la susceptibilité magnétiques indiquent que le composé renferme des interactions antiferromagnétiques entre les atomes de cobalt au sein de la phase hybride.

Li et son groupe ont continué leurs investigations qui portaient sur l'élaboration des systèmes hybrides de phosphite à charpente ouverte [167]. La phase hybride a été préparée sans aucun ajout de solvant, cette méthode est basée sur le mélange direct des précurseurs suivi d'un traitement thermique à 150°C pendant sept jours. La structure de  $(CN_3H_6)Co(H_2PO_3)(C_2O_4)$

crystallise dans le système monoclinique ( $P2_1/n$ ), l'atome de Co est entouré par six atomes d'oxygène provenant de deux ligands d'oxalate et de deux unités de phosphite. Le groupement ( $H_2PO_3$ ) établit ainsi deux connexions P–O–Co aux centres métalliques adjacents, ce qui permet la formation des chaînes hélicoïdales inorganiques suivant la direction [010]. Les unités d'oxalates chélatent deux atomes de cobalt qui s'étendent le long de la direction [100] pour générer des chaînes d'oxalate de cobalt en zigzag. La mise en commun des octaèdres  $CoO_6$  assure l'annexion des chaînes inorganiques hélicoïdales et des chaînes d'oxalate en zigzag, cette jonction conduit à une structure tridimensionnelle à charpente ouverte. Les cations de guanidinium, qui se trouvent dans les cavités formées par les deux chaînes, interagissent avec l'entité inorganique par le biais de liaisons hydrogène. L'analyse du comportement thermique, montre que le matériau est maintenu stable au-delà de  $100^\circ C$ . Les pertes de masse peuvent être associées à la dégradation de la matrice organique et la décomposition des oxalates sous forme de  $CO_{2(g)}$ . Le résultat de la susceptibilité magnétique montre que les interactions antiferromagnétiques d'établies entre les centres métalliques de la chaîne inorganique.

Zhang *et al.* [168], ont réussi à isoler une série de quatre phosphites hybrides, dont deux portent sur les phosphites hybrides à base de cobalt. La synthèse par la méthode d'évaporation lente a permis l'obtention de deux systèmes à charpente variée :  $[Co_2(HPO_3)_2(4,4'-bpy)_2(H_2O)_6].9H_2O$  (1) et  $[Co_3(PO_3)_2(4,4'-bpy)_3(H_2O)_6].3H_2O$  (2), le mélange réactionnel d'acide phosphoreux, d'acétate de cobalt, de 4,4'-bipyridine (bpy) et 4-hydroxypyridine a été traité à une température de  $80^\circ c$  pendant deux heures, puis maintenu sous agitation à température ambiante pendant toute la nuit. L'empilement cristallin du composé (1) est constitué des atomes de cobalt, cristallographiquement indépendants, qui adoptent une géométrie octaédrique assurée par un atome d'oxygène ( $O_2$ ) appartenant au groupement phosphite, trois atomes d'oxygène provenant des trois molécules d'eau et deux atomes d'azote dérivant du ligand (bpy). La jonction alternative de ces polyèdres génère une chaîne linéaire qui se propage dans l'espace tridimensionnel entraînant la formation d'une structure poreuse et supramoléculaire riche en liaisons hydrogène. Le composé (2) peut être décrit en termes de polyèdres qui mettent en commun leurs atomes d'oxygène pour former une couche hybride composée de l'alternation successive des entités inorganiques  $[Co(PO_3)]^-$  et organiques  $[bpy]^+$ . Les couches ainsi générées sont pilier par les ligands organique le long de l'axe c et dans lesquels résident les molécules d'eau, ceci suggère que la structure présente un caractère hydrophile. Les résultats de la susceptibilité magnétique dans les deux composés indiquent la présence des interactions

antiferromagnétique dans l'espace inter-chaînes assurée et transmise par l'interaction supramoléculaire qui s'établit via les liaisons hydrogène et les interactions  $\pi \cdots \pi$ .

Une structure tridimensionnelle et supramoléculaire, présentant des sous-unités de construction (SBU), a été rapportée par Jing *et al.* [169]. La synthèse de  $(C_{13}H_{28}N_2)[Co_3(HPO_3)_4]$ , a été effectuée par voie hydrothermale en mélangeant l'acide phosphoreux, l'acétate de cobalt, l'eau et le 4,4'-Triméthylènedipipéridine (TMDP). La structure cristalline peut être décrite en termes d'unités qui permettent la formation des sous réseaux inorganique. Les polyèdres de  $CoO_4$  et des deux types de phosphites ( $HPO_3$ ) se lient de façon alternée et engendrent la formation d'un cycle inorganique à 6 chaînons. Le phosphite mis en commun, avec les tétraèdres du cobalt, ses atomes d'oxygène qui couronnent le cycle inorganique et génèrent par suite des unités de  $Co_3P_4$  constituante des sous-unités de construction (SBU) de la phase hybride. La connexion de ces unités (SBU) induit la formation d'un deuxième cycle à 8 chaînons. En outre, les SBU se lient les unes aux autres par des atomes d'oxygène communs permettant la formation d'une couche inorganique infinie  $[Co_3(HPO_3)_4]_n^{2n-}$  le long de la direction [001]. Le ligand organique (TMDP), agissant en tant qu'agent dirigeant de la structure inorganique, se situe entre les couches inorganiques adjacentes par établissement des ponts hydrogène qui donnent naissance à un réseau supramolécule et tridimensionnel. L'analyse du comportement thermique de la phase hybride montre sa grande stabilité thermique. Les propriétés de luminescence du composé indiquent que le matériau présente un comportement d'émission bleu luminescent. Le résultat de la susceptibilité magnétique à différentes températures révèle l'existence des couplages antiferromagnétiques au sein du réseau tridimensionnel.

### III.2. Phosphates et diphosphates mixtes

C'est depuis la découverte des aluminophosphates, que les recherches se sont intensifiées pour élaborer et synthétiser de nouveaux types de matériaux basés principalement sur la matrice phosphatée. L'originalité structurale de cette classe des matériaux est proportionnelle au comportement chimique du groupement phosphate ( $PO_4$ ) qui s'associe, à l'état solide, à d'autres éléments (alcalins, métaux de transition...) permettant de former des composés stables avec une architecture diversifiée et variée.

Parmi ces matériaux inorganiques, on trouve les phosphates mixtes qui se caractérisent souvent par l'association de trois éléments A, M et P avec A : alcalins ou alcalino-terreux, M : métal de transition et P : matrice pontant. Ce type de matériaux présente la particularité de générer une charpente anionique qui peut renfermer soit des cavités ou des tunnels à l'intérieur desquels

sont situés les contre ions (A). L'arrangement cristallin de ce type de charpente mixte est basé essentiellement sur les proportions et la nature des éléments A et M associées qui laisse prévoir soit la formation des réseaux tétraédriques soit des charpentes mixtes conçues par plusieurs types de polyèdres de coordination.

Cette richesse structurale est essentiellement liée aux éléments associés aux groupements phosphates ainsi qu'au degré d'ouverture de la charpente formée qui peut être dense, ouverte ou microporeuse. Ces caractéristiques topologiques et géométriques confèrent à cette classe de matériaux la possibilité d'être des candidats prometteurs dans différents domaines. Etant donné qu'il existe plusieurs systèmes élaborés, on présentera, d'une manière concise, les principaux travaux dédiés à la synthèse et la caractérisation des matrices mixtes à base des groupements acides de phosphate et de diphosphates.

#### a) Phosphates mixtes

Mgaidi *et al.* [170], ont préparé par traitement thermique un monophosphate acide à base de fer et d'ammonium. Une solution d'ammoniaque a été introduite à un mélange d'acide phosphorique et d'oxyde de fer, le précipité ainsi formé est porté à une température de 80°C pendant 48H. La structure cristalline de  $[\text{NH}_4\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_6(\text{HPO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ , présente une couche bidimensionnelle mixte formée des tétraèdres  $\text{PO}_4$  et d'octaèdres  $\text{FeO}_6$  qui mettent en commun leurs sommets via les atomes d'oxygène. Les molécules d'eau sont disposées dans l'espace inter couches. Les couches sont décrites en termes de fenêtres constituées par douze polyèdres dont lesquels logent les cations d'ammonium. Chaque fenêtre est formée par un cycle de six tétraèdres  $\text{HPO}_4$  et six octaèdres  $\text{FeO}_6$  disposées de façon alternée et liées par la mise en commun de sommets oxygène ce qui implique l'existence de ponts  $\text{Fe}-\text{O}-\text{P}$ . Deux couches successives sont déplacées l'une par rapport à l'autre de telle sorte que les fenêtres ne soient pas alignées et ne forment pas de tunnels droits. Les mesures de la susceptibilité magnétiques révèlent que le composé suit la loi de Curie Weiss jusqu'à 30 K. toutefois, le système présente une transition de phase magnétique à basses températures où une aimantation spontanée apparaît, ce comportement suggère un ordre ferrimagnétique ou ferromagnétique faible.

Une structure de phosphate de cobalt greffée avec des ligands d'hydrazine a été portée par le groupe de Sevov [171]. La phase mixte,  $\text{Co}_2(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)\text{N}_2\text{H}_5$ , a été synthétisée par voie hydrothermale à partir d'un mélange d'acide phosphorique, d'hydrazine, de cobalt et d'acide fluorique à 120°C pendant trois jours. L'empilement cristallin peut être décrit sous forme de

couches neutres, composées respectivement par les polyèdres  $\text{PO}_4$ ,  $\text{CoO}_5$  et  $\text{CoO}_6$  qui partagent leurs sommets d'atomes d'oxygène pour générer un réseau bidimensionnel. Les cations d'hydrazinium se comportent comme étant des ligands à travers l'annexion aux octaèdres de cobalt dans les deux extrémités de la couche inorganique. La spectroscopie infrarouge montre les bandes caractéristiques des groupements de phosphate et d'hydrazine. L'analyse du comportement thermique, indique que la structure subit une seule perte de masse observée entre 360 et 480°C avec un total de 13%, ce dernier correspond à la déshydratation du composé suivi de la dégradation de la matrice organique ce qui suggère la formation de pyrophosphate de cobalt. L'étude de la susceptibilité magnétique révèle que la structure présente un comportement paramagnétique de Curie Weiss à une température de  $5 \pm 300$  K.

La synthèse et la caractérisation d'un phosphate mixte à base de cobalt et du césium a été rapportées par Chiang et ses collaborateurs [172]. La phase,  $\text{Cs}_2\text{Co}_3(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , a été préparée par dissolution d'acide phosphorique, du phosphate de cobalt ( $\text{Co}_3\text{PO}_4$ ), d'acide oxalique, et d'hydroxyde de césium dans un mélange d'éthylène glycol et d'eau suivi d'un traitement thermique à 190°C pendant trois jours. La structure cristalline, présentant une charpente ouverte, est constituée par la jonction alternative des tétraèdres  $\text{PO}_4$  et  $\text{CoO}_4$  qui partagent leurs sommets *via* les atomes communs d'oxygène traduisant ainsi la formation des cavités à 16 cycles, au milieu desquels logent les cations de césium et les molécules d'eau, ceci produit une couche bidimensionnelle propageant le long du plan ac. La cohésion structurale est aussi assurée par la présence des ponts d'hydrogène fournis entre les molécules d'eau isolées et ceux situées dans les cavités de la charpente mixte. Le composé subit deux pertes de masse dans une plage de température comprise entre 50 et 650°C, qu'on peut attribuer à la déshydratation de la structure inorganique et la formation du composé  $\text{CsCoPO}_4$ . Les mesures de susceptibilité magnétique montrent que la phase présente une interaction antiferromagnétique à une température de transition de 10 K.

Les phosphates lithiés constituent la classe des matériaux la plus explorées et étudiées en raison de leurs amples propriétés de conduction ionique. Mi *et al.* [173], ont réussi la synthèse d'un monophosphate mixte par mélange du dihydrogénophosphate de lithium, du borate de lithium et du chlorure de fer. Le mélange réactionnel subit un traitement à 220°C pendant deux semaines. L'arrangement cristallin, résultant de la connexion alternée des octaèdres  $\text{FeO}_6$  et des tétraèdres  $\text{PO}_4$  qui mettent en commun leurs atomes d'oxygène, génère des cavités à huit chaînons le long de la direction [100] et au milieu desquels résident les cations de lithium.

L'enchaînement structural de la phase génère un réseau tridimensionnel. L'analyse du comportement thermique indique que le phosphate de lithium subit une perte de masse de 3.6% accompagnée d'un flux endothermique à 481°C. Cette variation de masse est associée à la condensation des groupements de phosphate, ce qui permet le départ des molécules d'eau formées, et la formation d'un mélange de phase de  $\text{LiFe}(\text{P}_2\text{O}_7)$  et  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  confirmée par la diffraction des rayons X sur poudre.

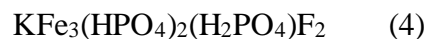
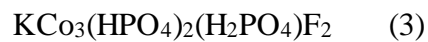
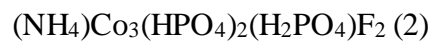
Une série de quatre phosphates mixtes a été élaborée par Lesage *et al.* [174], dans des conditions hydrothermales. Les phases cristallines adoptent la formule  $\text{AM}^{\text{III}}(\text{PO}_3(\text{OH}))_2$  avec A : Rb et Cs, tandis que M : Fe, Al, Ga et In. Les phases mixtes sont isostructurales deux à deux : le système (I) : [Cs-In et Rb-Fe] et pour le système (II) [Rb-Al et Rb-Ga]. La structure cristalline des deux systèmes est étroitement liée. Les polyèdres  $\text{M}^{\text{III}}\text{O}_6$  et  $(\text{PO}_3)\text{OH}$  sont connectés les uns aux autres à travers leurs sommets via leurs atomes d'oxygène ce qui engendre la formation des unités  $[\text{M}_3(\text{PO}_3\text{OH})_6]$  ayant des configurations différentes de leurs tétraèdres. Ces unités, renfermant des cavités et des tunnels, sont considérées comme un réseau tridimensionnel hôte des cations monovalents de la structure mixte.

Le groupe de Weller a réussi la synthèse de trois phosphates de fer dont un exhibe un phosphate mixte à base de fer et d'ammonium [175]. La phase  $(\text{NH}_4)_3\text{Fe}_3(\text{HPO}_4)_6$  a été préparée à voie hydrothermale via la dissolution du mélange d'acide orthophosphorique, du chlorure de fer et d'acide méthyl boronique dans 10 mL d'eau suivi d'un traitement thermique de 170°C pendant sept jours. La structure cristalline du phosphate mixte est constituée des chaînes, maintenues parallèle à l'axe c, formées par l'annexion alternative des octaèdres  $\text{FeO}_6$  et des tétraèdres  $\text{PO}_3(\text{OH})$  qui s'étendent suivant la direction [010]. Le groupement de phosphate se comporte comme un pont reliant les deux octaèdres de fer et engendrant la formation de cavités à quatre cycles ayant la dimension de 4,70 Å, et au milieu desquelles s'arrangent les cations d'ammonium qui participent à la cohésion du réseau inorganique  $[\text{Fe}_3(\text{HPO}_4)_6]^{3-}$  à travers l'établissement des liaisons hydrogène de type  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ . L'empilement tridimensionnel de la phase mixte engendre la formation d'un deuxième type de cavités à huit cycles qui devient un réseau hôte des cations  $(\text{NH}_4)^+$ . La structure cristalline présente deux paliers de perte de masse située entre 147 et 302°C correspondant simultanément à la décomposition des molécules d'ammonium et la formation d'un mélange de phase de  $\text{FePO}_4$  et  $\text{Fe}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$ .



La synthèse hydrothermale et la structure cristalline de  $\text{Fe}_{6.36}\text{Mn}_{0.64}(\text{PO}_3(\text{OH}))_4(\text{PO}_4)_2$  a été étudiée [176]. La phase mixte a été préparée à partir de la dissolution d'acide phosphorique, d'oxyde de fer et d'oxyde de manganèse dans 10 mL d'eau suivi d'un traitement à 200°C pendant trois jours. La structure tridimensionnelle du complexe est formée par la coordination des centres métalliques des atomes de fer et de manganèse aux deux groupements phosphates ( $\text{PO}_4$ ) et ( $\text{PO}_3(\text{OH})$ ). Les polyèdres  $\text{FeO}_6$  et  $\text{MnO}_5$  partagent leurs sommets d'atomes d'oxygène ce qui permet de générer des chaînes infinies selon la direction de [010].

Une série de quatre fluorophosphates de métaux de transition à charpente ouverte, ont été préparée par voie ionothermique, en utilisant l'hexafluorophosphate de pyridinium comme liquide ionique [177] :



Les composés mixtes ont été élaborés dans des conditions de réaction ionothermale en employant les deux solvants de liquides ioniques de hexafluorophosphate de 1-butylpyridinium,  $[\text{C}_4\text{py}][\text{PF}_6]$ , pour la synthèse des composés (1) et (2) et le hexafluorophosphate de 1-butyl-4-méthylpyridinium,  $[\text{C}_4\text{mpy}][\text{PF}_6]$ , pour la préparation des composés (3) et (4). Le mélange réactionnel des sels des métaux de transition, des hydrogénophosphates et des liquides ioniques sont traité à une température comprise entre 180 et 200°C pendant cinq à sept jours. Le composé (1) présente une structure macroanionique comportant des couches de  $[\text{Co}_3(\text{HPO}_4)_2\text{F}_4]$ , tandis que les composés (2) à (4) sont des phases isostructurales comprenant des macroanions  $[\text{M}_3(\text{HPO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)\text{F}_2]$ . Les deux types de structure sont construites à partir d'octaèdres trimériques qui mettent en commun leurs faces pour produire des couches ondulées renfermant des cycles à 3 et 6 chaînons. L'enchaînement structural s'empile dans une séquence de type AA pour le composé (1) et de type AAi pour les composés (2-4). Chaque Co (1) du composé (1) est coordonné par un anion F terminal, alors que les composés 2 à 4 sont coordonnés par un atome de O pour lier les tétraèdres de  $\text{PO}_2(\text{OH})_2$ . L'empilement des couches bidimensionnelles du composé (1) propageant le long de [100] est assuré par les liaisons hydrogène établies entre les groupes d'ammonium et les extrémités de F et OH des deux côtés de la couche, alors que l'empilement des composés 2 à 4, qui présentent des cavités de 10 cycles suivant la direction [001], est formé par la jonction des unités trimériques le long de [100] qui engendrent la génération d'un réseau tridimensionnel. L'électroneutralité des phases élaborées

est assurée par les cations de  $K^+$  et  $(NH_4)^+$  qui résident au milieu des cavités formées par les systèmes mixtes. Les mesures de susceptibilité magnétique et d'aimantation révèlent que les quatre composés présentent un état fondamental antiferromagnétique incliné ( $T_c = 10$  ou  $13$  K pour Co et  $T_c = 27$  K pour Fe) avec les différents angles d'inclinaison. Le moment orbital complet est observé pour  $Co^{2+}$  et  $Fe^{2+}$ .

A partir d'un système de  $LiH_2PO_4-NH_4H_2PO_4$ , une phase mixte de phosphate a été synthétisée à température ambiante par Nguili *et al.* [178]. La structure cristalline du phosphate acide,  $LiNH_4(H_2PO_4)_2$ , se résulte en la coordination des tétraèdres  $LiO_4$  qui partagent leurs sommets via des atomes d'oxygène avec les groupements de phosphate générant ainsi une couche infinie parallèle au plan (001). Chaque couche est délimitée par des entités cationiques  $(NH_4)^+$ , balançant la charge négative du système, qui permettent la formation des feuilles parallèles au même plan par le biais des liaisons hydrogène. L'annexion alternative des deux tétraèdres de  $LiO_4$  et  $H_2P_2O_4$  engendre la formation des cycles à quatre chaînons.

### **b) Diphosphates mixtes**

Les travaux portés sur les diphosphates acides permettent de classer ce système de composés inorganiques en trois familles (structure à feuillets, structure à cage ou structure à tunnels) selon la nature d'enchaînement des tétraèdres  $PO_4$  et des polyèdres de coordination des cations dans le réseau cristallin. Depuis 2000, notre laboratoire a orienté un de ses axes de recherche à la synthèse de nouveaux matériaux renfermant des groupements de diphosphate hydrogéné et non hydrogéné avec divers systèmes à savoir les diphosphates simples, mixtes et hybrides basés sur les métaux alcalins, les métaux de transition et les lanthanides. En raison de la grande diversité des structures étudiées, on ne va exposer que les principaux travaux concernant les composés à base de diphosphates acides.

Une série de diphosphates mixte,  $KM(HP_2O_7)_2 \cdot 2H_2O$  avec M : Mn, Zn [179], Co [180], et Mg [181], ont été synthétisés par chimie douce à partir d'une solution aqueuse de pyrophosphate de potassium et des chlorures des métaux de transition. Les composés sont isostructuraux et cristallisent dans un système orthorhombique de groupe d'espace  $Pnma$ . La structure cristalline présente un réseau tridimensionnel formé par la coordination des groupements  $HP_2O_7$  et des octaèdres  $MO_6$ . L'atome de potassium est entouré par neuf atomes d'oxygènes dont trois appartiennent à l'octaèdre  $MO_6$  et six proviennent des groupements de pyrophosphate. Les diphosphates acides sont liés entre eux par des liaisons hydrogène, donnant lieu à des hélices,

tandis que les molécules d'eau forment des ponts hydrogène moins fortes avec les oxygènes terminaux du groupement  $\text{HP}_2\text{O}_7$  ce qui permet la cohésion et la stabilité de l'édifice structural.

La synthèse d'un diphosphate acide de cobalt a été rapportée par Guesmi *et al.* [182]. L'empilement cristallin de la phase  $\text{NaCoHP}_2\text{O}_7$  est constitué d'octaèdre  $\text{CoO}_6$  qui partagent leurs atomes d'oxygène communs avec le groupement de diphosphates, ce qui engendre la formation d'une entité anionique  $[\text{CoHP}_2\text{O}_7]^-$ . Les octaèdres  $\text{CoO}_6$  s'arrangent entre eux par une arête commune pour former des dimères  $[\text{Co}_2\text{O}_{10}]$  liés aux groupements de diphosphates. L'anion  $(\text{HP}_2\text{O}_7)^{3-}$  partage cinq atomes d'oxygène avec trois unités  $[\text{Co}_2\text{O}_{10}]$ , tandis que le sixième sommet est coordonné au cation  $\text{Na}^+$ . Les liaisons hydrogène, générées par les groupements de diphosphates, assurent la stabilité et la cohésion structurale. Le réseau tridimensionnel ainsi formé, s'agence sous forme des tunnels au milieu desquels résident les cations monovalents.

Tahiri *et al.* [183, 184], ont préparé par chimie douce deux composés isostructuraux de diphosphates acides  $\text{K}_2\text{M}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , avec M : Ni et Zn. La structure cristalline comporte des entités  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2]$  résultantes de l'annexion des octaèdres  $\text{M}(\text{O})_4(\text{OH}_2)$  aux groupements  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  via quatre atomes d'oxygène, tandis que les deux autres oxygènes proviennent de la molécule d'eau. La jonction entre les entités  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2]$  est établie par l'intermédiaire des liaisons électrostatiques  $\text{K}-\text{O}$  et aussi par la formation de liaisons hydrogène fortes entre les groupements  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  et de liaisons hydrogène moins fortes impliquant les molécules d'eau et les fonctions hydroxyles des groupements phosphates. Chacun des polyèdres  $\text{KO}_7$  est lié par une face à un octaèdre  $\text{MO}_6$ , ils partagent quatre autres sommets avec quatre groupements diphosphates différents pour former un réseau tridimensionnel. L'analyse du comportement thermique, montre que les phases isostructurales sont dotées d'une grande stabilité thermique justifiée par la présence du réseau complexe de liaisons hydrogène ainsi par le départ remis des molécules d'eau qui se produit à des températures relativement élevés (180 et 210°C) et conduit par suite à la formation des phases amorphes.

Tahiri et ses collaborateurs ont continué leur étude systématique dédiée aux diphosphates acides. Ils ont réussi l'élaboration, à partir d'une solution aqueuse par chimie douce, de deux composés isostructuraux. La structure des diphosphates  $\text{K}_2\text{M}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  avec (M : Mn et Co) [185, 186] peut être décrite par un réseau tridimensionnel formé par la connexion

alternative des groupements  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  et des octaèdres  $\text{MO}_6$  qui partagent leurs sommets via des atomes d'oxygène communs. La cohésion du réseau cristallin est aussi assurée par action électrostatique des atomes de potassium et par la formation de deux types de liaisons hydrogène : les plus fortes établies entre les groupements  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  et les moins fortes engageant les molécules d'eau et les oxygènes terminaux des groupements diphosphates. Les polyèdres  $\text{K}_1\text{O}_7$  et  $\text{K}_2\text{O}_8$  sont reliés par une arête commune permettant la formation des dimères  $\text{K}_2\text{O}_{13}$  qui assure la jonction des entités  $[\text{MO}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ .

Goplakrishna a décrit la structure cristalline d'un nouveau hydrogénodiphosphate de lithium et de zinc de formule  $\text{LiZnHP}_2\text{O}_7$  [187, 188]. Le réseau cristallin de cette phase présente une structure ouverte formée par les polyèdres  $(\text{PO}_3)_2(\text{OH})$  et  $\text{ZnO}_5$  qui mettent en commun leurs atomes d'oxygène voisins. La jonction alternative des polyèdres génère des cavités dont lesquelles sont logés les ions de lithium. Les groupements  $\text{HP}_2\text{O}_7$  sont de plus reliés entre eux par des liaisons hydrogène fortes, ce qui assure une bonne stabilité de l'édifice structural. La présence des ions de lithium dans les cavités suggère que la mobilité de ces ions est comparable à celle observée dans les phases de type « Nasicon ou  $\text{LiSiCon}$  ».

L'élaboration de deux phases mixtes,  $\text{Na}_4\text{Mg}_2(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (1) et  $\text{KMg}_{0.5}\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (2) a été rapportée par Harcharras *et al.* [189, 190]. L'arrangement atomique de la phase (1), peut être décrit comme des couches infinies construites à partir d'octaèdres  $\text{MgO}_6$  et de groupements  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  partageant des atomes d'oxygène communs. La connexion entre ces couches est assurée par les ions  $\text{Na}^+$  ainsi que par liaisons hydrogène établies entre les groupements diphosphates. Les molécules d'eau participent à la coordination de l'ion  $\text{Mg}^{2+}$ , ils contribuent à leur tour à la formation des ponts hydrogène avec les groupements hydroxyles des anions  $(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)^{2-}$ . L'étude vibrationnelle du composé, a montré l'existence des bandes caractéristiques des modes de vibrations des groupements de pyrophosphates acides et des molécules d'eau. De plus la non coïncidence de la majorité des bandes IR et Raman confirme que la structure mixte est centrosymétrique. La structure cristalline du composé  $\text{KMg}_{0.5}\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (2) se résulte en un réseau tridimensionnel formé par des couches parallèles le long de la direction [110]. La jonction alternative des polyèdres, qui mettent en commun leurs atomes d'oxygène voisins, engendre la formation d'une couche ouverte à cavités au milieu de laquelle se trouvent les cations  $\text{K}^+$ . La cohésion du réseau inorganique est assurée par la génération des liaisons hydrogène établies entre les groupements de diphosphate et les molécules d'eau. L'anion de pyrophosphate  $(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)^{2-}$  montre une conformation éclipsée et la non coïncidence des bandes

IR et Raman illustre que la structure (2) est centrosymétrique. Les investigations dédiées à ce système de diphosphates acides continuent d'attirer l'attention des scientifiques. Récemment, Adhikari et ses collaborateurs [191] ont complété l'étude structurale de la phase de pyrophosphate de magnésium par l'étude de la structure électronique au moyen de théorie de la fonctionnelle de densité.

Capitelli et ses collaborateurs ont commencé la synthèse et la caractérisation d'un nouveau système mixte à base de manganèse [192]. Cette étude systématique a été poursuivie par Essehli [193-195], qui l'a élargie avec d'autres métaux de transition. Les phases mixtes de  $(\text{NH}_4)_2\text{M}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [M = Zn, Co et Ni], élaborées par chimie douce, sont isostructurales et cristallisent dans un système triclinique de groupe d'espace  $P\bar{1}$ . Le réseau cristallin des composés est construit par l'annexion des octaèdres  $\text{MO}_6$ , des groupements  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  et des cations d'ammonium  $\text{NH}_4^+$  qui forment des couches parallèles au plan ac. Les ions  $\text{M}^{2+}$  sont entourés par six atomes d'oxygène dont quatre appartiennent aux groupements diphosphates et deux proviennent des molécules d'eau. Les groupements  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  sont liés entre eux par des liaisons hydrogène à critère fort, alors que les molécules d'eau et les ions ammoniums établissent des ponts hydrogène moins fort avec les oxygènes terminaux des groupements diphosphates.

La structure cristalline du système mixte de  $[\text{Na}_2\text{Co}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ , a été élaborée par la technique d'échange d'ions [196]. On prépare l'acide pyrophosphorique à partir d'une solution de  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  qui passe à travers une résine échangeuse d'ions (Amberlite IR-120), puis on rajoute un mélange de chlorure de cobalt et de chlorure de sodium à la solution d'acide. La mixture est ensuite mise au repos pour une évaporation lente à température ambiante. L'atome de Co occupe une position spéciale et adopte une géométrie octaédrique, entourée par deux anions dihydrogendiphosphates liés par symétrie et deux molécules d'eau. Le réseau cristallin de la phase mixte comporte des couches formées par la jonction des monomères de  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$  via des ponts hydrogène le long de la direction [100]. La cohésion entre ces couches est assurée par des liaisons hydrogène établies entre les molécules d'eau et les polyèdres de sodium permettant ainsi la génération d'un réseau tridimensionnel.

Essehli a continué ses investigations portées sur les diphosphates mixtes, cette fois ci, par synthèse via chimie douce de deux nouveaux composés  $\text{Rb}_2\text{M}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  avec M= Zn (I), Mg (II)] [197]. Les deux phases cristallisent dans le système triclinique de groupe d'espace  $P\bar{1}$ .

Les atomes de Zn(I) et Mg(II) occupent une position spéciale et adoptent une géométrie octaédrique formée de quatre atomes d'oxygène provenant des diphosphates  $(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)^{2-}$ , formant ainsi son plan équatorial et de deux atomes d'oxygène en position axiale appartenant aux molécules d'eau. Le groupement de diphosphates présente une configuration éclipsée dans les deux composés. L'arrangement cristallin des deux structures (I) et (II) se résulte en la jonction des polyèdres  $[\text{MO}_6]$  [Zn (I) et Mg (II)],  $[\text{RbO}_7]$  et  $[\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7]$  qui s'agencent en un réseau tridimensionnel. L'empilement des structures (I) et (II), constitué des unités isolées de  $\text{MO}_6$  et  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , peut être décrit en termes de feuillets anioniques et cationiques qui se maintiennent parallèlement le long de l'axe b via un réseau de liaisons hydrogène et par les interactions établies entre Rb—O. L'étude vibrationnelle a indiqué la présence des entités caractéristiques des deux systèmes qui se traduit par l'apparition des bandes de vibration symétriques et antisymétriques du pont POP dans le spectre d'absorption IR.

La synthèse et l'étude vibrationnelle de diphosphate de cuivre  $\text{K}_2\text{Cu}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ont été rapportées par le groupe de Khaoulaf comme suite aux travaux menés par Essehli dans les systèmes de diphosphates acides [198]. La structure cristalline de la phase de pyrophosphate est constituée de couches parallèles au plan ab formée à partir d'octaèdres de  $\text{CuO}_6$  qui partageant quatre sommets avec des tétraèdres de  $(\text{PO}_3)\text{OH}$ . Ces couches sont reliées entre eux par des cations  $\text{K}^+$  et des liaisons hydrogène engendrant ainsi la formation d'une structure à charpente ouverte. L'étude vibrationnelle montre que les bandes caractéristiques de la spectroscopie IR et de la diffusion Raman ne coïncident pas, ce qui indique que la structure de diphosphate acide est prise comme étant centrosymétrique.

Récemment, Harcharras *et al.*, ont décrit une nouvelle structure de pyrophosphate acide [199], qui a été obtenue par évaporation lente et à partir d'un mélange de pyrophosphate de potassium, de chlorure de cobalt et de chlorure d'ammonium. L'empilement cristallin de la phase mixte de diphosphates,  $\text{CoK}_{1.078}\text{N}_{0.922}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , engendre la formation d'une structure ouverte tridimensionnelle. L'annexion alternative des octaèdres  $\text{CoO}_6$  et des doubles tétraèdres  $[\text{PO}_3(\text{OH})]$ , qui partagent leurs atomes d'oxygène communs, donne naissance à une couche ouverte constituée d'entités anioniques et cationiques maintenues parallèle au plan bc. Ce type d'arrangement des unités de base induit une coordination complexe des cations de potassium (K) et d'azote (N), qui résident au sein des cavités résultantes de la jonction des polyèdres de coordination. Le maintien de la structure est établi par un réseau de ponts d'hydrogène généré par les molécules d'eau et les groupements de pyrophosphate acide.

### III.3. Sulfates hybrides

Les matériaux hybrides à base de sulfate, de métaux de transition et de base organiques aminés, a largement suscité l'intention des chercheurs qui s'intéressaient à élaborer et étudier la possibilité d'associer deux composantes ayant des propriétés différentes dans un seul nouveau matériau unissant ces propriétés ou en possédant de nouvelles en raison d'effets de synergie. La structuration des entités organiques et inorganiques laisse entrevoir un formidable potentiel de créativité d'un système cristallin supramoléculaire associé à la chimie et la physico-chimie des matrices hybrides synthétisées, d'où le volume conséquent de références bibliographiques qui se caractérisent par une grande diversité structurale. On présente dans cette partie, un rappel bibliographique des principaux travaux dédiés aux systèmes de sulfate hybrides.

La synthèse et la caractérisation de deux nouveaux composés de sulfates à structure ouverte ont été rapportées par le groupe de Rao [200]. Les structures  $[\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{12}][\text{Ni}_3\text{F}_2(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  (I) et  $[\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{12}][\text{Ni}_2\text{F}_4(\text{SO}_4)\text{H}_2\text{O}]$  (II), ont été élaborées dans des conditions hydro et solvothermale en présence de pipérazine comme agent dirigeant le réseau cristallin. L'arrangement atomique de (I) présente une structure en couche formée à partir des chaînes sinusoïdales qui contiennent des unités anioniques de  $[\text{Ni}_3\text{F}_2(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$  et au milieu desquelles se lie la matrice organique au moyen des ponts hydrogène. La structure (II) se résulte en un réseau tridimensionnel assuré par les polyèdres de  $\text{Ni}(1)\text{F}_4\text{O}_2$ ,  $\text{Ni}(1)\text{F}_4\text{O}_2$  et  $\text{SO}_4$  qui partagent les atomes d'oxygène voisins et engendrent ainsi la formation des canaux à dix chaînons. Les molécules organiques protonées résident au milieu des cavités par génération des liaisons hydrogène avec le système inorganique. La susceptibilité magnétique du composé (I) révèle un comportement ferrimagnétique à basse température, tandis que celle établie à température variable pour (II) indique une faible interaction antiferromagnétique.

Une série de composés hybrides a été rapportée par Rekik et ses collaborateurs [201-203] en employant différentes bases organiques. La première comporte deux phases hybrides,  $(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$  avec M : Cu (I) et Mn (II), élaborées par mélange direct à température ambiante d'acide sulfurique, des sulfates métalliques et de 1,4-diazoniabicyclo [2.2.2] octane (dabco) qui joue le rôle d'agent de structuration. Le réseau cristallin du composé (I) est constitué des entités organiques-inorganiques maintenues isolées les unes des autres. La cohésion est assurée par des ponts hydrogène assemblant ainsi un réseau tridimensionnel de ponts hydrogène de type de type  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$  et  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ . L'étude du comportement thermique indique que la structure subi cinq niveaux de perte de masse qui peuvent être attribués à la

déshydratation et la décomposition progressive de la matrice organique, ce qui engendre la formation de l'oxyde de cuivre. L'arrangement cristallin du composé (II), contient des unités isolées construite d'une charpente inorganique  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ , qui se lie au moyen des liaisons hydrogène avec la molécule organique (dabco)<sup>2+</sup> qui balance l'électroneutralité de la structure cristalline. Les molécules d'eau participent aussi à la cohésion et la stabilité du réseau par génération des ponts hydrogène avec le groupement de sulfates. La décomposition thermique du système hybride conduit à un mélange d'oxyde de manganèse ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$  et  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ). La deuxième série porte sur la synthèse de  $(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)[\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$  avec  $\text{M} = \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Fe}$  et  $\text{Cu}$ , en présence de pipérazine comme agent dirigeant la structure cristalline. Les quatre composés présentent le même empilement structural qui se résulte en un réseau tridimensionnel supramoléculaire formé par la jonction des entités organiques et inorganiques, maintenues isolées, via les liaisons hydrogènes. Les molécules organiques protonées résident dans l'espace inter couches établi par l'annexion des polyèdres de coordination. L'analyse thermique des phases élaborées présente des pertes de masse associées à la dégradation de la base organique et à la déshydratation de la structure cristalline ce qui dérive la formation des oxydes métalliques.

La synthèse et l'étude systématique menées par le groupe de Rekik [204, 205], a permis l'élaboration de deux nouveaux composés hybrides en utilisant deux bases organiques. La phase (I),  $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3][\text{Co}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ , a été préparée par évaporation lente à température ambiante d'une mixture d'acide sulfurique, de sulfate de cobalt et de l'éthylènediamine. L'atome de cobalt, adoptant une géométrie octaédrique, est entouré par quatre molécules d'eau et deux groupement sulfates engendrant ainsi la formation des unités trimérique de  $[\text{Co}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ . Ces unités anioniques s'agencent pour créer des couches bidimensionnelles dans lesquelles la matrice protonée se lie au système inorganique par le biais des liaisons hydrogène. Le réseau ainsi formé, peut être décrit en termes de couches anioniques et cationiques qui se maintiennent alternativement le long de l'axe b. La déshydratation de la structure cristalline et la dégradation de l'entité organique suivent trois paliers de perte de masse qui correspondent à la formation de l'oxyde de cobalt. Les mesures magnétiques indiquent que la phase de sulfate présente un comportement paramagnétique à des températures comprises entre 48 et 300 K avec des faibles interactions antiferromagnétiques à basse température. Le composé (II) renferme deux phases isostructurales,  $(\text{C}_4\text{H}_{14}\text{N}_2)[\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} : \text{Co}$  et  $\text{Ni}$ ), élaborées par évaporation lente à température ambiante en présence de putrescine ( $\text{C}_4\text{H}_{14}\text{N}_2$ ) comme agent de structuration. Les composantes de l'unité asymétrique des deux

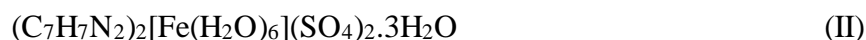


composés comprennent un groupement sulfate, la moitié du groupement  $M(H_2O)_6$ , la moitié de la base organique et deux molécules d'eau. La connexion de ces entités maintenues isolées par des liaisons hydrogène génère un réseau tridimensionnel et supramoléculaire. Les deux phases, considérées comme instables à température ambiante, subissent des pertes de masse qui conduisent à la formation des oxydes métalliques.

Une série de structure hybride lamellaire a été rapportée par Kammoun *et al.* [206], les phases ont été élaborées par voie humide à température ambiante en employant la même molécule organique. La famille des cinq composés,  $(C_8H_{12}N)_2[M(H_2O)_4(SO_4)_2].2H_2O$  ( $M = Fe, Co, Ni, Cu$  et  $Zn$ ) cristallise dans le système monoclinique (G.S  $P2_1/n$ ) avec une distance interlamellaire significative qui mesure plus de 16 Å. Le réseau cristallin est constitué de couches anioniques  $[M(H_2O)_4(SO_4)_2]^{2-}$  qui s'empilent en unités trimériques le long de l'axe b. Cette jonction établie entre les polyèdres génère un espace d'intercouches au milieu duquel loge les molécules organique protonées en formant des chaînes par le biais d'interactions  $C-H \cdots \pi$ . Les molécules d'eau coordonnées participent aussi à la cohésion cristalline du composé par établissement des liaisons hydrogène avec le groupement de sulfate ce qui engendre un empilement bidimensionnel parallèle au plan (ac). Ce type d'annexion entre ces couches conduit à une structure supramoléculaire. L'étude thermique des cinq composés hybrides a révélé une bonne stabilité des phases jusqu'à 200°C. La déshydratation du système, se déroule différemment selon le métal incorporé dans la structure.

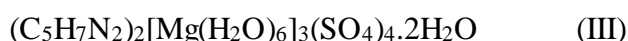
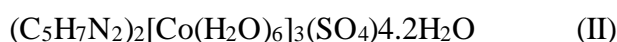
La chimie des composés supramoléculaires présente une nouvelle voie de développement de nouveaux matériaux hybrides avec diverses applications. Le groupe de Kammoun a réussi la synthèse et la caractérisation de plusieurs phases hybrides en utilisant différentes bases organiques comme agent de structuration des parties inorganiques [207, 208]. Les trois composés isostructurales,  $(C_4H_7N_2)_2[M(H_2O)_6](SO_4)_2.2H_2O$  ( $M = Zn, Co$  and  $Mn$ ), présentent une structure lamellaire avec un réseau supramoléculaire. La structure cristalline peut être décrite en termes d'unités anioniques et cationiques qui se maintiennent via les liaisons hydrogène suivant le plan (bc). Les matrices organiques, situées entre les couches minérales, établissent des ponts hydrogène de type  $N-H \cdots O$  avec les groupes de sulfate et interagissent les unes aux autres par de faibles interactions de type  $\pi \cdots \pi$ . Le benzimidazole, utilisé en tant que matrice aromatique de diamine, a permis la synthèse des sels doubles de sulfates hybrides avec des topologies variant entre supramoléculaire et lamellaire. Les deux phases hybrides de

sulfates ont été réalisées par évaporation lente à température ambiante à partir d'un mélange des sulfates métalliques, d'acide sulfurique et d'amine aromatique.



Le composé (I) cristallise dans le système triclinique ( $P\bar{1}$ ) tandis que (II) cristallise dans le système monoclinique ( $P2_1/n$ ). L'entité minérale des deux composés, est constituée des groupement sulfates ( $SO_4$ ), d'octaèdres  $[M(H_2O)_6]$  et des molécules d'eau libre. Ces parties isolées sont liées uniquement via des liaisons hydrogène qui assurent la cohésion de la structure et permet la formation des couches minérales. Les amines aromatiques sont intercalées entre les couches inorganiques tout en formant des chaînes par le biais d'interactions  $\pi \cdots \pi$ . L'orientation de la molécule d'amine dans deux directions différentes peut modifier l'espace intercouches, qui peut varier de 12,3 à 13,2 Å en fonction de la nature du métal. L'étude du comportement thermique révèle que ces phases présentent une grande stabilité thermique à température ambiante et indique que le processus de déshydratation et de dégradation des molécules aromatiques diffère d'une structure à l'autre en raison du métal incorporant la structure, ceci conduit à la formation des phases cristallines pour le composé (I) et à la formation d'une phase amorphe pour le composé (II).

Le système de soufre–oxygène–métal offrent la possibilité d'utiliser les tétraèdres de sulfates comme unités de construction pour former de nouveaux matériaux à l'état solide. Une famille de cinq composés a été synthétisée par voie humide en utilisant le 2-aminopyridium (2ap) comme agent dirigeant de la structure cristalline [209].



L'unité asymétrique du composé (I) est formée de deux anions de sulfates, la moitié de deux cations d'aluminium qui se situent sur des positions spéciales, une molécule de (2ap) et quatre molécules d'eau. L'empilement cristallin est constitué d'entités anioniques et cationiques maintenues isolées les unes des autres et dont la jonction s'établie par le biais des liaisons hydrogène de type  $N-H \cdots O$ ,  $O-H \cdots O$  et  $C-H \cdots O$  qui engendrent la formation d'un réseau supramoléculaire. La matrice organique (2ap), située entre l'espace inter couches inorganiques, établie des interactions faibles de type  $\pi \cdots \pi$  qui génèrent un plan de couches organiques perpendiculaire à la direction [100]. Les phases (II) et (III) cristallisent dans le système

triclinique ( $P\bar{1}$ ), leur unité asymétrique contient deux groupements de  $M(H_2O)_6$ , une molécule de (2ap), deux anions de sulfate et une molécule d'eau. L'atome M (Mg, Co), adoptant une géométrie octaédrique, est entouré par les atomes d'oxygène provenant des molécules d'eau. Chaque octaèdre  $MO_6$  relie deux groupements de sulfate par des liaisons hydrogène qui s'arrangent de manière alternative pour produire des unités inorganiques parallèle au plan ac. Les entités organiques qui s'interagissent par les liaisons hydrogène  $C-H\cdots O$  et les interactions  $\pi\cdots\pi$  forment des couches le long de l'axe a. Ce réseau complexe ainsi établi, contribue à la stabilité et la cohésion des deux composés et permet la formation d'une structure supramoléculaire. L'unité asymétrique, des structures (IV) et (V), comprend la moitié du groupement  $M(H_2O)_6$ , un anion de sulfate et deux cations de (2ap). L'empilement cristallin des deux composés peut être décrit en termes d'entités organiques et inorganiques qui se relient par des liaisons hydrogène de type  $N-H\cdots O$ ,  $O-H\cdots O$  et  $C-H\cdots O$ . La stricte alternance des polyèdres engendre la formation des unités anioniques qui propagent parallèlement le long du plan ac, tandis que l'agent de de structuration cationique remplit l'espace inter couches et concoure à la cohésion du réseau supramoléculaire.

## Références bibliographiques

- [1] Jing, X., Zhang, L., Gong, S., Li, G., Bi, M., Huo, Q., Liu, Y., *Microporous and Mesoporous Materials.*, **2008**, *116*, 101-107.
- [2] Mandal, S., Green, M A., Natarajan, S., *Current Science*, **2005**, *89*, 1899-1903.
- [3] Wang, Q., Tang, k-Z., Liu, W-S., Tang, Y., Tan, M-Y., *Journal of Solid-State Chemistry*, **2009**, *182*, 3118-3124.
- [4] Fernandez, S., Pizarro, J L., Mesa, J L., Lezama, L., Arriortua, M I., Olazcuaga, R., Rojo, T., *Inorganic Chemistry*, **2001**, *40*, 3476-3483.
- [5] Zhan, C-H., Feng, Y-L., *Journal of Solid-State Chemistry*, **2010**, *183*, 1226-1230.
- [6] Qui, L-G., Gu, L-N., Hu, G., Zhang, L-D., *Journal of Solid-State Chemistry*, **2009**, *182*, 502-508.
- [7] Zhu, Y-P., Ren, T-Z., Yuan, Z-Y., *Catalysis Science & Technology.*, **2015**, *5*, 4258-4279.
- [8] Cheng, C-C., Chang, WK., Chiang, RK., Wang, SL., *Journal of Solid-State Chemistry*, **2010**, *183*, 304-309.
- [9] Kim, M.K., Lee, D.W., Ok, M.K., *Journal of Solid-State Chemistry*, **2010**, *183*, 2406-2410.
- [10] Mandal, S., Natarajan, S., *Journal of Solid-State Chemistry*, **2005**, *178*, 2376-2382.
- [11] Khandar, A.A., Klein, A., Bakhtiari, A., Mahjoub, A.R., Pohl, R.W.H., *Journal of Solid-State Chemistry*, **2011**, *184*, 379-386.
- [12] Nettleman, J.H., Supkowski, R.M., LaDuca, R.L., *Journal of Solid-State Chemistry*, **2010**, *183*, 291-303.
- [13] Corbridge, D.E.C., Phosphorus, an outline of its chemistry, biochemistry and technology, *Elsevier Science publishers*, Amsterdam. **1990**.
- [14] Hoefler, F., Histoire de la chimie, depuis les temps les plus reculés jusqu'à notre époque, *Hachette*, **1842**.
- [15] Krafft F., *Angewandte Chemie International Edition*, **1969**, *8*, 660-671.
- [16] Van Wazer, J.R., Phosphorus and its compounds, *Interscience Publishers*, **1961**.
- [17] Marggraf, A.S., *Miscellanea Berolinensia*, **1743**, *7*, 324-344.
- [18] Farber, E., History of Phosphorus, *Project Gutenberg*, **2010**.
- [19] Wurtz, A., Dictionnaire de chimie pure et appliquée, Paris, tome second, **1876**.
- [20] Toy, A.D.F., Phosphorus chemistry in everyday living, *American Chemical Society*, **1976**.
- [21] Ashley, K., Cordell, D., Mavinic, D., *Chemosphere*, **2011**, *84*, 737-746.
- [22] Slansky, M., France : Bureau de recherches géologiques et minières, **1962**.
- [23] Slansky, M., Géologie des phosphates sédimentaires, **1980**.

- [24] Jourani, Es., Anatomie séquentielle et géochimie des phosphates de Bouabout : Gisement de Meskala, Maroc, éléments pour un modèle génétique, **1988**.
- [25] Mouflih, M., La série phosphatée du gisement de Ben guérir séquences de faciès, évolution séquentielle, minéralogie et géochimie, **1991**.
- [26] Lenoble, A., Salvan, H., Ziegler, V., Découverte de l'uranium dans les niveaux phosphatés du Maroc. **1952**, 234, 976-977.
- [27] Moutaouakil, D., Thèse de 3<sup>ème</sup> cycle, **1990**.
- [28] U.S. Geological Survey, *Mineral Commodity Summaries*, **2018**.
- [29] Geological Survey Ed, *Mineral commodity summaries* **2016**.
- [30] Bridgman P. W., *Journal of the American Chemical Society*, **1914**, 36, 1344-1363.
- [31] Greenwood, N. N., Earnshaw A., *Chemistry of the Elements 2<sup>nd</sup> Edition*, Butterworth-Heinemann, **1997**.
- [32] Zumdahl, S.S., Gagnon, J.M., Rouleau, M., General chemistry, **1999**.
- [33] Larson, J., W., Pippin, M., *Polyhedron*, **1989**, 8, 527-530.
- [34] Rafiq, M., Thèse de Doctorat d'Etat, Montpellier, **1981**.
- [35] Weiss, J., Thèse de doctorat d'Etat **1931**.
- [36] Furberg, S., Landmark, P., *Acta Chemica Scandinavica*, **1957**, 11, 1505-1511.
- [37] Loopstra B.O., Thesis report, University of Amsterdam, **1958**.
- [38] Kolutowska, J.H., *Roczniki Chem.*, **1953**, 27, 191-206.
- [39] Voigt, D., *Bulletin de la Société Chimique*, **1953**, 20, 212-214.
- [40] Corbridge, DEC., *Acta Crystallographica*, **1956**, 9, 991-994.
- [41] Finch, A., Gardner, P.J., Wood I.H., *Journal of the Chemical Society*, **1965**, 746-751.
- [42] Becker, G., Hausen, HD., Mundt, O., Schwarz, W., Wagner, CT., Vogt, T. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, **1990**, 591, 17-31.
- [43] Averbuch, PM. T., Durif, A., Topics in Phosphate Chemistry, World Scientific, **1996**.
- [44] Safonovaa, L.P., Fadeeva YA., Pryakhin A.A., *Russian Journal of Physical Chemistry A*, **2009**, 83, 1747-1750.
- [45] Smith, J.P., Brown, W.E., Lehr, J.R., *Journal of the American Chemical Society*, **1955**, 77(10), 2728-2730.
- [46] Furberg, S., *Acta Chemica Scandinavica*, **1955**, 9, 1557-1566.
- [47] Corbridge, D.E.C. *Phosphorus: chemistry, biochemistry and technology*, CRC Press, Boca Raton, Fla, **2013**.
- [48] Gard, D.R.S., *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, **2000**.

- [49] Pascale, P., Nouveau traité de chimie minérale tome 10, *Edition Masson*, **1956**.
- [50] Balarew, Z. *Anorg. Allg. Chem.*, **1974**, 99, 183-190.
- [51] Abbott, G.A., Bray, W.C., *Journal of the American Chemical Society*, **1909**, 31, 729-763.
- [52] Averbuch, P.M.T., Durif, A., Topics in phosphate chemistry, World Scientific, **1996**.
- [53] Grznil, B.U., Glabisz, U., *Journal of Applied Chemistry*, **1991**, 35, 65-71.
- [54] Achary, V., Ram, M.M., Manna, B., Datta, M., D., Bhatt, A., Reddy, M.K., Agrawal, P.K., *Plant Biotechnology Journal*, **2017**, 15, 1493-1508.
- [55] Forster, H., Adaskaveg, J.E., Kim, D.H., Stanghellini, ME., *Plant Disease*, **1998**, 82, 1165-1170.
- [56] Grant, B.R., Grant, J., Harris, J., *Experimental Mycology*, **1992**, 16, 240-244.
- [57] Guest, D.L., Pegg, K.G., Whiley, A.W., *Horticultural Reviews.*, **1995**, 17, 299-330
- [58] Jackson, T.J., Burgess, T., Colquhoun, I., Hardy, G.S., *Plant Pathology Journal*, **2000**, 49, 147-154.
- [59] Jee, H.J., Cho, W.D., Kim, C.H., *Plant Pathology Journal*, **2002**, 18, 142-146.
- [60] Smillie, R., Grant, B.R., Guest, D., *Plants Phytopathology*, **1989**, 79, 921-926.
- [61] Lovatt, C.J., *Summary of Citrus Research*, **1990**, 25-26.
- [62] Lovatt, C.J., California Avocado Society Yearbook, **1990**, 74, 61-64.
- [63] Lovatt, C.J., **1996**, *US Patent No. 5514200*.
- [64] Lovatt, C.J., **1998**, *US Patent No. 5830255*.
- [65] Lovatt, C.J., *Hort. Technology*, **1999**, 9, 607-612.
- [66] Leymonie, J.P., *Courtesy of New Ag International*, **2007**.
- [67] Manthiram, A., Goodenough, J.B., *Journal of Solid-State Chemistry*, **1987**, 71(2), 349-360.
- [68] Manthiram, A., *The Electrochemical Society Interface*, **2009**, 18, 44.
- [69] Arroyo-de Dompablo, M.E., Armand, M., Tarascon, J.M., Amador, U., *Electrochemistry Communications*, **2006**, 8, 1292-1298.
- [70] Padhi, A.K., Nanjundaswamy, K.S., Goodenough, J.B., *Journal of the Electrochemical Society*, **1997**, 144, 1188-1194.
- [71] Chung, U.C., Mesa J.L., Pizarro J.L., De Meazza I., Bengoechea M., Fernandez J.R., Arriortua M.I., Rojo, T., *Chemistry of Materials*, **2011**, 23, 4317-4330.
- [72] Asl, H.Y., Doctoral dissertation, Missouri University of Science and Technology, **2016**.
- [73] Asl, H.Y., Ghosh, K., Meza, M.P.V., Choudhury, A., *Journal of Materials Chemistry*, **2015**, 3, 7488-7497.

- [74] Asl, H.Y., Ghosh, K., Meza, M.P.V., Sandineni, P., Choudhury, A., *Journal of Materials Chemistry*, **2019**, 7, 15447-15449.
- [75] Asl, H.Y., Choudhury, A., *Inorganic Chemistry*, **2015**, 54, 6566-6572.
- [76] Munaò, I., Zvereva, E.A., Volkova, O.S., Vasiliev, A.N., Armstrong, A.R., Lightfoot, P., *Inorganic Chemistry*, **2016**, 55(5), 2558-2564.
- [77] Hameed, A.S., Reddy, M.V., Sarkar, N., Chowdari, B.V.R., Vittal, J.J., *RSC Advances*, **2015**, 60630-60637.
- [78] Lallaoui, A., Edfouf, Z., Benabdallah, O., Abdlefdil, M., Saadoune, I., El Moursli, F.C., *The Electrochemical Society*, **2016**, 2, 177-177.
- [79] Sandineni, P., Madria, P., Ghosh, K., Choudhury, A. *Materials Advances*. **2020**.
- [80] Benali, O., Larabi, L., Tabti, B., *Anti-Corrosion Methods Materials*, **2005**, 52, 280-285.
- [81] Fouda, A.S., Al-Sarawy, A.A, El-Katori, E.E., *Desalination*, **2006**, 201, 1-13.
- [82] Bereket, G., Hur, E., Ogretir, C., *Journal Molecular Structure*, **2002**, 578, 79-88.
- [83] Sk. A.A., Saeed, M.T., Rahman, S.U., *Corrosion Science*, **2003**, 45, 253-266.
- [84] Olivares, O., Likhanova, N.V., Gomez, B., Navarrete, J., Llanos Serrano, M.E., Arce, E., Hallen, J.M., *Applied Surface Science*, **2006**, 252, 2894-2909.
- [85] Trasatti, S., *Electrochimica Acta*, **1991**, 36, 1659-1667.
- [86] Popova, A., Sokolova, E., Raicheva, S., Christov, M., *Corrosion Science*, **2003**, 45, 33-58.
- [87] Herrag L., Hammouti B., Elkadiri S., El Bali B., Lachkar M., Ouarsal R., *Pigment and Resin Technology*, **2008**, 37, 167-172.
- [88] Herrag, L., El Bali, B., Lachkar, M., Hammouti, B., *Oriental Journal of Chemistry*, **2009**, 25, 265.
- [89] Deyab, M.A., *Corrosion Science*, **2007**, 49, 2315-2328.
- [90] Deyab, M.A., Abd El-Rehim, S.S., *Electrochimica Acta*, **2007**, 53, 1754-1760.
- [91] Deyab, M.A., Eddahaoui, K., Essehli, R., Rhadfi, T., Benmokhtar, S., Mele, G., *Desalination*, **2016**, 383, 38-45.
- [92] Deyab, M.A., Ouarsal, R., Lachkar, M., El Bali, B., Essehli, R., *Journal of Molecular Liquids*, **2016**, 219, 994-999.
- [93] Deyab, M.A., Ouarsal, R., Al-Sabagh, A.M., Lachkar, M., El Bali, B. *Progress in Organic Coatings*, **2017**, 107, 37-42.
- [94] Moffat, J.B., *Catalysis Reviews*, **1978**, 18, 199-258.
- [95] Guillou, N., Gao, Q., Nogues, M., Morris, R. E., Hervieu, M., Férey, G., Cheetham, A. K., *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences-Series IIC-Chemistry*, **1999**, 2, 387-392.
- [96] Hutchings, G.J., *Journal of Material Chemistry*, **2004**, 14, 3385-3395.

- [97] Carlini, C., Patrono, P., Galletti, A.M.R., Sbrana, G., *Applied Catalysis A: General*, **2004**, 275, 111-118.
- [98] Nagaraju, P., Srilakshmi, C., Pasha, N., Lingaiah, N., Suryanarayana, I., Prasad, P.S.S., *Catalysis Today*, **2008**, 131, 393-401.
- [99] Muneyama, E., Kunishige, A., Ohdan, K., Ai, M., *Journal of Catalysis*, **1996**, 158, 378-384.
- [100] Wang, Y., Wang, X.X., Su, Z., Guo, Q., Tang, Q.H., Zhang, Q.H., Wan, H.L., *Catalysis Today*, **2004**, 93, 155-161.
- [101] Pillai, U.R., Sahle-Demessie, E., *Chemical Communication*, **2004**, 826-827.
- [102] Yu, D.H., Qian, J.S., Xue, N.H., Zhang, D.Y., Wang, C.Y., Guo, X.F., Ding, W.P., Chen, Y., *Langmuir*, **2007**, 23, 382-386.
- [103] Ma, T.Y., Zhang, X.J., Yuan, Z.Y., *Microporous Mesoporous Materials*, **2009**, 123, 234-242.
- [104] Li, X.S., Courtney, A.R., Yantasee, W., Mattigod, S.V., Fryxell, G.E., *Inorganic Chemistry Communications*, **2006**, 9, 293-295.
- [105] Jones, D.J., Aptel, G., Brandhorst, M., Jacquin, M., Jimenez-Jimenez, J., Jimenez-Lopez, A., Maireles-Torres, P., Piwonski, I., Rodriguez-Castellon, E., Zajac, J., *Journal of Materials Chemistry*, **2000**, 10, 1957-1963.
- [106] Ren, T.Z., Yuan, Z.Y., Azoune, A., Pireaux, J.J., Su, B.L., *Langmuir*, **2006**, 22, 3886-3894.
- [107] Pan, C.H., Yuan, S., Zhang, W.X., *Applied Catalysis*, **2006**, 312, 186-193.
- [108] Lin, XZ., Yuan, Z.Y., *Journal of Material Chemistry*, **2010**, 20, 7406-7415.
- [109] Sanz, F., Parada, C., Rojo, J.M., Ruiz-Valero, C., *Chemistry of Materials*, **1999**, 11, 2673-2679.
- [110] Guillou, N., Gao, Q., Forster, P.M., Chang, J.S., Nogues, M., Park, S.E., Ferey, G., Cheetham, A.K., *Angewandte Chemie International Edition*, **2001**, 40, 2831-2834.
- [111] Kandori, K., Nakashima, H., Ishikawa, T.J., *Colloid Interface Science*, **1993**, 160, 499-501.
- [112] Yu, J., Wang, A., Tan, J., Li, X., van Bokhoven, J.A., Hu, Y.K., *Journal of Material Chemistry*, **2008**, 18, 3601-3607.
- [113] Tan, J., Li, X.Y., Yang, F., Liu, J., *In Advanced Materials Research*, **2012**, 399, 625-628.
- [114] Fraile, J.M., García, J.I., Mayoral, J.A., Vispe, E., *Applied Catalysis A: General*, **2003**, 245, 363-376.



- [115] Marcu, I.C., Sandulescu, I., Millet, J.M.M., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2003**, *203*, 241-250.
- [116] Dorenbos, P., Shalapska, T., Stryganyuk, G., Gektin, A., Voloshinovskii, A., *Journal of Luminescence*, **2011**, *131*, 633-639.
- [117] Saito, M., Honma, T., Benino, Y., Fujiwara, T., Komatsu, T., *Solid State Sciences*, **2004**, *6*, 1013-1018.
- [118] Zhu, J., Cheng, W.D., Wu, D.S., Zhang, H., Gong, Y.J., Tong, H.N., Zhao, D., *Journal of Alloys Compounds*, **2008**, *454*, 419-426.
- [119] Danielmeyer, H.G., Weber, H.P., *IEEE J., Quantum Electronics*, **1972**, *8*, 805-808.
- [120] Weber, H.P., Damen, T.C., Danielmeyer, H.G., Tofield, B.C., *Applied Physics Letters*, **1973**, *22*, 534-536.
- [121] Nakano, J., Yamada, T., *Journal of the American Ceramic Society*, **1976**, *59*, 172-173.
- [122] Auzel, F., *Journal of Luminescence*, **1990**, *45*, 341-345.
- [123] Chen, X.B., Zhang, G.Y., Mao, Y.H., Hou, Y.B., Feng, Y., Hao, Z., *Journal of Luminescence*, **1996**, *69*, 151-160.
- [124] Gapontsev, V.P., Matitsin, S.M., Isineev, A.A., Kravchenko, V.B., *Optics & Laser Technology*, **1982**, *14*, 189-196.
- [125] Taccheo, S., Laporta, P., Longhi, S., Svelto, O., Svelto, C., *Applied Physics B*, **1996**, *63*, 425-436.
- [126] Tarascon, J.M., Armand, M., *Nature*, **2001**, *414*, 359-367.
- [127] Dell, R., Rand, D.A.J., Understanding batteries, *Royal Society of Chemistry*, **2001**.
- [128] Daniel, C., Besenhard, J.O., *Handbook of Battery Materials*, Wiley, **2011**.
- [129] Brodd, R. J., Edition: Batteries for sustainability: selected entries from the encyclopedia of sustainability science and technology, *Springer Science & Business Media*, **2012**.
- [130] Nagaura, T., Tozawa, K., *Progress in Batteries & Solar Cells*, **1990**, *9*, 209.
- [131] Monconduit, L., Croguennec, L., Dedryvère, R., Electrodes for Li-ion batteries, Wiley, **2015**.
- [132] Thackeray, M.; Vaughey, J.; Fransson, L., *Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, **2002**, *54*, 20-23.
- [133] Blomgren, G.E., *Journal of Power Sources*, **1999**, *81*, 112-118.
- [134] Nanjundaswamy, K.S., Padhi, A.K.; Goodenough, J.B., Okada, S., Ohtsuka, H., Arai, H., Yamaki, J., *Solid State Ionics*, **1996**, *92*, 1-10.
- [135] Manthiram, A., Goodenough, J.B., *Journal of Power Sources*, **1989**, *26*, 403-408.

- [136] Padhi, A.K., Nanjundaswamy, K.S., Masquelier, C., Okada, S., Goodenough, J.B. *Journal of the Electrochemistry Society*, **1997**, *144*, 1609-1613.
- [137] Padhi, A.K., Nanjundaswamy, K.S., Goodenough, J.B., *Journal of the Electrochemistry Society*, **1997**, *144*, 1188-1194.
- [138] Delmas, C., Cherkaoui, F., Nadiri, A., Hagenmuller, P., *Material Research Bulletin*, **1987**, *22*, 631-639.
- [139] Delmas, C., Nadiri, A., Soubeyroux, J.L., *Journal of Solid-State Ionics*, **1988**, *28*, 419-423.
- [140] Masquelier, C., Padhi, A.K., Nanjundaswamy, K.S., Goodenough, J.B. *Journal of Solid-State Chemistry*, **1998**, *135*, 228-234.
- [141] Sun, J.K., Huang, F.Q., Wang, Y.M., Shan, Z.C., Liu, Z.Q., Liu, M.L., Xia, Y.J., Li, K.Q., *Journal of Alloys Compounds*, **2009**, *469*, 327-331.
- [142] Li, G., Azuma, H., Tohda, M., *Electrochemical and Solid-State Letters*, **2002**, *5*, A135-A137.
- [143] Amine, K., Yasuda, H., Yamachi, M., *Electrochemical and Solid-State Letters*, **2000**, *3*, 178-179.
- [144] Padhi, A.K., Nanjundaswamy, K.S., Goodenough, J.B., *Journal of the Electrochemical Society*, **1997**, *144*, 1188-1194.
- [145] Bramnik, N.N., Nikolowski, K., Trots, D.M., Ehrenberg, H., *Electrochemical and Solid-State Letters*, **2008**, *11*, A89-A93.
- [146] Kim, S.W., Kim, J., Gwon, H., Kang, K., *Journal of the Electrochemical Society*, **2009**, *156*, A635-A638.
- [147] Wang, X., Yu, X., Li, H., Yang, X., McBreen, J., Huang, X., *Electrochemistry Communications*, **2008**, *10*, 1347-1350.
- [148] Kope, M., Yamada, A., Kobayashi, G., Nishimura, S., Kanno, R., Mauger, A., Gendron, F., Julien, C., *Journal of Power Sources*, **2009**, *189*, 1154-1163.
- [149] Shiratsuchi, T., Okada, S., Doi, T., Yamaki, I.J., *Electrochimica Acta*, **2009**, *54*, 3145-3151.
- [150] Patoux, S., Masquelier, C., *Chemistry of Materials*, **2002**, *14*, 5057-5068.
- [151] Barpanda, P., Lu, J., Ye, T., Kajiyama, M., Chung, S. C., Yabuuchi, N., Komaba, S., Yamada, A., *Rsc Advances*, **2013**, *3*, 3857-3860.
- [152] Uebou, Y., Okada, S., Egashira, M., Yamaki, J.I., *Solid State Ionics*, **2002**, *148*, 323-328.
- [153] Nagarathinam, M., Saravanan, K., Phua, E.J., Reddy, M.V., Chowdari, B.V., Vittal, J.J., *Angewandte Chemie International Edition*, **2012**, *51*, 5866.

- [154] A.S. Hameed, M. Nagarathinam, M. Schreyer, M.V. Reddy, B.V.R. Chowdari, J.J. Vittal, *J. Mater. Chem. A*, **2013**, *1*, 5721.
- [155] Hameed, A.S., Reddy, M.V., Nagarathinam, M., Runcevski, T., Dinnebier, R.E., Adams, S., Chowdari, B.V., Vittal, J.J., *Scientific Reports*, **2015**, *5*, 16270.
- [156] Liao, J., Hu, Q., Mu, J., He, X., Wang, S., Chen, C., *Chemical Communications*, **2019**, *55*, 659-662.
- [157] Fernandez, S., Pizarro, J.L., Mesa, J.L., Lezama, L., Arriortua, M.I., Rojo, T., *International Journal of Inorganic Materials*, **2001**, *3*, 331-336.
- [158] Fan, J., Yee, G.T., Wang, G., Hanson, B.E., *Inorganic Chemistry*, **2006**, *45*, 599-608.
- [159] Mandal, S., Natarajan, S., *Journal of Solid-State Chemistry*, **2005**, *178*, 2376-2382.
- [160] Fernández-Armas, S., Mesa, J.L., Pizarro, J.L., Chung, U.C., Arriortua, M.I., Rojo, T., *Journal of Solid-State Chemistry*, **2005**, *178*, 3554-3562.
- [161] Zhao, L., Li, J., Chen, P., Li, G., Yu, J., Xu, R., *Chemistry of Materials*, **2007**, *20*, 17-19.
- [162] Li, G., Xing, Y., Song, S., *Journal of Solid-State Chemistry*, **2008**, *181*, 943-949.
- [163] Liu, X., Xing, Y., Liu, X., *CrystEngComm*, **2010**, *12*, 383-386.
- [164] Cheng, C.C., Chang, W.K., Chiang, R.K., Wang, S.L., *Journal of Solid-State Chemistry*, **2010**, *183*, 304-309.
- [165] Ramaswamy, P., Mandal, S., Hegde, N.N., Prabhu, R., Banerjee, D., Bhat, S.V., Natarajan, S., *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2010**, *12*, 1829-1838.
- [166] Wang, X., Yan, Y., Wu, J., Dong, Z., Li, L., Li, J., *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, **2013**, *639*, 2343-2346.
- [167] Liu, L., Luo, D., Li, D., Lin, Z., *Dalton Transactions*, **2014**, *43*, 7695-7698.
- [168] Tian, J., Li, B., Zhang, X., Zhang, J., *CrystEngComm*, **2014**, *16*, 1071-1078.
- [169] Jing, X.M., Tan, Y.B., Xiao, L.W., Liu, Y.L., *Inorganic Chemistry Communications*, **2015**, *57*, 75-77.
- [170] Mgaidi, A., Boughzala, H., Driss, A., Clerac, R., Coulon, C., *Journal of Solid-State Chemistry*, **1999**, *144*, 163-168.
- [171] Ekambaram, S., Sevov, S.C., *Journal of Materials Chemistry*, **2000**, *10*, 2522-2525.
- [172] Chiang, R.K., Huang, C.C., Lin, C.R., Wur, C.S., *Journal of Solid-State Chemistry*, **2001**, *156*, 242-246.
- [173] Mi, J.X., Borrmann, H., Zhang, H., Huang, Y.X., Schnelle, W., Zhao, J.T., Kniep, R., *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, **2004**, *630*, 1632-1636.
- [174] Lesage, J., Adam, L., Guesdon, A., Raveau, B., *Journal of Solid-State Chemistry*, **2007**, *180*, 1799-1808.

- [175] Redrup, K.V., Weller, M.T., *Dalton Transactions*, **2009**, 19, 3786-3792.
- [176] Belfguira, N., Walha, S., Salah, A.B., Hatert, F., Fransolet, A.M., Kabadou, A., *Journal of Chemical Crystallography*, **2010**, 40, 1125-1128.
- [177] Wang, G., Valldor, M., Mallick, B., Mudring, A.V., *Journal of Materials Chemistry C*, **2014**, 2, 7417-7427.
- [178] Nguili, N., Sunol, J.J., Bulou, A., Toumi, M., *Journal of Solid-State Chemistry*, **2015**, 230, 272-278.
- [179] Assaaoudi, H., Ennaciri, A., Harcharras, M., El Bali, B., Reinauer, F., Glaum, R., Rulmont, A., Spirlet, MR., *Acta Crystallographica C*, **2002**, 58, i79-i81.
- [180] Harcharras, M., Goubitz, K., Ennaciri, A., Assaaoudi, H., Schenk, H., *Acta Crystallographica Section C, Crystal Structure Communications*, **2003**, 59, i57-i58.
- [181] El Bali, B., Alaoui Tahiri, A., Lachkar, M., Arriortua, M.I., Urriaga, MK., *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, **2005**, 61, i275-i277.
- [182] Guesmi, A., Driss, A., *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, **2002**, E58, i108-i110.
- [183] Tahiri, A.A., Messouri, I., Lachkar, M., Zavalij, P.Y., Glaum, R., El Bali, B., Ouarsal, R., *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, **2004**, 60, i3-i5.
- [184] Tahiri, A.A., Ouarsal, R., Lachkar, M., Zavalij, P.Y., El Bali, B., *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, **2003**, 59, i50-i52.
- [185] Tahiri, A.A., Ouarsal, R., Lachkar, M., Zavalij, P.Y., El Bali, B., *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, **2003**, 59, i68-i69.
- [186] Tahiri, A.A., Ouarsal, R., Lachkar, M., El Bali, B., Bolte, M., *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, **2002**, 58, i91-i92.
- [187] Gopalkrishna, G.S., Madhu, S.P., Mahendra, M., Doreswamy, B.H., Mahesh, M.J., Sridhar, M.A., Prasad, J.S., *Materials Letters*, **2006**, 60, 613-617.
- [188] Gopalakrshna, G.S., Mahesh, M.J., Madhu, S.P., Ashamanjari, K.G., Shridhara, M.A., Prasad, S., *Journal of Materials Science*, **2006**, 41, 1423-1427.
- [189] Harcharras, M., Ennaciri, A., Assaaoudi, H., Mattei, G., D'orazio, V., Moliterni, A.G.G., Capitelli, F., *Journal of Solid-State Chemistry*, **2003**, 172, 160-165.
- [190] Harcharras, M., Capitelli, F., Ennaciri, A., Brouzi, K., Moliterni, A.G.G., Mattei, G., Bertolasi, V., *Journal of Solid-State Chemistry*, **2003**, 176, 27-32.
- [191] Adhikari, P., Khaoulaf, R., Ez-Zahraouy, H., Ching, W.Y., *Royal Society open science*, **2017**, 4, 170982.

- [192] Capitelli, F., Brouzi, K., Harcharras, M., Ennaciri, A., Moliterni, A.G., Bertolasi, V., *Zeitschrift für Kristallographie Crystalline Materials*, **2004**, 219, 93-98.
- [193] Essehli, R., Lachkar, M., Svoboda, I., Fuess, H., El Bali, B., *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, **2005**, 62, i32-i34.
- [194] Essehli, R., Lachkar, M., Svoboda, I., Fuess, H., El Bali, B., *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, **2005**, 61, i61-i63.
- [195] Essehli, R., Lachkar, M., Svoboda, I., Fuess, H., El Bali, B., *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, **2005**, 61, i64-i66.
- [196] Souissi, S., Smirani, W., Rzaigui, M., *Zeitschrift für Kristallographie New Crystal Structures*, **2009**, 224, 3-4.
- [197] Essehli, R., El Bali, B., Lachkar, M., Cruciani, G., *Journal of Alloys and Compounds*, **2010**, 492, 358-362.
- [198] Khaoulaf, R., Ennaciri, A., Ezzaafrani, M., Capitelli, F., *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, **2013**, 188, 1038-1052.
- [199] Elhafiane, F.Z., Brouzi, K., Khaoulaf, R., Rghioui, L., Harcharras, M., *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, **2020**, 195, 173-179.
- [200] Behera, J.N., Gopalkrishnan, K.V., Rao, C.N.R., *Inorganic Chemistry*, **2004**, 43, 2636-2642.
- [201] Naïli, H., Rekik, W., Bataille, T., Mhiri, T., *Polyhedron*, **2006**, 25, 3543-3554.
- [202] Rekik, W., Naïli, H., Mhiri, T., Bataille, T., *Journal of Chemical Crystallography*, **2007**, 37, 147-155.
- [203] Rekik, W., Naïli, H., Bataille, T., Roisnel, T., Mhiri, T., *Inorganica Chimica Acta*, **2006**, 359, 3954-3962.
- [204] Rekik, W., Naïli, H., Mhiri, T., Bataille, T., *Materials Research Bulletin*, **2008**, 43, 2709-2718.
- [205] Rekik, W., Naïli, H., Mhiri, T., Bataille, T., *Solid State Sciences*, **2009**, 11, 614-621.
- [206] Kammoun, O., Bataille, T., Lucas, A., Dorcet, V., Marlart, I., Rekik, W., Naïli, H., Mhiri, T., *Inorganic Chemistry*, **2014**, 53, 2619-2627.
- [207] Kammoun, O., Naïli, H., Rekik, W., Bataille, T., *Inorganica Chimica Acta*, **2015**, 434, 209-214.
- [208] Kammoun, O., Rekik, W., Naïli, H., Bataille, T., *New Journal of Chemistry*, **2015**, 39, 2682-2689.
- [209] Bednarchuk, T.J., Kinzhybalov, V., Pietraszko, A., *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*, **2016**, 72, 432-441.

# **Chapitre II**

## **Matériels et méthodes**

## I. Introduction

Il existe plusieurs approches et méthodes qui réussissent la synthèse et l'élaboration de nouveaux matériaux neutres, mixtes ou hybrides. L'intérêt de ces différentes voies de synthèse, choisie pour notre recherche, réside en la multitude des possibilités d'ajustement des paramètres physico-chimiques de synthèse qui permettent le contrôle de l'état final de la réaction et contribuent à la formation de nouvelles architectures ayant diverses dimensions.

Nous décrivons dans ce chapitre, les méthodes d'élaboration des matériaux étudiés et les différentes techniques utilisées pour la caractérisation et la détermination des phases cristallines.

## II. Méthodes de synthèse

La cristallisation est un processus physique qui s'observe en réponse à trois principaux procédés physiques :

- a) **Le refroidissement d'un liquide pur** : le passage d'un corps simple de l'état liquide à l'état solide fait intervenir un principe de cristallisation observable lorsque le refroidissement est opéré de manière très lente [1].
- b) **Le refroidissement d'une solution saturée** : la solubilité d'un soluté, maintenu dans une gamme de température relativement haute, diminue lorsque la température baisse. Le refroidissement entraîne l'apparition d'un phénomène de sursaturation qui provoque la formation de cristaux.
- c) **L'évaporation d'une solution** : en laissant s'évaporer le solvant d'une solution, la concentration en soluté augmente jusqu'à atteindre une concentration saturante pour laquelle il n'y a plus assez de solvant pour assurer la présence des espèces en solution. La saturation est alors atteinte et la formation de cristaux débute, processus observable si l'évaporation se fait de manière relativement lente [1].

La cristallisation par évaporation lente constitue la méthode optée pour la synthèse de la majorité des composés étudiés. Cette technique, simple et non coûteuse, ne nécessite pas de traitement thermique à haute température, elle se base essentiellement sur la dissolution des précurseurs chimiques dans le bon solvant tout en assurant une agitation magnétique qui dure quelques minutes ou quelques heures, cela dépend du système chimique souhaité. Lors d'ajout des réactifs, il se peut y avoir parfois la formation d'un précipité qu'on retire du mélange soit par filtration ou par dissolution dans un milieu acide. Le mélange réactionnel ainsi obtenu est concentré par évaporation lente à température ambiante. La vitesse de cristallisation et la surface du cristalliseur utilisé jouent un rôle important dans le contrôle de la qualité des cristaux.

Cette méthode dépend d'un certain nombre de paramètres qu'il faut considérer lors de la synthèse en solution. La température, le pH de la solution, la stœchiométrie, le rapport molaire des réactifs, l'ordre d'ajout des précurseurs chimiques, la nature du solvant et le temps d'agitation constituent les principaux facteurs influençant la formation d'une phase cristalline. La maîtrise et l'optimisation de ces paramètres nous permettent d'éviter les problèmes souvent rencontrés lors de la reproduction des systèmes synthétisés.

Parmi les composés étudiés, la matrice hybride à base de phosphate et de pipérazine a été synthétisée par voie hydrothermale. La qualification hydrothermale peut être appliquée à toute méthode mettant en œuvre une solution aqueuse à température moyenne, en général entre 90 et 350°C, dans un réacteur sous pression (Figure II.1). Ce type de synthèse diffère des autres voies chimiques d'élaboration par les conditions de température et de pression mises en œuvre. Il consiste à introduire l'ensemble des réactifs et solvants dans une enceinte en téflon. Celle-ci est ensuite insérée dans un autoclave en acier inoxydable, appelé bombe solvothermale, qui est fermé hermétiquement avant d'être chauffée selon un programme de température prédéfini. Ce procédé offre l'avantage de pouvoir amener le mélange réactionnel dans des conditions de température et de pression beaucoup plus élevées que dans les conditions de synthèse et de cristallisation classiques.

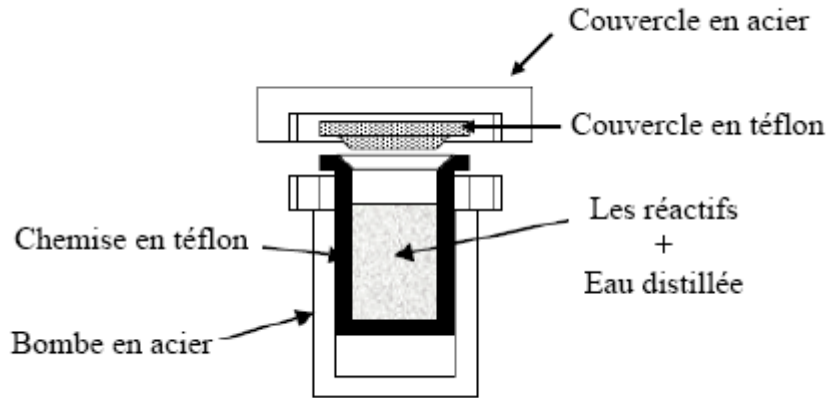
Ce type de synthèse est régi par trois étapes distinctes :

- La 1<sup>ère</sup> étape consiste en la solubilisation des précurseurs, directement liée au pouvoir de solubilisation du solvant, dépendant à la fois de la pression et de la température.
- La 2<sup>ème</sup> étape porte sur la nucléation des germes dans le milieu réactionnel qui est engendrée par la réaction de formation du complexe. Cette phase est considérée comme importante car elle gouverne la qualité et la quantité de germes formées.
- La 3<sup>ème</sup> étape traite la croissance cristalline de la structure, cette dernière est considérée comme étant sensible à la durée de l'expérience et aussi au gradient de température dans l'enceinte.

Parmi les facteurs gouvernants et influençant cette méthode de synthèse, on cite :

- Les paramètres physiques (la pression, la température et le gradient de température).
- Les paramètres chimiques (la nature du solvant, des précurseurs et le pH de la mixture).
- Les paramètres cinétiques (la durée de la synthèse et les vitesses de dissolution, de transport des espèces et de cristallisation).





*Figure II.1 : Schéma simplifié d'un autoclave.*

La synthèse hydrothermale présente plusieurs avantages en termes de réaction, de qualité de produits et de procédés. Cependant, le principal inconvénient de cette méthode de synthèse se stipule dans le fait que la réaction se déroule dans une enceinte fermée. Il en résulte donc une absence d'information concernant l'évolution du milieu réactionnel et des phénomènes cinétique et thermodynamique régissant la réaction au cours du temps.

D'un point de vue fondamental, la synthèse par chimie douce ou hydrothermale reste encore un travail fastidieux puisque les paramètres influençant le mélange réactionnel sont nombreux à considérer, d'où l'optimisation des conditions de synthèse des expériences réalisées à l'aveugle demeure un challenge pour le chimiste.

### **III. Techniques de caractérisation**

#### **III.1. Diffraction des rayons X sur monocristal**

Si nos yeux peuvent distinguer les mouvements, les couleurs et les formes de ce qui nous entoure, ils ne nous permettent pas de voir ce qui se trouve sous la surface ou à l'intérieur d'un objet opaque. Jusqu'à 1895, il n'y avait aucune possibilité d'observer les structures internes d'un objet. Le 8 décembre de cette année-là, le physicien Wilhem Conrad Röntgen découvrit un nouveau type de rayons qu'il dénomma « Rayons X » et qui allaient connaître un nombre insoupçonné d'applications [2]. Les rayons X sont des ondes électromagnétiques de même nature que la lumière visible mais avec une longueur d'onde plus courte de l'ordre de l'angström. Ils sont nommés ainsi car leur nature exacte était inconnue à l'époque.

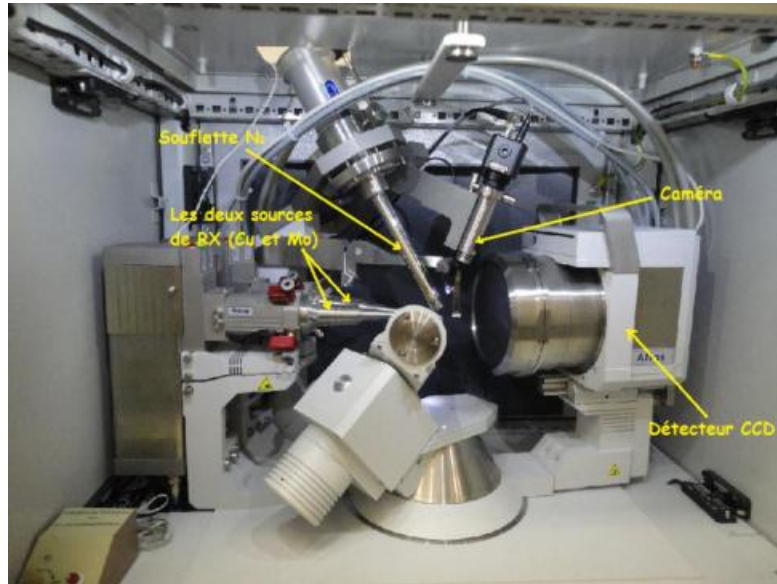
Les études portées par Max Von Laue révélèrent que les cristaux étaient des structures périodiques, et qu'il serait possible en utilisant les rayons X d'obtenir une figure de diffraction sur une plaque photographique. Ceci a été vérifié expérimentalement en 1912 par ses deux étudiants, P.

Knipping et W. Friedrich, qui obtinrent le premier diagramme de diffraction d'un cristal, en utilisant les rayons X sur le sulfate de cuivre [3]. Cette expérience a montré que les rayons X sont une onde électromagnétique au même titre que la lumière et a dévoilé la nature périodique des cristaux. Peu de temps après, W. H. Bragg et son fils W. L. Bragg ont pu établir la loi qui permet d'interpréter le phénomène de diffraction des rayons X par un cristal [4]. L'étape majeure suivante était l'œuvre de Sir William Henry Bragg qui a réussi la construction du spectromètre d'ionisation de Bragg, ancêtre des diffractomètres modernes au milieu des années 1890. A la suite de l'expérience de Laue de diffraction des rayons X sur un cristal, le fils William Lawrence Bragg a compris la dualité onde corpuscule des rayons X [5]. Cette vision a conduit à la détermination, en 1912, de la loi de Bragg qui permet de déterminer la structure moléculaire des cristaux par diffraction des rayons X [6].

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. Suite aux leurs travaux de recherche, les Bragg ont reçu le prix Nobel de Physique en 1915 pour leurs contributions à « l'analyse de la structure cristalline au moyen des rayons X ». Depuis ce temps, La diffraction des rayons X devient alors une méthode d'analyse, non destructive, qui s'accommode avec des petits échantillons sous diverses formes.

### **III.2. Appareillage utilisé pour l'identification des phases cristallines**

L'élaboration des nouveaux systèmes cristallins exige la détermination cristalline des structures d'où la nécessité d'utiliser la diffraction des rayons X pour pouvoir identifier les différentes phases cristallines synthétisées. L'acquisition des données utilisées dans les affinements structuraux a été effectuée au moyen d'un diffractomètre quatre cercles.



**Figure II.2 :** *Diffractomètre à rayons X double micro-source Cu-Mo Supernova (Oxford diffraction).*

La caractérisation des échantillons par diffractions des rayons X, a été réalisée par divers appareils grâce à notre collaboration avec plusieurs collègues étrangers : (Diffractomètre Oxford CCD ; Oxford Diffraction XCalibur, detector Atlas (Gemini ultra Cu) ; Diffractomètre Oxford XCalibur 2 avec une zone de détecteur Sapphire 2 ; Diffractomètre Oxford XCalibur, detector Atlas (Gemini ultra Mo) ; Nonius Kappa CCD).

### **III.3. Principe de diffraction des rayons X**

La diffraction des rayons X est une méthode expérimentale permettant de déterminer la structure d'un échantillon cristallin. Le principe de l'expérience consiste à envoyer un faisceau de rayons X, monochromatique en général, sur un cristal et de détecter l'intensité des rayons diffractés par celui-ci. Etant donné que les rayons X ont une longueur d'onde de l'ordre de grandeur des distances interatomiques, ceci nous permet l'obtention des informations structurales sur le composé étudié. Le faisceau de rayons X est envoyé sur un cristal, les électrons de ce dernier commencent à osciller et sont soumis à une accélération. Par conséquent chaque électron émet des ondes électromagnétiques de mêmes énergies, qui interfèrent soit de manière constructive, soit de manière destructive. A une distance éloignée de la source de rayons X, les rayons diffusés forment des interférences constructives, ceci constitue le phénomène de diffraction, qui est mis en évidence par des taches lumineuses couramment appelé tache de Bragg que l'on observe sur un détecteur.

Pour que ce phénomène soit observé, les Bragg ont démontré que la différence de chemin optique entre des rayons diffractés par des plans d'atomes successifs et équidistants doit être un multiple entier de la longueur d'onde, ceci se traduit par la formule :

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

où  $d_{hkl}$  représente la distance inter-réticulaire,  $\lambda$  la longueur d'onde,  $\theta$  angle entre le faisceau incident et le plan d'atomes et le nombre entier  $n$  l'ordre de diffraction. Il y a interférence constructive si la différence de marche entre les deux rayons diffractés est un multiple (entier) de  $\lambda$ .

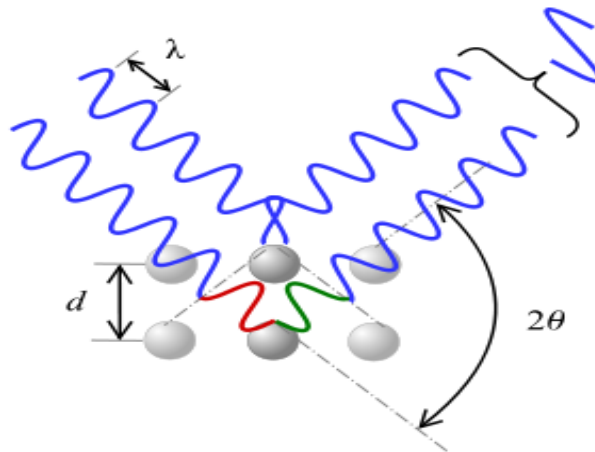


Figure II.3 : Schéma illustrant la loi de Bragg.

Les rayons diffractés sont détectés sur un cliché de diffraction, qui est constitué de taches ou pics de Bragg et qui contient plusieurs informations. La position des pics de Bragg permet de déterminer les paramètres de la maille cristalline ainsi que le groupe d'espace. Alors que leurs intensités nous renseignent sur la position de chaque atome contenu dans la maille c'est-à-dire sur la distribution de la densité électronique des atomes. Les angles de diffraction  $\theta$  reflètent la géométrie du réseau réciproque (système cristallin, paramètres de maille). En effet l'intensité diffractée par une famille de plans (hkl) est proportionnelle au module au carré du facteur de structure :

$$I(hkl) = |F(hkl)|^2$$

$F_{hkl}$  étant le facteur de structure lié aux positions atomiques  $x_j, y_j, z_j$  par la relation :

$$F(hkl) = \sum_j^n f_j \exp(2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j))$$

$f_j$  étant le facteur de diffusion de l'atome  $j$  de coordonnées  $(x_j, y_j, z_j)$ . Il représente la contribution de chaque atome à la diffraction des rayons X.

Le facteur de structure est une quantité complexe, représenté sous la forme suivante :

$$F(hkl) = |F(hkl)| \cdot e^{i \cdot \phi(hkl)}$$

$|F(hkl)|$  et  $\phi(hkl)$  représentent respectivement le module et la phase.

La distribution de la densité électronique  $\rho(x,y,z)$  (la position des atomes dans la maille) est inversement liée au facteur de structure  $F_{hkl}$  par la transformé de fourrier :

$$\rho(x,y,z) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F(hkl) e^{-2\pi i (hx+ky+lz)}$$

Cette relation montre que la connaissance du facteur de structure permet de déterminer la position de chaque atome contenu dans la maille et de remonter ainsi à la structure cristalline. Expérimentalement on ne mesure pas le facteur de structure  $F_{hkl}$  mais plutôt son module au carré  $|F_{hkl}|^2$  d'où la phase  $(hkl)$  fournissant la majorité de l'information sur la structure cristalline n'est pas observée. Ceci est généralement connu, en cristallographie, sous l'expression de « problème de phase ». La perte de l'information sur la phase des facteurs de structure empêche alors toute reconstruction directe de la fonction densité électronique à partir de l'expérience de diffraction, alors la résolution de la structure consiste à déterminer cette phase inaccessible par l'expérience.

La détermination d'une structure cristalline requière plusieurs étapes :

- Choix et collage d'un cristal de bonne qualité sur la tête goniométrique et centrage optique dans le faisceau pour pouvoir explorer toutes les directions de l'espace.
- Collecte et traitement des données de diffraction.
- Résolution et affinement de la structure.

### III.3.1. Choix d'un monocristal

La sélection d'un monocristal est une étape cruciale, qui doit être minutieusement réalisée. Elle s'effectue à l'aide d'un microscope de lumière polarisante. Le cristal choisi ne doit pas présenter des maclés ou des inclusions apparentes, il doit avoir un aspect homogène. Généralement, un monocristal ayant de belles faces et de petite taille, pour diminuer l'absorption, présente :

- 1- Une forme régulière
- 2- Une taille légèrement inférieure à la largeur du faisceau des rayons X.
- 3- Une bonne qualité cristalline.

Une fois sélectionné, le monocristal est collé sur une tige mince qu'on fait monter sur la tête goniométrique qu'on positionne par la suite sur le diffractomètre. Le monocristal est centré de tel sorte à tourner sur lui-même et au centre du faisceau incident.

### III.3.2. Collecte et traitement des données de diffraction

#### a) Collecte des données

La mesure des données de diffraction consiste à sélectionner un bon cristal, de faible mosaïcité, d'une taille convenable et possédant une morphologie la plus isotrope possible.

L'enregistrement des données s'effectue en deux temps, tout d'abord une récolte rapide (pré-expérience) consiste à identifier la métrique grâce à la matrice d'orientation et de juger la qualité du cristal (pouvoir diffractant et maillage éventuel). Les paramètres de maille obtenus sont automatiquement vérifiés dans la base de données CSD (Cambridge Structural Database). Si la structure cristalline est connue on arrête les mesures, sinon on définit une stratégie de collecte des données. Une collecte de données optimale implique un certain nombre de choix et de compromis, notamment le choix de la longueur d'onde, la distance cristal-détecteur, le temps d'exposition par image, les conditions d'oscillation, le pas de rotation, la redondance...etc.

#### **b) Traitement des données de la diffraction**

Lors de l'enregistrement, un certain nombre de facteurs concurrent à altérer les intensités mesurées, d'où l'ensemble des données acquises subissent quelques traitements en termes d'indexation, d'intégration et de correction des effets de Lorentz et de polarisation. L'acquisition des données s'effectue par le programme CryAlisCCD [7] tandis que les corrections des effets de Lorentz et de polarisation se fait par le programme CrysAlisRED [8]. Du point de vue pratique, après détermination du repère qui est la maille cristalline, on indexe les taches de Bragg définies dans ce repère puis on les intègre avec un profil tridimensionnel.

- **L'indexation** : consiste à attribuer à chaque pic de Bragg les indices de Miller correspondants, puis estimer la valeur précise des paramètres de maille par utilisation des conditions d'extinction systématiques.
- **L'intégration** : les pics de Bragg sont des taches lumineuses formées de plusieurs pixels. L'intégration est une sommation de ces pixels en profil 3D, ceci peut être fait par un soft comme « profil fitting ». La méthode consiste à appliquer un masque autour de chaque tache et mesurer par la suite l'intensité de chacune avec l'erreur associée, sans oublier la détermination du bruit de fond correspondant pour chaque intensité.
- **Corrections de l'intensité mesurée** : lors de l'expérimentation, l'intensité mesurée est entachée de plusieurs erreurs qui peuvent être liées à la nature du cristal (correction d'absorption et d'extinction), à la méthode de mesure (correction de Lorentz et de polarisation) et à l'instrumentation (divergence du faisceau), d'où l'exigence de corriger les intensités collectées avant les exploiter. Les corrections de Lorentz de polarisation et d'absorption sont faites au cours de l'intégration alors que la correction d'extinction est faite au cours de l'affinement.
- **Réduction des données** : consiste à moyenniser les intensités redondantes et les incertitudes associées.

### III.3.3. Résolution et affinement de la structure

#### a) Résolution structurale

La résolution structurale consiste à déterminer la distribution de la densité électronique atomique dans la maille cristalline à partir des données de la diffraction. Ceci revient à localiser les atomes dans la maille, d'où l'accès à une carte de densité plus précise à partir de laquelle on pourra positionner d'autres atomes. Plusieurs méthodes ont été développées pour la détermination structurale : on trouve la méthode de Patterson, les méthodes directes, la méthode de l'espace dual (intrinsic phasing) ou encore la méthode dite de *charge-flipping*.

#### - Méthode de Patterson

Cette méthode, appelée aussi méthode de l'atome lourd, est basée sur l'interprétation de la fonction de Patterson qui découle des modifications faites sur la densité électronique  $\rho(x,y,z)$  en remplaçant le module  $|F_{hkl}|$  et la phase  $\phi(hkl)$  du facteur de structure par son module au carré  $|F_{hkl}|^2$ , qui est proportionnel à l'intensité diffractée. C'est une fonction directement calculée à partir données expérimentales.

$$P(u,v,w) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F(hkl)|^2 e^{2i(hu+kv+lw)}$$

Les maxima de cette fonction sont appelés pics de Patterson, dont les coordonnées U, V et W présentent les vecteurs interatomiques dans la maille cristalline. La hauteur de chaque pic est proportionnelle au produit du nombre d'électrons des atomes impliqués. Cette caractéristique donne un avantage de détecter les vecteurs de position entre les atomes lourds.

Les propriétés de symétrie de la carte de Patterson (ensemble de pic de Patterson) permettent de localiser les positions des atomes lourds dans la maille cristalline. Une fois localisée, ces dernières serviront à calculer les phases approximatives  $\alpha(hkl)$  des facteurs de structure de chaque réflexion. Les  $\alpha(hkl)$  sont alors utilisés pour calculer la distribution de la densité électronique  $\rho(x,y,z)$  et enfin obtenir un modèle structural.

#### - Les méthodes directes

Les méthodes directes ont été introduites par Karle et Hauptman (prix Nobel de chimie en 1985), ce sont des méthodes statistiques basées sur des probabilités pour la détermination des phases en utilisant certaines contraintes :

- **Positivité** de la densité électronique  $\rho(r) > 0$  [9] apporte une restriction sur les sets de phase physiquement acceptable (déterminant de Hauptman  $\geq 0$ ).
- **Atomicité** de la densité électronique [10]
- **Symétrie** de la structure cristalline (origine).
- **Composition chimique** de la maille cristalline.

La connaissance des phases permet alors le calcul de la densité électronique et la déduction des positions atomiques. Ces méthodes font le plus souvent usage des grandeurs  $U$  et  $E$  liées directement aux facteurs de structures par les deux relations :

$$U(hkl) = \frac{F(hkl)}{\sum_k f_k} \text{ facteur de structure unitaire.}$$

$$|E(hkl)|^2 = \frac{|F(hkl)|^2}{\sum_k f_k^2} \text{ Facteur de structure normalisé.}$$

Cette méthode nous permet aussi de localiser les atomes relativement lourds. La synthèse de Fourier différence itérative donne les positions des atomes restants.

Les modèles structuraux obtenus ont été validés suivant les deux principaux facteurs de reliabilité non pondéré ( $R$ ) et pondéré ( $wR$ ) et d'une estimation de variance (GOF), ces facteurs permettent de calculer le degré de fiabilité de la maille proposée par rapport à la structure cristalline réelle.

#### *b) Affinement structurale*

L'ensemble des résultats obtenus par les méthodes de résolution structurale sont affinés afin d'optimiser le modèle issu de l'interprétation des cartes de densité électronique, par un procédé mathématique qui minimise le plus souvent l'écart entre les modules de facteurs de structure observés et les modules des facteurs de structure calculés. Il s'agit donc de modifier les valeurs des paramètres structuraux du modèle structural obtenu lors de la résolution en utilisant, le plus souvent, la méthode des moindres carrées pour ajuster au mieux les paramètres de chacun des atomes de la maille et trouver par suite un meilleur accord entre les facteurs de structure observés et calculés.

### **III.4. Spectroscopie infrarouge**

La spectroscopie infrarouge est une technique basée sur l'absorption des ondes infrarouges par un échantillon donné, induisant ainsi à la résonance de ses niveaux d'énergie, d'où l'information sur la nature des liaisons chimiques présentes dans le composé. L'absorption du rayonnement électromagnétique, de chaque type de liaison, dans une bande de longueur d'onde (relativement étroite) peut être légèrement modifiée par l'environnement de la liaison.

Cette spectroscopie, moléculaire et non destructive, est donc une méthode d'identification des différents groupements caractérisant une molécule organique ou inorganique.

La gamme spectrale de l'infrarouge se répartit en trois domaines :

- Le lointain infrarouge (30-400  $\text{cm}^{-1}$ )
- Le moyen infrarouge (400-4000  $\text{cm}^{-1}$ )
- Le proche infrarouge (4000-12500  $\text{cm}^{-1}$ )



Le moyen infrarouge constitue la partie la plus riche en information et la plus accessible expérimentalement. Les absorptions dans ce domaine forment une signature des composés examinés et permettent de déduire des particularités de structure.

Les modes de vibration d'un composé donné correspondent aux fréquences caractérisant le groupement étudié. Ces vibrations peuvent être classées en deux catégories :

**Les vibrations d'élongation (stretching)** : correspondent à une variation de la distance interatomique dans l'axe de la liaison entre les atomes. Ce mode d'absorption peut avoir deux natures différentes : élongation symétrique ( $\nu_s$ ) et élongation asymétrique ( $\nu_{as}$ ).

**Les vibrations de déformation (bending)** : se caractérisent par une modification de l'angle entre les deux liaisons. En principe, elles sont plus faibles que celles d'élongations, mais plus nombreuses et beaucoup plus sensibles à l'environnement car elles ont besoin pour se produire d'un volume plus important et risquent d'être encombrées par la présence d'atomes voisins. On distingue 4 types de modes de déformations : la rotation (rocking), le cisaillement (bending), le balancement (wagging) et la torsion (twisting).

- *Appareillage et acquisition des spectres*

Deux types de spectromètres peuvent être utilisés pour obtenir le spectre infrarouge : les spectromètres dispersifs et les spectromètres à transformée de Fourier.

En raison de la lenteur d'acquisition et de la complexité mécanique, les spectromètres à transformée de Fourier ont été développés pour répondre aux limitations régies par les spectromètres dispersifs. Dans ce dernier type de spectromètre, les rayons infrarouges de différentes fréquences balaient l'échantillon étape par étape. Ensuite les transitions qui provoquent l'excitation des modes normaux de vibration sont enregistrées séquentiellement dans le spectre, générant ainsi une lenteur d'acquisition des mesures. Pour pallier ce problème, ces instruments ont été largement remplacés par les spectromètres à transformée de Fourier qu'irradient l'échantillon simultanément par une gamme de fréquences permettant ainsi un gain de temps [11]. Les spectres ainsi obtenus moyennant cet appareil octroient une extrême précision en termes de longueurs d'onde.

La technique d'acquisition des spectres infrarouges, durant cette thèse, a été réalisée par analyse en mode réflexion totale atténuée ou ATR (Attenuated Total Reflexion). Le mode ATR, ne nécessitant aucune préparation préalable de l'échantillon, consiste à déposer l'échantillon à analyser sur un matériau à indice de réfraction très élevé, qui est généralement un cristal de diamant ou de germanium. Lorsqu'un faisceau infrarouge incident entre dans ce cristal, il subit une réflexion interne totale, se produisant au niveau de l'interface échantillon-cristal. Juste une fraction de ce faisceau est absorbée par l'échantillon. Alors que le faisceau totalement réfléchi,

est mesuré et tracé en fonction de la longueur par le spectromètre afin d'obtenir le spectre d'absorption infrarouge.

Pour l'ensemble de nos échantillons, les spectres infrarouges obtenus ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre BRUKER VERTEX 70 à transformée de Fourier, équipé d'un module ATR diamant Harrick MVP2, au Centre Universitaire Régional d'Interface (C.U.R.I.) de l'Université Sidi Mohamed Ben Abdellah de Fès. Les acquisitions ont été réalisées dans le domaine des fréquences comprises entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$ .

- **Principe de la spectroscopie infrarouge**

Le domaine infrarouge compris entre 4000  $\text{cm}^{-1}$  et 400  $\text{cm}^{-1}$  présente le domaine d'énergie de vibrations des molécules. Lorsque l'énergie apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber une partie du rayonnement et une diminution de l'intensité du faisceau incident sera marquée. La variation du moment dipolaire de la molécule pendant la vibration, montre que cette dernière est active en infrarouge. En fait, Lorsque la fréquence du champ électromagnétique coïncide avec la fréquence de vibration de la molécule, l'interaction crée excite la vibration de certaines liaisons et donc l'absorption de l'énergie de l'onde excitatrice. La fréquence à laquelle est absorbé le rayonnement correspond à une transition permise entre deux niveaux vibrationnels de la molécule, et dépend de la nature des liaisons, de la masse des atomes concernés et de l'environnement proche du groupement considéré [12]. D'où une bande d'absorption observée sur le spectre IR traduit l'énergie caractéristique de la liaison et du mouvement de vibration.

**III.4.1. Dénombrement des modes normaux de vibration**

L'analyse par spectroscopie infrarouge permet l'identification des différents groupements chimiques d'un composé. L'interprétation des spectres d'absorption se fait principalement sur la base des informations structurales des systèmes étudiés, ce qui nous aide à attribuer l'ensemble des fréquences observées aux différents modes de vibration.

L'objectif du dénombrement des modes normaux de vibration se stipule en la prédiction du nombre de vibration moléculaires actif en infrarouge ou en Raman, ceci nous permet de déduire par la suite le nombre de bandes susceptibles d'apparaître dans un spectre d'absorption. Pour établir cette étude, on fait recours à la théorie des groupes qui est l'outil mathématique permettant de passer de la symétrie du cristal au dénombrement des modes de vibration.

La périodicité du cristal réduit l'étude des vibrations à l'échelle de la maille dont la symétrie dépend du classement des modes normaux de vibration moléculaires, ce dernier nous renseigne sur le nombre de modes actifs. Les molécules conservent leur individualité à l'état solide, ceci est confirmé par la présence, dans les spectres d'absorption, des bandes voisines de celles

observées dans les spectres de la substance liquide ou gazeuse. Ce type de bande, dépendant de la fréquence mesurée, peut être interne ou externe.

- ***Vibrations internes et externes***

Les modes de vibration internes correspondent aux mouvements des atomes à l'intérieur de l'ion complexe. Leurs fréquences sont relativement élevées (200 à 4000 $\text{cm}^{-1}$ ) du fait que les atomes constituant l'entité moléculaire sont considérés comme fortement liés les uns des autres. Ce type de vibration est constitué à partir des déformations des molécules qui n'affectent pas la position du centre de gravité de l'ion considéré.

Les modes de vibrations externes se décomposent en modes de rotation et modes de translation, ils sont caractérisés par des fréquences plus basses, généralement inférieures à 200  $\text{cm}^{-1}$  du fait que les atomes ou les groupements d'atomes concernés sont moins liés entre eux. La connaissance de la structure cristalline de la maille et de ses éléments de symétrie permet le dénombrement des modes de vibration correspondant à chaque type de symétrie, d'où la nécessité d'introduire d'abord la notion de groupe moléculaire, groupe de site et groupe facteur suivi des modes normaux de vibration.

- ***Notion de groupe***

**a) Groupe moléculaire**

C'est le groupe auquel appartient une molécule à l'état libre. Cette molécule, placée au sein d'un cristal, possède des éléments de symétrie propres qui définissent un groupe ponctuel qu'on appelle groupe moléculaire (G.M).

**b) Groupe de site**

Une molécule, placée dans une maille cristalline, ne peut pas avoir une symétrie supérieure à celle considérée à l'état libre car la symétrie s'abaisse. On conclut ainsi, que le groupe de site (G.S) doit être un sous-groupe du groupe de la molécule G.M. et du groupe facteur G.F.

La symétrie de site est la symétrie à laquelle est soumise la molécule dans le cristal. Dans ce cas, le centre de masse de la molécule sera situé sur un site par lequel passe certains éléments de symétrie du cristal. Le groupe de site (G.S) est défini par l'ensemble des opérations que peuvent réaliser les éléments de symétrie du cristal se rencontrant au centre de masse de la molécule [13].

**c) Groupe facteur**

Il s'agit du groupe résultant des groupes d'espace et des groupes de translations dont les éléments sont les différents éléments de symétrie de la maille élémentaire. Chaque élément de ce groupe correspond à un élément du groupe ponctuel, avec les mêmes lois de composition interne, donc la même table de multiplication.

- **Les modes normaux de vibration**

Dans ces modes, tous les atomes de la molécule vibrent, à la même fréquence mais dans des directions ou avec des amplitudes différentes et passent simultanément par leur position d'équilibre. Au cours d'une vibration, le centre de gravité de la molécule reste inchangé.

Une molécule est constituée de  $N$  atomes, chaque atome possède trois degrés de liberté ayant un mouvement indépendant dans les trois directions de l'espace. Ceci se traduit par  $3N$  degrés de liberté qui décrivent le mouvement entier des atomes dans la maille. Parmi ces degrés de liberté, trois correspondent à une translation de toute la molécule dont tous les atomes se déplacent dans la direction, trois sont des rotations de la molécule et les degrés de liberté restants correspondent donc aux mouvements de vibration dont les atomes ne se déplacent pas tous dans une même direction. Ce sont ces mouvements de vibration qu'on appelle modes normaux de vibration.

En connaissant la symétrie moléculaire de la molécule et par application de la théorie des groupes, il est possible de dénombrer les modes normaux de vibration et prédire ainsi le nombre de bandes de vibration apparaissant dans le spectre d'absorption infrarouge ou Raman.

**III.4.2. Méthodes de dénombrement vibrationnel**

Le dénombrement des modes de vibration présents dans un cristal donné, peut être fait par deux méthodes. La 1<sup>ère</sup> méthode d'analyse, connue sous le nom du groupe facteur, considère la maille comme une seule molécule à  $N$  atomes dont la symétrie est celle du groupe ponctuel. La 2<sup>ème</sup> méthode, appelée méthode de site, décompose les contributions de chaque entité moléculaire reconnue dans le cristal.

- **Méthode du groupe facteur**

Cette méthode, développée par Bhagavantam [14], consiste à considérer une seule maille primitive du cristal comme une molécule polyatomique régie par la symétrie de son groupe ponctuel. En général, cette méthode permet de prédire le nombre de modes actifs en IR et en Raman sans préciser les modes internes et externes.

- **Méthode du groupe de site**

Cette méthode a été développée par Halford [13] et Hornig [15], elle permet la détermination de la symétrie des modes de vibration et classe les modes internes et externes de l'entité moléculaire. Cette méthode de corrélation se base essentiellement sur la symétrie de site des molécules ou des ions polyatomiques, qu'on utilise pour dénombrer les modes normaux de vibration en considérant que les autres groupements de la maille soient fixes dans leur position d'équilibre. Pour appliquer cette méthode d'analyse certaines notions interviennent : le groupe de symétrie auquel appartient l'entité moléculaire à l'état libre, aussi la symétrie à laquelle est

soumise la molécule dans le cristal (symétrie de site) et qui est définie par l'ensemble des opérations que peuvent réaliser les éléments de symétrie du cristal se rencontrant au centre de masse de la molécule. Dans ce cas, on peut déduire les vibrations des molécules dans la maille à partir de celle de la molécule isolée, ceci revient à établir la corrélation entre le groupe moléculaire et le groupe facteur à travers le groupe de site. Le diagramme de corrélation, ainsi établi, nous permet le dénombrement des modes de vibration internes et externes du cristal et la détermination des classes de représentations irréductibles du groupe facteur qui leur sont associées, en tenant compte du nombre d'entités moléculaires par maille.

La corrélation établie entre un groupe et le sous-groupe correspondant, provoque soit un effet de site ou un effet de couplage. Le 1<sup>er</sup> effet, conduit par la première corrélation entre G.M et G.S, engendre un abaissement de symétrie d'où un éclatement des modes dégénérés est observé, ceci se traduit par une séparation des groupements d'une dizaine de  $\text{cm}^{-1}$  sur le spectre IR ou Raman. La 2<sup>ème</sup> corrélation faite entre G.S et G.F, renseigne sur l'effet dynamique du couplage vibrationnel entre les molécules de la maille primitive.

Dans la démarche du dénombrement vibrationnel par la méthode du site, on considère que les ions monoatomiques sont des ensembles rigides qui peuvent effectuer que des mouvements de translation, dans ce cas les modes normaux qui lui sont associés sont déterminés par la symétrie du site occupé par l'ion.

- **Règles de sélection**

Généralement, lors du passage d'un groupe à un sous-groupe, les représentations irréductibles se distribuent en différents modes de vibration, qu'on classe par la suite comme étant actifs, inactifs ou silencieux grâce aux tables de corrélation. Ces tables regroupent un ensemble d'informations qui sert à sélectionner les modes normaux de vibration du cristal étudié.

- **Dénombrement des modes normaux de vibration**

Par application d'une ou des deux méthodes de dénombrement et de la théorie des groupes, on peut dénombrer, en se basant aussi sur les informations cristallographiques, les modes de vibration des groupements moléculaires constituant une phase cristalline.

On considère une molécule à N atomes, on a 3N coordonnées cartésiennes. Les caractères de la représentation réductible  $\chi(\Gamma_{3N})$ , représentant l'effet de chaque opération de symétrie, sont données par la relation suivante [16] :

$$\chi(\Gamma_{3N}) = N_j (2\cos\alpha \pm 1)$$

$N_j$ : étant le nombre d'atomes inchangés par l'opération j.

$\alpha = 2\pi/n$  : c'est l'angle de rotation pour l'opération de symétrie considérée ( $\alpha=0$  pour l'identité et pour un plan  $\sigma$ ,  $\pi$  pour un centre  $i$ , et  $2\pi/n$  pour un axe  $C_n$  ou  $S_n$ ).

On attribue un « + » quand il s'agit des opérations propres (E, C<sub>n</sub>) et un « - » quand il s'agit des opérations impropres (S<sub>n</sub>, I, σ).

La formule de  $(2\cos\alpha \pm 1)$ , représente la contribution des coordonnées d'un atome au caractère de la représentation réductible.

La représentation réductible  $\Gamma_{3N}$  se répartit en somme directe des représentations irréductibles du groupe de symétrie. Le nombre de répétition de chaque représentation irréductible dans la représentation réductible est calculé par la formule de  $n(\Gamma_i)$ , permettant ainsi la détermination du nombre total des modes de vibration.

$$n(\Gamma_i) = \frac{1}{g} \sum_j g_j \chi_i(\Gamma_i) \chi_j$$

- $g$  : C'est l'ordre du groupe, c'est le nombre d'éléments de symétrie du groupe.
- $g_j$  : Le nombre d'opération de symétrie de la  $j^{\text{ème}}$  classe,
- $\chi_i(\Gamma_i)$  : Le caractère correspondant à la représentation irréductible  $\Gamma_i$  de la  $j^{\text{ème}}$  classe,
- $\chi_j$  : Le caractère de la représentation réductible dans chaque classe d'opération  $j$ .

### III.5. Analyse thermique

L'analyse thermique permet l'étude des propriétés thermiques des matériaux synthétisés. Ceci se fait par la mesure des variations de masse d'un échantillon susceptible de subir soit un changement d'état ou une réaction de décomposition ou de polymérisation en fonction d'un cycle de température qui s'effectue sous atmosphère oxydante, réductrice ou inerte.

L'étude du comportement thermique est réalisée par une analyse thermogravimétrique couplée avec l'analyse thermique différentielle ATD/ATG. Ces analyses simultanées associent les variations de masse à des phénomènes enthalpiques, endothermiques ou exothermiques en fonction de la température.

L'analyse du comportement thermique des structures, est réalisée à l'aide d'un appareil type SDT-Q600 commercialisé par TA Instruments. La température de chauffage commence de l'ambiante jusqu'à 1000°C avec une vitesse de 10°C/min. Les analyses ont été effectuées sur des échantillons dans des creusets en alumine ouverts sous flux d'air.

#### III.5.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique consiste à suivre la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température. Cette variation peut être soit une perte de masse due à une déshydratation ou/et à une décomposition du système étudié soit un gain de masse lors de la fixation de gaz par exemple. En général, le thermogramme se présente sous forme de paliers dont chaque domaine traduit la transformation que subit l'échantillon au cours du chauffage.

### III.5.2. Analyse différentielle (ATD)

L'étude thermique assistée par l'analyse différentielle consiste en la mesure de la différence de température produite entre un échantillon et une référence lorsque les deux sont chauffés sous la même atmosphère. La différence de température  $\Delta T$  entre la référence et l'échantillon est suivie puis tracée sous forme de thermogramme différentiel. Les pics présents dans un thermogramme différentiel résultent des changements physiques ou des réactions chimiques induites par chauffage de l'échantillon. Les pics résultants de ces différentes transformations peuvent être soit exothermiques soit endothermiques.

### IV. Etude de l'activité antioxydante

Les antioxydants sont des éléments protecteurs qui agissent comme capteurs de radicaux libres, ils peuvent être de nature organique (composés phénoliques) ou organométallique (complexe de métaux de transition) [17, 18]. Plusieurs tests *in vitro* peuvent être effectués pour l'évaluation de l'activité antioxydante des matériaux synthétisés. On a utilisé trois tests durant notre travail de thèse : le test utilisant le 2,2-Diphényl-1-picrylhydrazyl (DPPH), le test Ferric Reducing Antioxidant Power (FRAP) et le test du phosphomolybdène (PM).

#### IV.1. Test du DPPH

##### IV.1.1. Principe de la méthode

Le radical 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl (DPPH), de couleur violette intense, est considéré comme l'un des composés les plus utilisés pour l'évaluation de l'activité antioxydante *in vitro* en raison de sa stabilité radicalaire et la simplicité de l'analyse. Dans cet essai, l'antioxydant réduit et décolore le radical DPPH (de couleur violette) en 2,2-diphényl-1-picryl hydrazine de couleur jaune. L'ampleur de la réaction dépendra de la capacité des antioxydants à fournir des protons. Les résultats obtenus sont exprimés en pourcentage d'inhibition du radical libre DPPH en fonction des concentrations des composés.

##### IV.1.2. Protocole expérimental

Le protocole adopté pour l'évaluation de la capacité du matériau à piéger les radicaux libres est celui rapporté par Blois [19]. Le DPPH est solubilisé dans le méthanol absolu pour avoir une solution de  $1.01 \times 10^{-1}$  M. Une série de solutions de concentrations de 4.0, 2.0, 1.0, 0.5 et 0.25 mg/mL sont préparées à partir des produits à tester. 100  $\mu$ L de ces solutions sont mélangés à 10 mL d'une solution méthanolique de DPPH. La lecture est effectuée par la mesure de l'absorbance à 517 nm par un spectrophotomètre UV-visible après 30 min. Pour chaque dilution, on prépare un blanc, constitué de 100  $\mu$ L de la solution testée additionnée de 10 mL de méthanol. Le contrôle négatif est composé de 10 mL de la solution méthanolique au DPPH et de 100  $\mu$ L de méthanol. Le contrôle positif est représenté par une solution d'un antioxydant

standard l'hydroxytoluène butylé (BHT) dont l'absorbance est mesurée dans les mêmes conditions que l'échantillon test. Le pourcentage d'inhibition des radicaux libres de chaque solution diluée a été calculé selon la formule suivante :

$$\text{Inhibition \%} = [(Ab_{\text{Scon}} - Ab_{\text{Stest}}) / Ab_{\text{Scon}}] \times 100$$

$Ab_{\text{Scon}}$  : l'absorbance de la solution contrôle qui contient uniquement la solution de DPPH.

$Ab_{\text{Stest}}$  : l'absorbance de la solution contenant la solution de DPPH plus l'échantillon test.

Pour chaque essai, les tests ont été effectués trois fois successives. La concentration du composé test nécessaire pour inhiber 50% des radicaux DPPH notée  $IC_{50}$ , est calculée graphiquement par régression linéaire du graphe, dont les abscisses représentent les concentrations du composé test et les ordonnées indiquent les pourcentages d'inhibition associés.

## IV.2. Test FRAP

### IV.2.1. Principe de la méthode

La méthode FRAP (Ferric Reducing Antioxidant Power) a été développée par Oyaizu [20]. Elle est basée sur la réduction de l'ion ferrique ( $Fe^{3+}$ ) présent dans le complexe  $K_3Fe(CN)_6$  en ion ferreux ( $Fe^{2+}$ ). En fait, le  $Fe^{3+}$  participe à la formation du radical hydroxyle par la réaction de Fenton. Cette méthode évalue le pouvoir réducteur des composés. Une augmentation de l'absorbance correspond à une augmentation du pouvoir réducteur du composé étudié.

### IV.2.2. Protocole expérimental

Dans un tube à essai contenant 0,5 mL de la solution de l'échantillon (0,1 mg/mL), nous avons ajouté 2,5 mL de tampon phosphate (0,2 M, pH 6,6) puis 2,5 mL d'hexacyanoferrate de potassium [ $K_3Fe(CN)_6$ ] 1% dans l'eau distillée. L'ensemble est incubé à 50°C pendant 20 min. Une partie (2,5 mL) d'acide trichloracétique (10%) a été ajoutée au mélange, qui est ensuite centrifugé à 3000 rpm pendant 10 min. La couche supérieure de la solution (2,5 mL) a été mélangée avec de l'eau distillée (2,5 mL) et  $FeCl_3$  (0,5 mL, 0,1%) fraîchement préparé dans de l'eau distillée et l'absorbance a été mesurée à 700 nm. Un blanc sans échantillon est préparé dans les mêmes conditions. L'acide ascorbique, l'acide tannique et l'acide gallique ont été utilisés comme des standards. L'augmentation de l'absorbance indique une augmentation du pouvoir réducteur des fractions testées. Les analyses ont été trois fois répliquées et les résultats sont présentés sous forme de moyenne.

## IV.3. Test PM

### IV.3.1. Principe de la méthode

La procédure du test de phosphomolybdène a été décrite par Prieto *et al.* [21]. Elle est basée sur la réduction du Mo(VI) en Mo(V) par le composé antioxydant et la formation subséquente d'un complexe verdâtre (phosphate/Mo(V)) à pH acide.



**IV.3.2. Protocole expérimental**

Une quantité de 0,3 mL (25 µg/mL, 50 µg/mL, et 100 µg/mL) a été mélangée avec 3 mL de la solution de réactif (0,6 M d'acide sulfurique, 28 mM de phosphate de sodium et 4 mM de molybdate d'ammonium). Les tubes contenant la solution de réaction ont été bouchés et incubés dans un bain d'eau bouillante à 95°C pendant 90 min. Après refroidissement à température ambiante, l'absorbance de chaque solution a été mesurée à 695 nm en utilisant un spectrophotomètre UV-visible. Le méthanol (0,3 mL) a été utilisé comme blanc et l'acide gallique comme étant l'antioxydant standard.

**Références bibliographiques**

- [1] Hurlé, DJT., *Structure microscopique des cristaux*, Springer Verlag, **1993**.
- [2] Werner, PE., *Chemica Scripta*, **1986**, 26A, 57-64.
- [3] Young, RA., Wiles, DB., *Journal of Applied Crystallography*, **1982**, 15, 430-438.
- [4] Ewald, PP., *International Union of Crystallography*, **1962**.
- [5] Bragg, WH., *Nature*, **1908**, 78, 293-294.
- [6] Hill, RJ., Fisher, RX., *Journal of Applied Crystallography*, **1990**, 23, 462-468.
- [7] CrysAlis, CCD., *CrysAlis Red. Xcalibur PX Software, Oxford Diffraction Ltd., Abingdon, England*, **2008**.
- [8] Agilent, CrysAlis PRO. Agilent Technologies, Yarnton, England, **2010**.
- [9] Karle, J., Hauptman, H., *Acta Crystallographica*, **1964**, 17, 392-396.
- [10] Sayre, D., *Acta Crystallographica*, **1952**, 5, 60.
- [11] Stuart, B., *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, **2004**, 45-70.
- [12] Hollas, MJ., *Modern spectroscopy*, John Wiley & Sons, **2004**.
- [13] Halford, RS., *Journal of Chemical Physics*, **1946**, 14, 8-15.
- [14] Bhagavantam S., Venkataryudu T., *Proceedings Mathematical Sciences*, **1939**, 9, 224-258.
- [15] Hornig, DF., *Journal of Chemical Physics*, **1948**, 16, 1063-1076.
- [16] Papousek D., Aliev M., *Molecular vibrational-rotational spectra*, Elsevier, New York, **1982**.
- [17] Thompson, M, Williams CR., *Analytica Chimica Acta*, **1976**, 82, 375-381.
- [18] Ejidike, IP., Ajibade, PA., *Molecules*, **2015**, 20, 9788-9802.
- [19] Blois, MS., *Nature*, **1958**, 181, 1199-1200.
- [20] Oyaizu, M., *The Japanese Journal of Nutrition and Dietetics*, **1986**, 44, 307-315.
- [21] Prieto, P., Pineda, M., Aguilar, M., *Analytical Biochemistry*, **1999**, 269, 337-341.

**Chapitre III**

**Synthèse, caractérisation structurale,  
spectroscopique, thermique et biologique  
d'un phosphite hybride**

## I. Introduction

Un matériau hybride est un système dans lequel coexiste à la fois des espèces organiques et inorganiques. Ce type de matériaux présente un grand intérêt fondamental et appliqué car il combine dans la même matrice les propriétés du matériau inorganique (propriétés optiques, magnétiques, électriques, dureté...) avec celles de la matrice organique (facilité de mise en œuvre, contrôle de la balance hydrophile-hydrophobe). Cette association confère aux matériaux synthétisés des propriétés complètement nouvelles, qui génèrent des réseaux tridimensionnels potentiellement poreux et induit par la suite un nouveau champ d'investigation. L'architecture de ces matériaux dépend d'une part de la nature de l'ion métallique et de celle du ligand organique, et d'autre part des conditions de synthèse. Ceci permet de faire varier la composition et la structure de ces matériaux selon l'application visée [1].

L'élaboration de cette classe de matériaux est basée essentiellement sur la chimie douce [2]. Cette méthode de synthèse, mettant en jeu divers types de réactions chimiques (polymérisation, condensation), permet de générer un nouveau système combinant à température ambiante les propriétés individuelles de chacune des composantes et de nouvelles propriétés résultantes par des effets synergiques [3-9]. L'objectif de notre recherche est la synthèse de nouveaux matériaux hybrides à base de phosphites, de métaux de transition et de molécules organiques sélectionnées qui peuvent soit jouer le rôle d'agents de structuration soit le rôle d'un ligand couronnant le système inorganique. Dans ce type de matériaux, les molécules organiques sont souvent localisées au niveau des cavités ou au niveau des anneaux, leurs protonations assurent à la fois l'électroneutralité et la cohésion du réseau cristallin. De plus, leur élimination de la structure peut conduire, des fois, à de nouveaux matériaux inorganiques poreux prometteurs.

Ce type de matériaux couvrent des champs très variés telles que les propriétés de résistance mécanique [10], l'optique non linéaire (ONL) [11, 12], l'électronique [13], l'optoélectronique [14-16], la catalyse hétérogène [17, 8], le développement du système magnétique [19], la corrosion [20] et les biomatériaux [21, 22]. Le type d'interaction des entités organiques et inorganiques, nous permet de distinguer deux classes des matériaux hybrides [23, 24] :

- Les hybrides de classe I, pour lesquels seule une liaison relativement faible de type liaison hydrogène ou Van der Waals assure le lien entre les composantes organiques et inorganiques, ceci étant le cas de la structure hybride qui sera présentée dans ce chapitre.
- Dans les hybrides de classe II, les parties organiques et inorganiques sont reliées par des interactions fortes, de type covalente ou ionique, permettant ainsi l'obtention de systèmes plus au moins solides par le piégeage efficace de la partie organique.

L'étude bibliographique dédiée à ce type de matériaux hybrides révèle la synthèse et la caractérisation de plusieurs phosphites hybrides à base de cobalt [8, 25-39]. Dans cette optique, on a réussi la synthèse d'un nouveau matériau hybride à base de phosphite et de putrescine (1,4-diaminobutane). Sa caractérisation a été conduite par la diffraction des rayons X sur mono cristal, la spectroscopie IR et l'analyse du comportement thermique. Une étude de son activité biologique a été entreprise afin d'évaluer son pouvoir antioxydant et antimicrobien.

## II. Synthèse

Le phosphite de cobalt  $(C_4N_2H_{14})[Co(H_2PO_3)_4].2H_2O$  a été synthétisé par voie humide à température ambiante. On dose la 1<sup>ère</sup> solution ( $S_1$ ) qui contient l'acide phosphoreux  $H_3PO_3$  (2 mmol) par le 1,4-diaminobutane (dabn) jusqu'à pH=4, on maintient l'agitation de cette solution pendant 3h puis on prépare une 2<sup>ème</sup> solution ( $S_2$ ) par dissolution de 400 mg de carbonate de cobalt  $CoCO_3.H_2O$  dans une solution aqueuse d'acide phosphoreux (6 mmol). Le mélange des deux solutions ( $S_1$ ) et ( $S_2$ ) est agité pendant 5h puis mis au repos pour une évaporation lente. Au bout de deux semaines, des cristaux roses sous forme d'hexagones ont été triés et lavés avec l'éthanol. Les cristaux formés sont stables à l'air dans les conditions ambiantes.

## III. Détermination structurale par diffraction des rayons X

Les intensités diffractées sur un monocristal de dimensions  $0.25 \times 0.25 \times 0.25$  mm ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre Agilent Gemini S équipé d'un détecteur bidimensionnel carré du type CCD, utilisant la radiation monochromatique  $K_\alpha$  du Mo ( $\lambda = 0,7173$  Å). L'analyse des données acquises a été effectuée à l'aide du programme CrysAlisPro [40]. La résolution structurale a été faite par la méthode de *charge-flipping* en utilisant le programme olex2.solve [41] et l'affinement de la structure a été effectué à l'aide du logiciel Olex2.refine [42] en utilisant la minimisation de Gauss Newton.

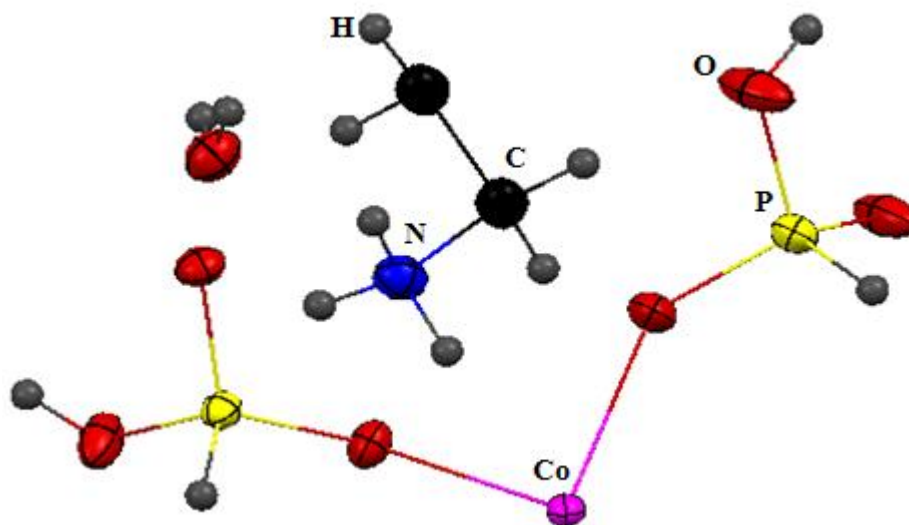
Tous les atomes non hydrogène ont été affinés de manière anisotrope, tandis que les atomes d'hydrogène ont été inclus dans le modèle à des positions calculées, affinés par un modèle rigide avec leur valeur  $U_{iso}$  fixée à la valeur de  $U_{eq}$  par un facteur constant de l'atome auquel il est attaché (valeur par défaut : 1,2). Les paramètres concernant la collecte des données et le résultat de l'affinement de la structure sont consignés dans le Tableau III.1. Les coordonnées atomiques fractionnaires et les paramètres de déplacement isotropes ( $U_{iso}$ ) ou équivalents ( $U_{eq}$ ) sont rapportés dans l'annexe.

**Tableau III.1** : Données cristallographiques et conditions de mesure du  $\text{CoH}_{26}\text{C}_4\text{N}_2\text{O}_{14}\text{P}_4$ .

<b>Données cristallographiques</b>	
Formule chimique	$\text{CoH}_{26}\text{C}_4\text{N}_2\text{O}_{14}\text{P}_4$
Masse molaire (g/mol)	509,08
Système cristallin, groupe d'espace	Triclinique, $P\bar{1}$
Température (K)	298
$a, b, c$ (Å)	5.4814(3), 7.5515(4), 10.8548(6)
$\alpha, \beta, \gamma$ (°)	88.001(4), 88.707(5), 85.126(5)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	447,33(4)
$Z$	1
Type de radiation	Mo $K_\alpha$
$\theta_{\text{min}} - \theta_{\text{max}}$ (°)	1,9 – 27,8
Dimension du cristal (mm)	0,25 × 0,25 × 0,3
Coefficient absorption $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1,39
<b>Collecte des données</b>	
Diffractomètre	Agilent Gemini S
Nombre de réflexions mesurées	9480
Nombre de réflexions indépendantes	1878
Nombre de réflexions satisfaisants [ $I > 2\sigma(I)$ ]	137
$R_{\text{int}}$	0,024
Limite des indices de Miller	$h = -6 \rightarrow -7$ $k = -9 \rightarrow -9$ $l = -13 \rightarrow -14$
<b>Affinement</b>	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0,026, 0,072, 1,03
Nombre de réflexions uniques	2005
Nombre de paramètres affinés	137
Nombre de paramètres restreints	12

### III.1. Description structurale

Le phosphite hybride  $(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{14})[\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_3)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  cristallise dans le groupe d'espace  $P\bar{1}$  du système triclinique. La Figure III.1 présente son unité asymétrique, qui est constituée d'un cation organique protoné  $(\text{C}_2\text{NH}_7)^+$ , d'un anion minéral  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_3)_2]^-$  et d'une molécule d'eau libre. La structure cristalline peut être décrite par un réseau tridimensionnel formé à partir des entités organiques et inorganiques liées entre elles par des atomes d'oxygène communs et à travers des liaisons électrostatiques.



**Figure III.1 :** L'unité asymétrique du phosphite hybride  $(C_4N_2H_{14})[Co(H_2PO_3)_4].2H_2O$ .

### III.1.1. Description et discussion de la partie anionique $[Co(H_2PO_3)_4]^{2-}$

La phase hybride de cobalt est constituée des octaèdres  $CoO_6$  qui partagent leurs sommets avec les oxygènes provenant du pseudo tétraèdre formant ainsi une chaîne linéaire infinie. La projection du réseau cristallin (Figure III.2) selon le plan (bc) montre que l'entité inorganique se regroupe en chaînes infinies qui s'empilent parallèlement dans une séquence de type AA, alors que la partie organique réside en alternance dans l'espace d'inter-chaînes.

L'atome du cobalt situé dans une position spéciale de Wyckoff (4f) avec une symétrie  $C_i$ , adopte une géométrie octaédrique. Dans l'octaèdre  $CoO_6$ , l'atome de Cobalt est coordonné à six atomes d'oxygène dont quatre atomes provenant du groupement phosphite P(5), qui forment son plan équatorial, tandis que les deux autres atomes d'oxygène en position axiale appartiennent au groupement P(7). Les distances interatomiques et les angles entre les liaisons dans l'octaèdre  $CoO_6$  sont résumés dans le Tableau III.2. Le calcul de la somme des valences des liaisons Co–O (Tableau III.3) donne la valeur de 1,9 qui est proche de l'état d'oxydation du  $Co^{2+}$ , ceci confirme l'équilibre de la charge attendue [43].

La longueur des liaisons (Co–O) varie entre 2,0920(1) et 2,1519(1) Å avec une distance moyenne  $\langle Co-O \rangle$  de 2,1258 Å. Cette valeur est comparable à celle trouvée dans d'autres phosphites de Cobalt :  $(NH_4)_2Co_2(HPO_3)_3$  [ $d(Co-O) = 2,1256$  Å] [32],  $(C_4N_8H_{12})Co(HPO_3)_2(C_2O_4)_3$  [ $d(Co-O) = 2,113$  Å] [28],  $NaCo(H_2PO_3)_3.H_2O$  [ $d(Co-O) = 2,101$  Å] [44],  $(C_{10}H_8N_2)Co(H_2PO_3)_2$  [ $d(Co-O) = 2,146$  Å] [34],  $(C_6H_{16}N_2)M(HPO_3)F$  [ $d(Co-O) = 2,110$  Å] [27] et  $(C_2H_{10}N_2)Co_3(HPO_3)_4$  [ $d(Co-O) = 2,134$  Å] [25].

Les angles équatoriaux  $\angle O2-Co1-O2$  et  $\angle O4-Co1-O4$  du polyèdre  $CoO_6$  qui mesurent respectivement  $180^\circ$  et  $179,984^\circ$ , montrent que la configuration plan carrée autour du métal n'est pas trop distordue, ceci peut être confirmé par le calcul de l'indice de distorsion des longueurs de liaisons autour de l'atome de cobalt selon la formule [45, 46] :

$$\Delta_{oct} = \frac{1}{6} \sum \left[ \frac{(R_i - \bar{R})}{\bar{R}} \right]^2$$

$\bar{R}$  : la longueur de liaison moyenne.  $R_i$  : la longueur de liaison individuelle.

La distorsion calculée  $\Delta_{oct}$  autour de l'atome Co est de l'ordre de  $1,476 \times 10^{-7}$ . Cette valeur indique une faible déformation de l'octaèdre. Ce résultat est comparable avec les valeurs compilées par Wilder [47] pour les octaèdres  $CoO_6$  dans les structures cristallines, qui trouve 672 longueurs de liaisons entre 1,959 et 2,517 Å.

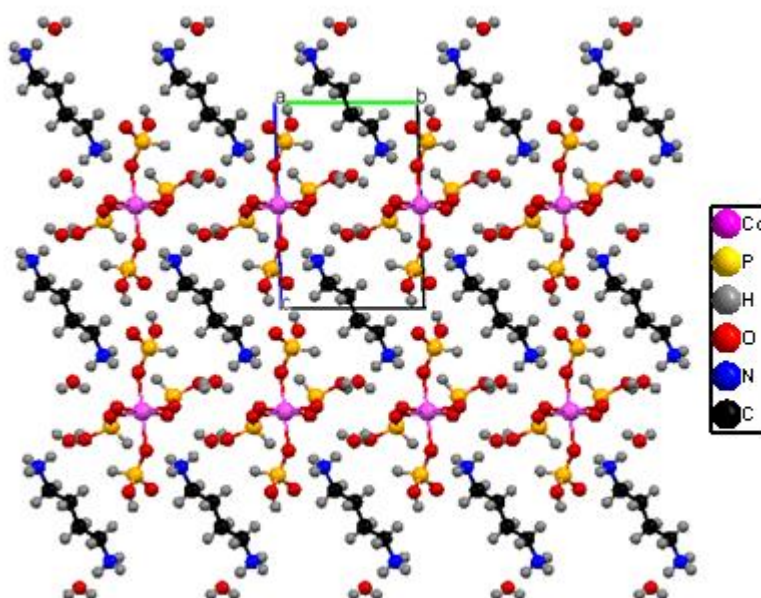


Figure III.2 : Projection de la structure selon la direction [100].

Tableau III.2. Distances (Å) Co–O et Angles de liaisons ( $^\circ$ ) O–Co–O.

Co1	O2	O3	O4	O2	O3	O4
O2	<b>2,133(1)</b>	88,261(2)	89,985(3)	180	91,73(2)	89,98(3)
O3	2,942(2)	<b>2,092(1)</b>	87,417(3)	91,73(2)	179,98	92,58(2)
O4	3,029(2)	2,932(2)	<b>2,151(1)</b>	90,01(3)	87,41(2)	179,98
O2	4,267(2)	3,033(2)	3,030(2)	<b>2,133(1)</b>	91,73(2)	90,01(3)
O3	2,942(2)	4,184(2)	2,932(2)	3,033(2)	<b>2,092(1)</b>	87,41(2)
O4	3,030(2)	3,068(2)	4,303(3)	3,029(2)	2,932(2)	<b>2,151(1)</b>

Les distances Co–O sont mentionnées tout au long de la diagonale du tableau.

Les angles O–Co–O sont au-dessus de la diagonale.

Les distances O–O sont au-dessous de la diagonale.



### III.1.2. Valence de liaison

#### - Notion de valence de liaison

Selon Pauling [48], lors de la vérification de structures cristallines, il est possible d'assigner à chaque liaison chimique une valence de liaison telle que la somme des valences de chaque liaison soit égale à la valence de l'atome. En général, la longueur de la liaison chimique est une fonction unique de la valence de liaison, ce qui fournit une méthode puissante de prédiction et d'interprétation des longueurs de liaisons dans les structures [49, 50].

Diverses méthodes de calcul des valences de liaison ont été proposées [49, 51]. La méthode la plus utilisée est celle développée par Brown [49]. La variation de la valence d'une liaison est calculée selon la relation suivante :

$$S_{ij} = \exp \left[ \frac{(R_{ij}^0 - d_{ij})}{b} \right]$$

$b = 0,37 \text{ \AA}$  : une constante universelle [52]

$d_{ij}$  : distance entre les atomes "i" et "j".

$R_{ij}^0$  : paramètre dépendant de la nature des atomes "i" et "j".

Les valeurs empiriques des paramètres  $R_{ij}^0$  et  $b$  pour différentes liaisons ont été calculées par Brown et Altermatt à partir de structures cristallines répertoriées dans la littérature. Les valeurs de  $R_{ij}^0$  utilisées sont extraites de la référence [53]. Selon Brown, dans une structure donnée, la valence de chaque atome est  $S_i = \sum s_{ij}$  [52]. Cette sommation est généralement restreinte aux plus proches voisins de l'atome  $i$ .

#### - Distribution des sommes de valences de liaisons

Le calcul de distribution des sommes de valences des liaisons Co–O par la méthode de Brown, conduit à une valeur de 1,9. Ceci concorde avec l'état d'oxydation du  $\text{Co}^{2+}$  et confirme par la suite l'équilibre de la charge attendu.

**Tableau III.3** : Bilan des liaisons de valence pour le système  $(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{14})[\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_3)_4].2\text{H}_2\text{O}$ .

	Co-O2	Co-O2	Co-O3	Co-O3	Co-O4	Co-O4		
Dij	2,133	2,133	2,092	2,092	2,152	2,152	Si	$\Sigma th$
Sij	0,303	0,303	0,34	0,34	0,288	0,288	1,9	2

La structure cristalline de la phase hybride présente deux atomes de phosphore P(5) et P(7) occupant les deux la même position générale de Wyckoff (2i) et adoptant la symétrie  $C_1$ . Les deux groupements phosphites sont entourés par un atome d'oxygène de type hydroxyle (P–OH), deux atomes d'oxygènes de type non hydroxyle (P–O) et un atome d'hydrogène, situé dans une géométrie tétraédrique décrite dans le Tableau III.4. Les atomes d'oxygènes O6(P5)

et O9(P7) peuvent être considérés comme donneurs d'hydrogène, tandis que les oxygènes terminaux (O2, O4) du P(5) et (O8, O3) du P(7) comme des accepteurs d'hydrogène. Cette coordination explique la différence observée entre les distances des liaisons P–O dans le pseudo tétraèdre de l'ion di-hydrogénophosphite. Les distances P–O(T) relatives aux oxygènes terminaux sont courtes par rapport à la distance P–OH dans les deux groupements phosphites. Les valeurs moyennes des angles O–P–O et O–P–H sont respectivement de l'ordre (111,24°, 107,543°) pour P5 et (111,5°, 107,093°) pour P7. Ces valeurs sont en bon accord avec celles rapportées dans d'autres phosphites hybrides [26, 31, 33, 37]. La valeur moyenne des angles  $\angle\text{Co–O–P}$  qui mesure 131,685° est comparable à celle observée dans des phosphites analogues [28, 29].

Le réseau inorganique de la phase hybride donné dans la Figure III.3 est formé par la jonction alternative des polyèdres qui mettent en commun leurs sommets via les atomes d'oxygène O4 et O2 provenant du P(5) et forment ainsi une chaîne linéaire infinie le long de l'axe c. Les pseudos tétraèdres des groupements P(5) et P(7) servent de ponts reliant chacun les octaèdres CoO6, d'où la distance Co–Co qui s'en suit vaut 5,4814(3) Å. Chaque chaîne présente une cavité constituée de quatre cycles (4MR) dont l'empilement parallèle génère une séquence de type AA lié et stabilisé par des liaisons hydrogène provenant des molécules d'eau et de l'hydrogène acide du groupement phosphite.

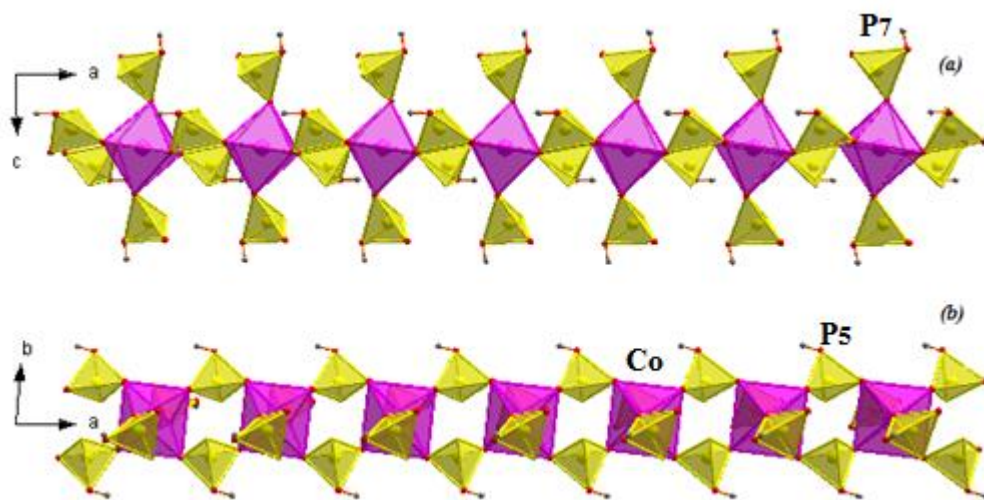
**Tableau III.4** : Distances (Å) et Angles de liaisons (°) du groupement phosphite.

P5	O2	O4	O6	H5
O2	<b>1,5049(1)</b>	117,529(4)	109,590(3)	108,959(4)
O4	2,5749(1)	<b>1,5065(1)</b>	106,602(4)	107,075(4)
O6	2,5154(4)	2,4696(1)	<b>1,5732(1)</b>	106,595(4)
H5	2,2401(1)	2,2085(1)	2,2719(1)	<b>1,2410(1)</b>
P7	O3	O8	O9	H7
O3	<b>1,4985(1)</b>	115,592(3)	108,235(3)	109,294(4)
O8	2,5333(1)	<b>1,4954(1)</b>	110,687(4)	111,145(4)
O9	2,4804(1)	2,5157(1)	<b>1,5626(1)</b>	100,842(4)
H7	2,2953(1)	2,3186(1)	2,2218(1)	<b>1,3127(1)</b>

Les trois distances P–O et la distance P–O sont mentionnées tout au long de la diagonale du tableau.

Les angles O–P–O et O–P–H sont au-dessus de la diagonale.

Les distances O–O et O–H sont au-dessous de la diagonale.



**Figure III.3 :** (a) Projection de la chaîne inorganique selon le plan (ac)  
 (b) Chaîne linéaire infinie montrant les cavités à 4 cycles le long de [001].

#### III.1.4. Description et discussion de la partie cationique $(C_4N_2H_{14})^{2+}$

Le 1,4-diaminobutane (dabn) est une molécule organique de formule  $C_4N_2H_{12}$ , connu aussi sous le nom de putrescine, appartenant à la classe des amines. Ce composé, dont l'odeur nauséabonde, est utilisé dans la synthèse de pesticides et de médicaments. Selon le protocole expérimental, la protonation de la putrescine conduit aux cations putrescinium où les deux azotes terminaux sont chargés positivement. La matrice organique étant centrosymétrique et possédant une configuration gauche<sup>+</sup> trans gauche<sup>-</sup>, se comporte comme agent dirigeant la structure cristalline. Les cations organiques, maintenus isolés les uns des autres, résident au milieu des chaînes inorganiques et assurent ainsi la cohésion du réseau inorganique à travers la génération de liaisons hydrogène de type N—H $\cdots$ O.

Au total, la putrescine génère six liaisons hydrogène sur ses deux atomes d'azote ( $H_{12A}$ ,  $H_{12B}$  et  $H_{12C}$  de  $N_{12}$ ) qui interagissent avec les atomes d'oxygènes ( $O_{(3)}$ ,  $O_{(6)}$  et  $O_{(8)}$ ) provenant du groupement phosphite, d'où la distance  $C_{10}-C_{10}$  étant plus longue que  $C_{10}-C_{11}$  qui met en jeu le carbone porteur du groupement ammonium. Les principales distances interatomiques et angles de liaisons du cation  $(C_4N_2H_{14})^{2+}$  consignés dans le Tableau III.5, sont comparables avec ceux trouvés dans des structures à base de putrescine [54-58]. La Figure III.4 montre que les entités anioniques  $[Co(H_2PO_3)_4]^{2-}$  et les cations organiques qui leur sont liés forment des chaînes imbriquées de façon perpendiculaire au plan ab. Ceci résulte en une cohésion unidimensionnelle des chaînes inorganiques d'une part et d'un système tridimensionnel de liaisons hydrogène d'autre part.

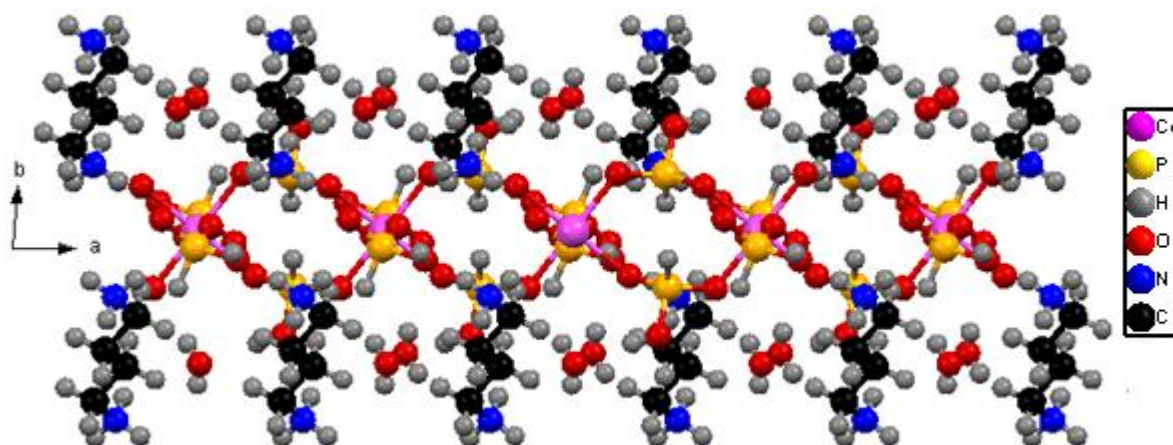


Figure III.4 : Projection des chaînes hybrides empilées le long de la direction [001].

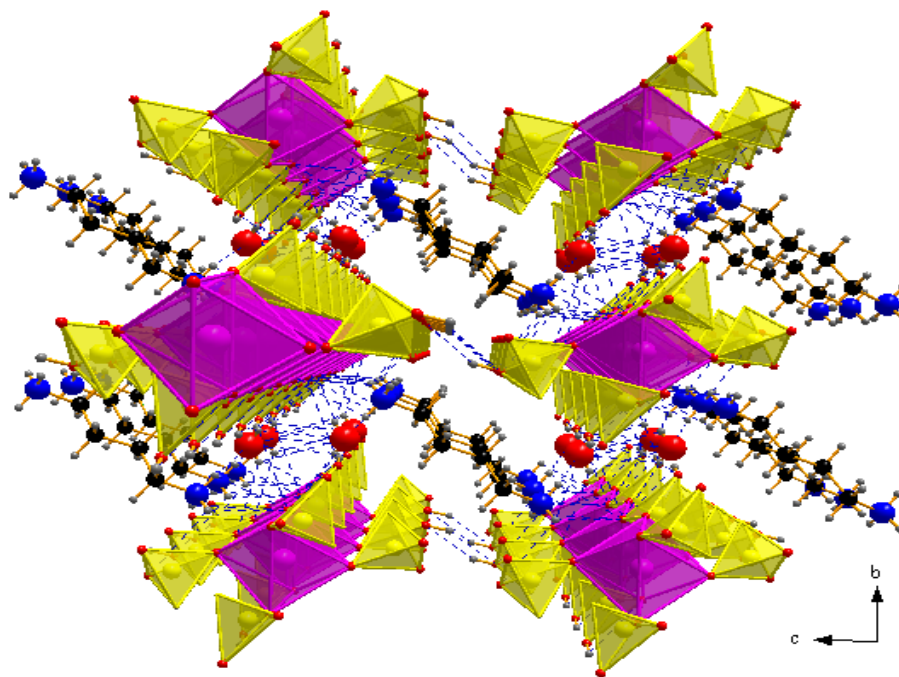
Tableau III.5. Les distances (Å) et angles (°) dans le cation organique  $(C_4N_2H_{14})^{2+}$ .

Distances	N12– C11 <sup>2i</sup>	1,4886(1)
	C10 <sup>1i</sup> – C11 <sup>2i</sup>	1,5045(1)
	C10 <sup>1i</sup> – C10 <sup>3i</sup>	1,5171(1)
	C10 <sup>1i</sup> – H <sub>10A</sub>	0,97(1)
	C10 <sup>1i</sup> – H <sub>10B</sub>	0,97(1)
	C11 <sup>2i</sup> – H <sub>11A</sub>	0,97(1)
	C11 <sup>2i</sup> – H <sub>11B</sub>	0,97(1)
Angles	C10 <sup>1i</sup> – C11 <sup>2i</sup> – N12	111,670(3)
	C10 <sup>3i</sup> – C11 <sup>1i</sup> – C11 <sup>2i</sup>	111,375(3)

Code de symétrie : (1i)  $x,y,z$  ; (2i)  $-x,1-y,2-z$  ; (3i)  $-x,1-y,2-z$ .

### III.1.4. Liaison hydrogène

La maille élémentaire renferme deux molécules d'eau distribuées sur le même site cristallographique. Ces molécules isolées, sont intercalées par paires entre les entités du réseau inorganique  $[Co(H_2PO_3)^{2-}]$  et organique  $(C_4N_2H_{14})^{2+}$  permettant ainsi la jonction des chaînes adjacentes par le biais des liaisons hydrogène. Le réseau de ces ponts, assurant la cohésion et la stabilité de l'édifice cristallin, est dépeint dans la Figure III.5. Les liaisons O–P–O du groupement phosphite favorisent le renforcement des polyèdres inorganiques en s'engageant dans des ponts hydrogène formés entre le doublet de l'atome d'oxygène  $O_{(13)}$  de la molécule d'eau et l'hydrogène acide du groupement phosphite de centre  $P_{(5)}$ . L'oxygène  $O_{(13)}$  étant à la fois donneur et accepteur de liaison hydrogène, contribue aussi à la formation d'un faible pont hydrogène compris entre 2,863(2)–2,888(2) Å avec les oxygènes  $O_{(2)}$  et  $O_{(4)}$  provenant du groupement phosphite  $P_{(5)}$ . L'ensemble des liaisons hydrogène faisant intervenir le groupement  $(-NH_3)^+$  de la molécule organique varient entre 2,776(2)–2,900(2) Å.



**Figure III.5 :** Les interactions interatomiques du système hybride.

La force de la liaison hydrogène peut-être interprétée selon le critère portant les distances  $O(N)\cdots O$  [59, 60]. Parmi les sept liaisons par pont hydrogène appartenant aux trois types  $N-H\cdots O$ ,  $O_{(w)}-H\cdots O$  et  $O-H\cdots O$ , deux sont considérées fortes. Il s'agit des deux liaisons  $P-OH\cdots O_{(w)}$  liant le groupement phosphite  $(H_2PO_3)^{2-}$  aux molécules d'eau, le groupement de centre  $P_{(7)}$  présente la plus forte interaction entre ses atomes d'oxygène  $O_{(9)}\cdots O_{(8)}$  (2.574(2) Å). Les groupements de putrescine engagent chacun trois faibles liaisons hydrogène  $N_{(12)}-H_{(12)A,B,C}\cdots O_{(6),(8),(3)}$ . La structure contient quatre atomes donneurs et cinq accepteurs engagés dans les liaisons hydrogène par pont hydrogène. Le bilan des distances et angles décrivant les liaisons hydrogène de la phase hybride est reporté au Tableau III.6.

**Tableau III.6 :** Bilan des liaisons hydrogène (Å, °)

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
<b>O6-H6<math>\cdots</math>O13</b>	0,80(3)	1,80 (3)	2,605 (2)	175 (3)
<b>O9-H9<math>\cdots</math>O8</b>	0,819 (10)	1,766 (8)	2,574 (2)	168,5 (16)
<b>N12-H12A<math>\cdots</math>O6</b>	0,890 (8)	2,016 (8)	2,887 (2)	165,5 (7)
<b>N12-H12C<math>\cdots</math>O8</b>	0,890 (10)	1,907 (9)	2,776 (2)	164,8 (5)
<b>O13-H13A<math>\cdots</math>O2</b>	0,71 (3)	2,22 (3)	2,888 (2)	159 (3)
<b>O13-H13B<math>\cdots</math>O4</b>	0,76 (3)	2,11 (3)	2,863 (2)	179 (4)

#### IV. Etude par spectroscopie infrarouge

L'assignement des différentes bandes du spectre infrarouge du phosphite hybride se fait sur la base des données de la bibliographie et des résultats obtenus lors du dénombrement des modes de vibration.

##### IV.1. Dénombrement de modes normaux de vibration par la méthode de site

L'étude cristallographique a montré que le phosphite hybride  $(C_4N_2H_{14})[Co(H_2PO_3)_4] \cdot 2H_2O$  cristallise dans le système triclinique de groupe d'espace  $P\bar{1}$ . Chaque maille contient une unité formulaire dont le nombre total d'atomes déduit est de 51 par maille élémentaire, ce qui aboutit à 153 modes optiques de vibration. La structure cristalline est composée des entités chimiques distinctes dont  $(H_2PO_3)^{2-}$ ,  $(H_2O)$  sont centrées sur les sites 2i de Wyckoff de symétrie  $(C_1)$  tandis que le cation organique et métallique, placés respectivement sur les sites 2i et 1f, adoptent la symétrie  $C_i$ . La symétrie de la maille cristalline est décrite par le groupe facteur  $C_i$ . Les groupes moléculaires et les groupes de site des différentes entités constitutives du composé hybride sont regroupés au Tableau III.7.

**Tableau III.7 :** Groupe Moléculaire et groupe de site des entités chimiques du composé hybride.

Entité moléculaire	Groupe moléculaire (GM)	Groupe de site (GS)
$(H_2PO_3)^{2-}$	$C_{3v}$	$C_1$
$(C_4N_2H_{14})^{2+}$	$C_{2h}$	$C_i$
$H_2O$	$C_{2v}$	$C_1$
Co	—	$C_i$

La structure cristalline étant formée d'entité distincte d'où le dénombrement des modes de vibration internes et externes.

##### a) Mode de vibration de $(H_2PO_3)^{2-}$

A l'état libre, la symétrie de  $(H_2PO_3)^{2-}$  est décrite par le groupe  $C_{3v}$  [61]. L'ion phosphite contient 6 atomes correspondant à 12 modes normaux de vibration. En appliquant la méthode d'invariance des noyaux par les différentes opérations de symétrie et par élimination de la contribution des mouvements de translation et de rotation de l'ensemble de l'ion, on calcule la représentation irréductible des modes normaux internes. Le Tableau III.8 présente la Table de caractères relative aux groupes ponctuels  $C_{3v}$  ainsi que les caractères vibratoires associés à chaque opération de symétrie dans la représentation réductible  $\Gamma_{3N}$  du groupement phosphite.

**Tableau III.8 :** Table de caractère du groupe moléculaire  $C_{3v}$  et détermination des caractères de vibration de l'ion  $(H_2PO_3)^{2-}$ .

$C_{3v}$	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
$A_1$	1	1	1	z	$x^2+y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	$R_z$	
E	2	-1	0	$(x,y), (R_x, R_y)$	$(x^2-y^2, xy), (xz, yz)$
Nj	6	1	4		
$(2\cos\alpha \pm 1)$	3	0	1		
$\chi(\Gamma_{3N})$	18	0	4		

La représentation réductible de l'ion phosphite s'écrit :

$$\Gamma_{3N}(H_2PO_3)^{2-} = 5A_1 + A_2 + 6E$$

L'élimination des contributions associées aux trois mouvements de translation et de rotation nous donne les modes internes de vibration de l'ion phosphite :

$$\Gamma_{rot}(H_2PO_3)^{2-} = A_2 + E \quad \Gamma_{tran}(H_2PO_3)^{2-} = A_1 + E$$

$$\Gamma_{vib}(H_2PO_3)^{2-} = 4A_1 + 4E$$

**b) Mode de vibration du cation  $(C_4N_2H_{14})^{2+}$**

A l'état isolé, le cation  $(C_4N_2H_{14})^{2+}$  de symétrie  $C_{2h}$  possède 60 degrés de liberté tous actifs en absorption infrarouge. Les représentations irréductibles sont décrites dans le Tableau suivant.

**Tableau III.9 :** Table de caractère du butane-1,4-diamonium.

$C_{2h}$	E	C2	i	$\sigma_h$		
$A_g$	1	1	1	1	$R_z$	
$B_g$	1	-1	1	-1	$R_x, R_y$	$x^2, y^2, z^2, xy$
$A_u$	1	1	-1	-1	z	
$B_u$	1	-1	-1	1	x, y	xz, yz
Nj	20	0	0	8		
$2\cos\alpha \pm 1$	3	-1	-3	-3		
$\Gamma_{3N}$	60	0	0	8		

Le degré de liberté du cation organique est traduit sous forme de représentations irréductibles :

$$n(A_g) = \frac{1}{4}(60 - 24) = 9 \quad n(B_g) = \frac{1}{4}(60 + 2) = 21$$

$$n(A_u) = \frac{1}{4}(60 + 2) = 21 \quad n(B_u) = \frac{1}{4}(60 - 24) = 9$$

Parmi les 60 degrés de liberté, on retranche les contributions des mouvements de translation et de rotation associées, ce qui revient à :

$$\Gamma_{Tran}(C_4N_2H_{14})^{2+} = A_g + 2B_g$$

$$\Gamma_{Rot}(C_4N_2H_{14})^{2+} = A_u + 2B_u$$

La représentation irréductible correspondante est distribuée en 54 modes internes par des bandes simplement dégénérées :

$$\Gamma_{\text{vib}} (\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{14})^{2+} = 8\text{Ag} + 19\text{Bg} + 20 \text{Au} + 7\text{Bu}$$

**c) Mode de vibration de la molécule d'eau H<sub>2</sub>O**

La symétrie de la molécule d'eau H<sub>2</sub>O à l'état isolée est régie par le groupe ponctuel C<sub>2v</sub> [62, 63]. Les 3 degrés de liberté donnent naissance à 9 vibrations fondamentales. Le Tableau III.10 résume ses différents caractères de vibration.

**Tableau III.10** : Caractère de vibration de la molécule H<sub>2</sub>O.

C <sub>2v</sub>	E	C <sub>2</sub>	$\sigma_{v(xz)}$	$\sigma_{v(yz)}$		
A <sub>1</sub>	1	1	1	1	Z	x <sup>2</sup> , y <sup>2</sup> , z <sup>2</sup>
A <sub>2</sub>	1	1	-1	-1	Rz	xy
B <sub>1</sub>	1	-1	1	-1	x, Ry	xz
B <sub>2</sub>	1	-1	-1	1	y, Rx	yz
N <sub>j</sub>	3	1	3	1		
(2cos $\alpha \pm 1$ )	3	-1	1	1		
$\chi(\Gamma_{3N})$	9	-1	3	1		

La représentation totale des modes de vibration s'écrit :

$$\Gamma_{3N} (\text{H}_2\text{O}) = 3\text{A}_1 + \text{A}_2 + 3\text{B}_1 + 2\text{B}_2$$

En retranchant les mouvements de translation et de rotation de la molécule (H<sub>2</sub>O) :

$$\Gamma_{\text{Tran}} (\text{H}_2\text{O}) = \text{A}_1 + \text{B}_1 + \text{B}_2 \qquad \Gamma_{\text{Rot}} (\text{H}_2\text{O}) = \text{A}_2 + \text{B}_1 + \text{B}_2$$

La représentation irréductible des 3 modes internes de vibration est de :

$$\Gamma_{\text{vib}} (\text{H}_2\text{O}) = 2\text{A}_1 + \text{B}_1$$

**d) Mode de vibration de toute l'entité dans le cristal**

Pour étudier les différents modes de vibration, on doit d'abord établir le diagramme de corrélation des entités constituant la phase cristalline entre le groupe moléculaire et le groupe de site correspondant, ensuite on procède à la deuxième corrélation, cette fois ci, établis entre le groupe de site et le groupe facteur suivi d'une élimination des modes de vibration acoustiques. Ces diagrammes de corrélation, nous permettent de dénombrer les modes de vibration internes et externes des groupements (H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>)<sup>2-</sup>, (C<sub>4</sub>N<sub>2</sub>H<sub>14</sub>)<sup>2+</sup> et (H<sub>2</sub>O) ainsi que le cation Co<sup>2+</sup> considéré comme étant rigide et isolé.

**Modes de vibration internes dans le cristal**

On construit le diagramme de corrélation des modes normaux de vibration internes à l'aide de la symétrie déjà établit des entités dans le cristal.



**Tableau.III.11** : Diagramme de corrélation des modes internes dans le cristal de  $(\text{H}_2\text{PO}_3)^{2-}$ ,  $(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{14})^{2+}$  et  $(\text{H}_2\text{O})$ .

Groupement	G.M.	G.S.	G.F.
$(\text{H}_2\text{PO}_3)^{2-}$	$\text{C}_{3v}$	$\text{C}_1$	$\text{C}_i$
	$4\text{A}_1$	$12\text{A}$	$12\text{Ag}$
	$4\text{E}$		$12\text{Au}$
$(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{14})^{2+}$	$\text{C}_{2h}$	$\text{C}_i$	$\text{C}_i$
	$8\text{Ag}$	$27\text{Ag}$	$27\text{Ag}$
	$19\text{Bg}$		
	$20\text{Au}$	$27\text{Au}$	$27\text{Au}$
	$7\text{Au}$		
$\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_{3v}$	$\text{C}_1$	$\text{C}_i$
	$2\text{A}_1$	$3\text{A}$	$3\text{Ag}$
	$\text{B}_1$		$3\text{Au}$

La répartition des modes internes de vibration des différents groupements se fait sur la base des représentations irréductibles du groupe facteur  $\text{C}_i$ :

$$\Gamma_{m.i}(\text{H}_2\text{PO}_3)^{2-} = 12\text{Ag} + 12\text{Au}$$

$$\Gamma_{m.i}(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{14})^{2+} = 27\text{Ag} + 27\text{Au}$$

$$\Gamma_{m.i}(\text{H}_2\text{O}) = 3\text{Ag} + 3\text{Au}$$

Il existe deux séries du groupement phosphites  $(\text{H}_2\text{PO}_3)^{2-}$  ayant la même symétrie, il faut donc multiplier les résultats obtenus par deux pour faire le bilan de la représentation irréductibles des modes internes dans le cristal. La sommation directe de ces modes de vibration conduit aux modes de vibration internes dans le cristal :

$$\Gamma_{m.i}(\text{cristal}) = 54\text{Ag} + 54\text{Au}$$

L'évolution des modes de vibration de chaque entité dans le cristal se fait par l'analyse du diagramme de corrélation. Le dénombrement du groupement isolé  $(\text{H}_3\text{PO}_2)^{2-}$  conduit à 4 vibrations correspondants chacune aux modes  $\text{A}_1$  et  $\text{E}$ . par effet de site, les modes  $\text{A}_1$ (symétriques) se transforment en mode de vibration  $\text{A}$ , tandis que le mode  $\text{E}$  donne deux modes simples  $\text{A}$ , ce qui se traduit par 12 modes  $\text{A}$  actifs à la fois en IR et en diffusion Raman. Les vibrations  $\text{A}$  conduisent par effet de couplage à 24 modes internes ( $12\text{Ag}$ ,  $12\text{Au}$ ). Selon la table des caractères, les vibrations de type  $\text{Au}$  sont actives en IR alors que celles de type  $\text{Ag}$  sont actives en diffusion Raman.

Les deux modes normaux ( $\text{A}$  et  $\text{B}$ ) du groupement isolé  $(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{14})^{2+}$  se transforment par effet de site en mode simple  $\text{Ag}$ , lors du passage du groupe de symétrie  $\text{C}_1$  à la maille cristalline du système hybride  $[(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{14})\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  de groupe facteur  $\text{C}_i$ , le mode  $\text{A}$  s'éclate en 108 modes de vibrations dont seulement 54 modes sont considérés comme actifs en IR.

La représentation irréductible de la molécule (H<sub>2</sub>O) donne 3 vibrations fondamentales actives en IR (2A<sub>1</sub>+B<sub>1</sub>). L'effet du site ne perturbe pas ces modes de vibrations. Les deux modes A<sub>1</sub> conduisent à 4 modes internes 2A<sub>g</sub> et 2A<sub>u</sub>, tandis que le mode B<sub>1</sub> produit 2 modes internes A<sub>g</sub> et A<sub>u</sub>, les derniers sont actifs en IR. Les effets de couplage sont inobservables dans le cas de la molécule (H<sub>2</sub>O), ceci se traduit par un spectre IR comportant 3 bandes larges qui appartiennent aux enveloppes des vibrations de couplage.

**Modes de vibration externes : Rotation**

Ce type de mode de vibration externes est dédié qu'aux vibrations du (H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>)<sup>2-</sup>, (C<sub>4</sub>N<sub>2</sub>H<sub>14</sub>)<sup>2+</sup> et (H<sub>2</sub>O). Le cation métallique Co<sup>2+</sup> ne possède pas de degré de liberté de rotation. Le Tableau III.12 présente le résultat de corrélation faite entre le G.M, G.S et G.F des modes externes de rotation.

*Tableau III.12 : Diagramme de corrélation des modes externes de rotation.*

Groupement	G.M.	G.S.	G.F.
(H <sub>2</sub> PO <sub>3</sub> ) <sup>2-</sup>	C <sub>3v</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>i</sub>
	A <sub>2</sub>	3A	3Au
	E		3Ag
(C <sub>4</sub> N <sub>2</sub> H <sub>14</sub> ) <sup>2+</sup>	C <sub>2h</sub>	C <sub>i</sub>	C <sub>i</sub>
	Ag	3Ag	3Ag
	2Bg		
(H <sub>2</sub> O)	C <sub>3v</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>i</sub>
	A <sub>2</sub>	3A	3Ag
	B <sub>1</sub>		3Au
	B <sub>2</sub>		

Le dénombrement des modes de vibration externes de rotation donne 18 modes qui se répartissent comme suit :

$$\Gamma_{\text{rot}}(\text{cristal}) = 9A_u + 12A_g$$

**Modes de vibration externes : Translation**

Le diagramme de corrélation dépeint au Tableau III.13 résume les modes de translations des entités suivantes : [(H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>)<sup>2-</sup>], [(C<sub>4</sub>N<sub>2</sub>H<sub>14</sub>)<sup>2+</sup>], [Co<sup>2+</sup>] et [H<sub>2</sub>O].

*Tableau III.13 : Diagramme de corrélation des modes externes de translation.*

Groupement	G.M.	G.S.	G.F.
(H <sub>2</sub> PO <sub>3</sub> ) <sup>2-</sup>	C <sub>3v</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>i</sub>
	A <sub>1</sub>	3A	3Au
	E		3Ag

$(C_4N_2H_{14})^{2+}$	$C_{2h}$ Au 2Bu	$C_i$ 3Au	$C_i$ 3Au
$(H_2O)$	$C_{3v}$ A <sub>1</sub> B <sub>1</sub> B <sub>2</sub>	$C_1$ 3A	$C_i$ 3Ag 3Au
$Co^{2+}$		$C_i$ 3Au	$C_i$ 3Au

Le dénombrement des modes externes de translation donne :

$$\Gamma_{Tran}(\text{cristal}) = 15Au + 9Ag$$

En retranchant les 3 modes acoustiques  $\Gamma_{Acoustique} = 3Au$ , la répartition des modes externes de translation s'écrit comme :  $\Gamma_{Tran}(\text{cristal}) = 12Au + 9Ag$

Par suite, le dénombrement total des modes externes donne :  $\Gamma_{m.e}(\text{cristal}) = 24Au + 21Ag$

La combinaison des différents modes internes et externes permet de présenter le dénombrement total des modes normaux de vibration de la phase hybride qui se répartit en deux représentations irréductibles :

$$\Gamma_{Vib}(\text{cristal}) = 78Au + 75Ag$$

Le résultat du dénombrement rapporté au Tableau III.14, se traduit par 153 modes de vibration optiques actifs et 3 modes acoustiques. Le mode optique comporte 45 modes externes (21 rotations et 24 translations) et 108 modes internes. D'après la théorie des groupes, les modes Au sont les seuls modes actifs en absorption IR. Le Tableau suivant rassemble l'ensemble des résultats du dénombrement des modes de vibration de la structure cristalline.

**Tableau III.14 :** Résultat du dénombrement des modes de vibration de la phase du phosphite hybride  $[(C_4N_2H_{14})Co(H_2PO_3)_4 \cdot 2H_2O]$ .

	Modes actifs	Modes internes	Modes de translation	Modes de rotation	Modes acoustique	Activité
Ag	75	54	9	12	0	Raman IR
Au	78	54	15	9	3	
Somme	153	108	24	<u>21</u> 45	3	

#### IV.2. Interprétation du spectre d'absorption infrarouge

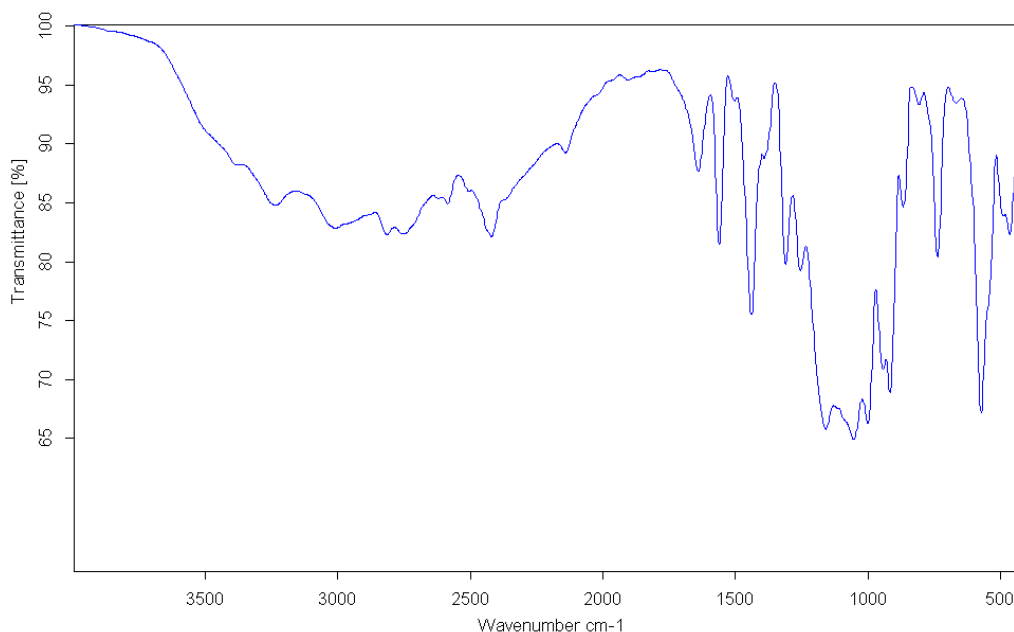
Le spectre d'absorption IR de la phase hybride  $(C_4N_2H_{14})[Co(H_2PO_3)_4] \cdot 2H_2O$  est représenté entre 400-4000  $cm^{-1}$  sur la Figure V.6. L'attribution des différentes fréquences observées est réalisée en termes de vibrations caractéristiques des groupements phosphites  $(H_2PO_3)^{2-}$ , des

groupements butane-1,4-diamonium ( $C_4N_2H_{14}$ )<sup>2+</sup> et des molécules d'eau ( $H_2O$ ), en se basant sur les travaux rapportés sur des phosphites hybrides similaires [25-31, 35, 39]. L'observation et l'étude des modes de vibration externes de translation et de rotation exigent un domaine spectral au-dessous de  $400\text{ cm}^{-1}$  d'où l'assignement des modes internes.

#### IV.2.1. Modes de vibration internes du groupement phosphite ( $H_2PO_3$ )<sup>2-</sup>

L'étude vibrationnelle des phosphites a été effectuée par plusieurs auteurs [64-66]. Selon Tsuboi et Bickley [67, 68], l'ion libre du di-hydrogénophosphite ( $H_2PO_3$ )<sup>2-</sup> présente quatre vibrations simplement dégénérées de type  $A_1$  et doublement dégénérées de type E. Etant donné que ces modes de vibration sont tous actifs en absorption IR et en diffusion Raman, les modes monodimensionnels  $A_1$  sont assignés aux mouvements d'élongation  $\nu(P-H)$ , d'élongation symétrique  $\nu_{sym}(PO_3)$  et de déformation symétrique  $\delta_{sym}(PO_3)$ , tandis que les modes bidimensionnels sont respectivement attribués aux vibrations de déformations  $\delta(P-H)$  et aux vibrations asymétrique d'élongation et de déformation  $\nu_{asy}(PO_3)$  et  $\delta_{asy}(PO_3)$  [67, 68]. La théorie des groupes prévoit que le spectre IR de l'ion phosphite étudié doit présenter 18 bandes de vibration. Cependant, le nombre de bandes d'absorption est inférieur à celui prédit. En fait, les deux groupements phosphites sont soumis à un champ cristallin de même symétrie, ils vont par suite avoir la même fréquence de vibration. L'attribution des bandes de vibration a été faite sur la base des travaux reportés sur les phosphites et par classement des différentes vibrations caractéristiques données en bibliographie [25-27] :  $\nu(P-H) > \nu_{as}(PO_3) > \delta(P-H) > \nu_s(PO_3) > \delta_s(PO_3) > \delta_{as}(PO_3)$ .

La bande fine observée à  $2450\text{ cm}^{-1}$  et accompagnée d'un épaulement aux environ de  $2380\text{ cm}^{-1}$  correspond au mode de valence  $\nu(P-H)$ . Les fréquences apparaissant vers  $990-1030\text{ cm}^{-1}$  sont assignées aux vibrations de déformation  $\delta(P-H)$ . Les bandes ayant une absorption intense à  $1050$  et  $1160\text{ cm}^{-1}$  sont dues aux vibrations d'élongation asymétrique  $\nu_{as}(PO_3)$ , tandis que celles centrées à  $930\text{ cm}^{-1}$  appartiennent à la fine vibration d'élongation symétrique de la liaison P-O  $\nu_s(PO_3)$ . Les modes de déformation symétrique  $\delta_s(PO_3)$  correspondent à la bande intense pointant vers  $590\text{ cm}^{-1}$ , les bandes fines et intenses vibrant à  $920\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations d'étirement des liaisons P-OH.



**Figure III.6 :** Spectre infrarouge du phosphite hybride  $(C_4N_2H_{14})[Co(H_2PO_3)_4].2H_2O$ .

#### IV.2.2. Modes de vibration internes du cation $(C_4N_2H_{14})^{2+}$

La putrescine est une diamine présente dans les cellules procaryotiques et eucaryotiques. Elle joue un rôle important dans les processus biologiques comme étant agent stabilisant de la conformation des acides nucléiques [69]. L'attribution de ses différentes vibrations fondamentales a été faite sur la base des travaux établis sur des structures cristallines contenant la putrescine [35, 70-73]. Les bandes d'absorption observées aux environs de 3300-3280  $cm^{-1}$  correspondent respectivement aux vibrations de valence symétrique et asymétrique de la liaison (N-H) du groupement  $(NH_3)$ , tandis que celles apparaissant vers 1570 et 1610  $cm^{-1}$  appartiennent aux modes de déformation symétrique et asymétrique. La large bande située à 2900  $cm^{-1}$  est attribuée à la vibration d'étirement du groupement  $\nu(CH_2)$ . Les bandes qui apparaissent dans le domaine de fréquence 1460 et 1270  $cm^{-1}$  sont associées aux modes de déformation du groupement  $\delta(CH_2)$ .

#### IV.2.3. Modes de vibration internes de la molécule $H_2O$

A l'état libre, la molécule  $H_2O$  de groupe moléculaire  $C_{2v}$  possède 3 modes normaux de vibration internes non dégénérés ( $2A+B$ ). Ces modes correspondent respectivement aux fréquences :  $\nu_1$  étant la vibration d'élongation symétrique de la liaison (O-H),  $\nu_2$  appartient à la vibration de déformation angulaire  $\delta(H-O-H)$  et  $\nu_3$  est due à la vibration d'élongation antisymétrique de la liaison (O-H). La bande large de la molécule d'eau contient un épaulement à 3600  $cm^{-1}$  correspondant à la bande  $\nu_{as}$ , tandis que la bande aux alentours de 3440  $cm^{-1}$  correspond à la vibration  $\nu_s$  [74].

La polarité de la molécule d'eau lui confère la possibilité d'établir des liaisons hydrogène. Autrement dit, lorsqu'elle est engagée dans des ponts hydrogène, ceci se traduit par une élongation de sa liaison (O-H) due au transfert de charge entraînant par la suite un affaiblissement et un déplacement du nombre d'onde vers les basses fréquences. Ce glissement est accompagné d'une variation de profil de la bande spectroscopique et d'une augmentation de l'intensité intégrée des bandes. [75, 76]. En général, plus la liaison hydrogène est forte, plus l'effet sur les vibrations des molécules d'eau est important. Cependant, quand le groupement (O-H) de la molécule H<sub>2</sub>O ne participe dans aucune liaison hydrogène, sa vibration de valence est caractérisée par des bandes fines centrées à 3700 cm<sup>-1</sup>.

Selon le spectre d'absorption, le massif large situé à 3250 cm<sup>-1</sup> correspond aux vibrations de valence des molécules H<sub>2</sub>O impliquées dans des liaisons hydrogène, le mode vibrationnel de déformation apparaît sous forme d'une bande fine aux alentours de 1640 cm<sup>-1</sup>.

## V. Etude du comportement thermique

Le suivi du comportement d'un échantillon donné en fonction de la température est lié au principe que l'échantillon élimine, en fonction du système étudié, de la matière sous forme gazeuse, s'oxyde ou calcine de la matière organique. On peut par suite suivre l'évolution de sa masse sur une gamme de température précise.

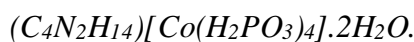
La stabilité thermique des matrices hybrides est essentiellement conditionnée par la synergie entre la partie organique et la partie inorganique. La caractérisation du comportement thermique du phosphite hybride soumis à un gradient de température, nous permet d'évaluer sa stabilité thermique et déterminer ses propriétés physiques. Le traitement thermique entraîne soit des pertes ou des gains de masses au niveau de la structure cristalline dues aux réactions chimiques produites. Ce changement dépend à la fois du phosphite étudié et de l'atmosphère utilisé. Les analyses thermogravimétriques (ATG) et thermique différentielles (ATD) ont été simultanément réalisées dans une gamme de température allant de l'ambiante jusqu'à 1000°C avec une vitesse de chauffage de 10°C/min sous air.

L'allure des courbes ATG et ATD est illustrée par la Figure III.6. Le thermogramme de la structure hybride révèle 3 paliers de perte de masse avec un total de 45% dans une plage de température comprise entre 180°C et 660°C. Le 1<sup>er</sup> palier avec une perte de masse de 10% situé entre 180-220°C correspond au départ de 1,5 des molécules H<sub>2</sub>O (valeur calculée 9,8%). Cette variation de masse est accompagnée d'un signal endothermique dont le maxima est à 180°C. La 2<sup>ème</sup> perte de masse évaluée à 8%, produite dans un intervalle de température de 320 à 420°C, est attribuée au début de décomposition de l'entité organique (valeur calculée 8%). Ce

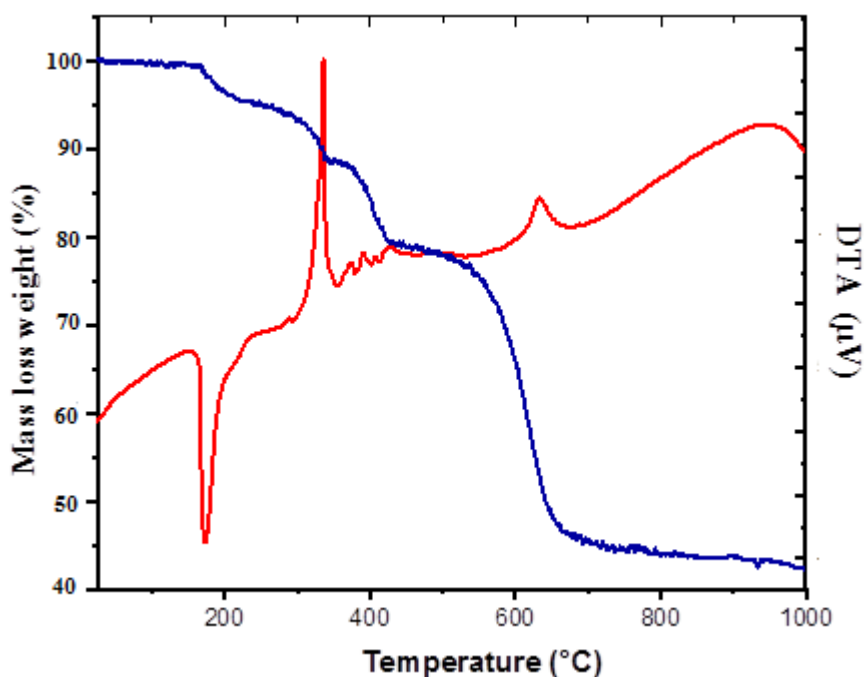
phénomène est couplé à un flux exothermique pointant à 340°C. Le dernier stage de perte de masse observé entre 540°C et 660°C avec un poids théorique de 27,8%, correspond à la décomposition totale de la matrice organique et des molécules d'eau restant au sein du réseau cristallin. Cette transformation coïncide aux environs de 640°C avec un pic exothermique à signal faible.

La somme des pertes de masse calculées concorde avec celle observées. En général, ces pertes de masses appartiennent au départ des molécules d'eau et à la décomposition de la partie organique de l'entité hybride formant ainsi une phase anhydre de phosphate de cobalt. Le Tableau III.15 rassemble l'ensemble des pertes de masse observées et calculées ainsi que les températures correspondantes.

**Tableau III.15** : Bilan du comportement thermique du composé



Domaine de température (°C)	Pic ATG	Pic ATD	Perte de masse observée (%)	Perte de masse calculée (%)
180-220	200	180	10	9,8
320-420	400	340	8	8
540-660	620	640	27	27,8



**Figure III.6** : Allure des courbes ATG (rouge) et ATD (bleu) de la phase hybride.

## VI. Etude de l'activité antioxydante

Les antioxydants apparaissent aujourd'hui comme les clés de la longévité pour lutter contre les maladies modernes. Ce sont des éléments protecteurs qui agissent comme capteurs de radicaux libres. Ces derniers sont produits quotidiennement par l'organisme. En fait, ce sont des composés très réactifs comportant un électron célibataire, ils sont nécessaires à des mécanismes vitaux mais, ils deviennent nocifs quand ils sont en excès et induisent certains dommages au niveau de la structure des organes en entraînant un stress oxydant qui contribue à la création de différentes maladies telles que les maladies cardiovasculaires, les cancers et l'Alzheimer. Certains systèmes de défense permettent de prévenir la formation radicalaire ou de limiter les lésions d'oxydation résultantes, ils peuvent être endogènes ou exogènes, d'origine nutritionnelle [77].

Les phosphites organiques sont qualifiés d'antioxydants auxiliaires jouant un rôle important dans le système antioxydant, ceci se manifeste par leurs capacités à réduire de façon efficace et à haute température les hydroperoxydes (POOH) en alcools, qui sont des espèces chimiques stables [78].

L'évaluation de l'activité antioxydante par une technique donnée ne fournit que des informations partielles sur l'activité des composés. Il est donc nécessaire de réaliser différents tests antioxydants afin de percevoir la capacité réelle de protection d'un composé dans un milieu biologique complexe. Plusieurs méthodes ont été développées pour vérifier la capacité antioxydante d'une molécule. Parmi ces tests *in vitro* trois ont été utilisés, il s'agit du test de DPPH, le test de FRAP et le test de phosphomolybdène (PM). Le principe de tous ces tests est basé sur le mécanisme de transfert d'électrons ou de transfert de protons.

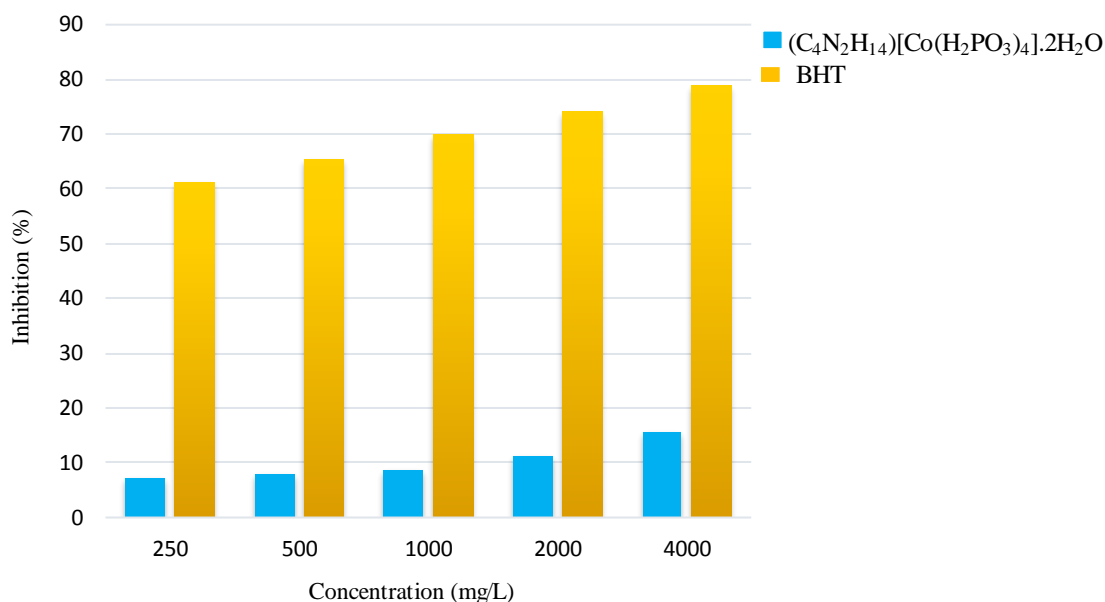
### VI.1. Test de DPPH

La propriété anti-radicalaire du composé hybride  $(C_4N_2H_{14})[Co(H_2PO_3)_4].2H_2O$  a été évaluée par sa capacité à piéger les radicaux libres DPPH dissous dans du méthanol. Le piégeage de ces radicaux par le phosphite hybride, a été effectué en suivant l'évolution de l'absorbance mesurée à 517 nm. L'ajout de la solution du composé hybride dans la solution méthanolique de DPPH provoque une diminution de l'absorbance, ceci se traduit par une décoloration de la solution méthanolique violette du DPPH en une solution jaune. Le paramètre  $IC_{50}$ , nous permet d'estimer le pouvoir anti-radicalaire du système étudié. Il est à noter que plus la valeur de  $IC_{50}$  est faible, plus la capacité que présente un composé à piéger les radicaux libres est élevée.

La Figure III.7 présente l'évolution du pourcentage d'inhibition des radicaux libres DPPH en fonction de la concentration du système hybride. On observe que le pourcentage d'inhibition des radicaux DPPH atteint une valeur maximale de 15% pour une concentration du composé



hybride de 4000 mg/mL, alors qu'une inhibition de 78% est estimée en utilisant l'antioxydant standard BHT avec la même concentration. Généralement, l'activité antioxydante est exprimée par le terme  $IC_{50}$  qui est la concentration de l'antioxydant qui fait diminuer 50% de DPPH. Cependant, selon le résultat obtenu, les 50% d'inhibition du DPPH par le système hybride n'ont pas été atteints, ceci traduit que les concentrations utilisées dans cette étude n'étaient pas efficaces pour l'inhibition du radical libre. Ce résultat montre que la structure de phosphite hybride présente un faible effet sur le piégeage des radicaux libres. Ce faible potentiel anti-radicalaire est étroitement lié à la structure cristalline qui présente des hydrogène labiles portés par les atomes d'azote de la putrescine. Ceci justifie que la réaction qui s'établie entre le matériau hybride et le radical libre DPPH est basée sur le mécanisme de transfert du proton  $H^+$ .



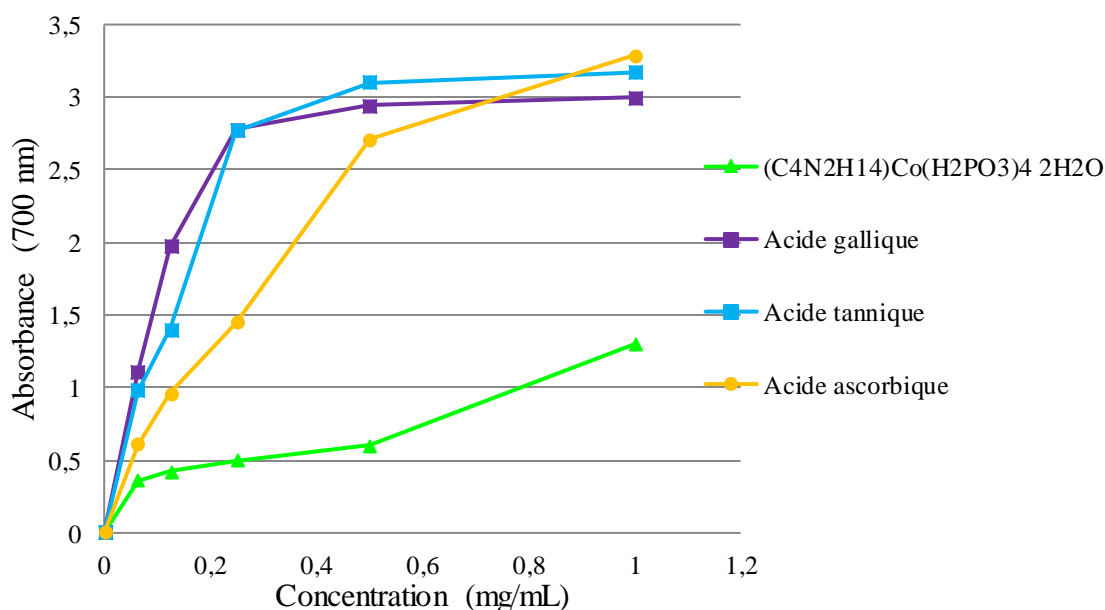
**Figure III.7 :** Pourcentage d'inhibition du radical DPPH en fonction de la concentration du phosphite hybride  $(C_4N_2H_{14})[Co(H_2PO_3)_4].2H_2O$ .

## VI.2. Test de réduction du Fer (FRAP)

Cet essai porte sur la capacité du système hybride  $(C_4N_2H_{14})[Co(H_2PO_3)_4].2H_2O$  à réduire le  $Fe^{3+}$  présent dans une solution. Cette méthode, appelée FRAP, est basée sur la mesure de la capacité d'un composé antioxydant à réduire le fer ferrique ( $Fe^{3+}$ ) présent dans le complexe  $[K_3Fe(CN)_6]$  en fer ferreux ( $Fe^{2+}$ ). La réduction peut être mesurée par l'augmentation de l'absorbance à 700 nm en fonction de la concentration du composé antioxydant. On note que dans ce test, l'absorbance élevée indique un pouvoir de réduction élevé.

La capacité de réduction du phosphite hybride, présentée dans la Figure III.8, montre la variation de l'absorbance de l'acide gallique, de l'acide tannique, de l'acide ascorbique et du

composé  $(C_4N_2H_{14})[Co(H_2PO_3)_4].2H_2O$  en fonction de leur concentration. D'après la Figure, on constate que le pouvoir réducteur du composé est significatif mais il augmente faiblement avec la concentration. L'absorbance maximale de notre système hybride mesurée (DO = 1,3) pour une concentration de 1 mg/mL. Cette absorbance est inférieure à celle des antioxydants standards dont la valeur dépasse 3 pour la même valeur de concentration. Il en résulte que la capacité du complexe  $(C_4N_2H_{14})[Co(H_2PO_3)_4].2H_2O$  à réduire le complexe ferricyanure  $Fe^{3+}$  en la forme ferreuse ( $Fe^{2+}$ ) est considérée comme modérée par rapport à celle des antioxydants standards utilisés.

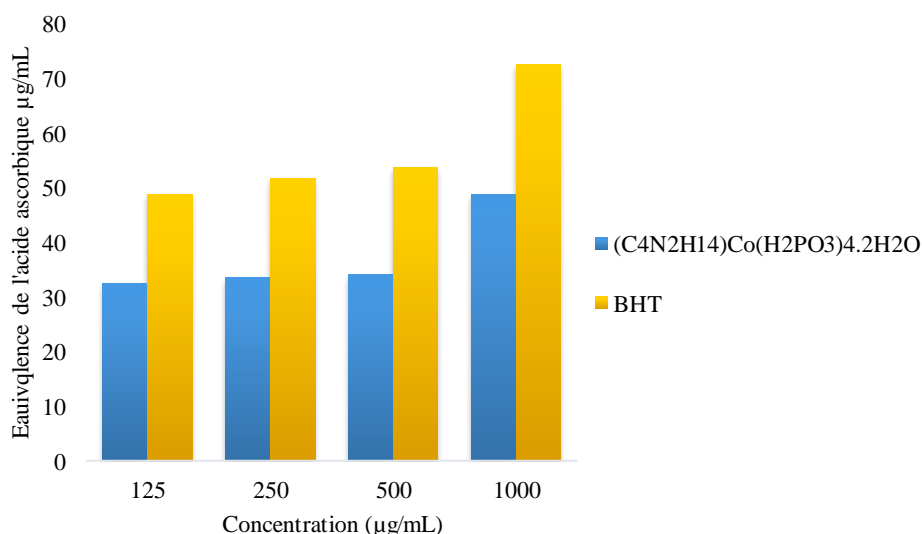


**Figure III.8 :** Pouvoir réducteur du composé  $(C_4N_2H_{14})[Co(H_2PO_3)_4].2H_2O$  comparé avec ceux des acides gallique, tannique et ascorbique.

### VI.3. Test de phosphomolybdène

Ce troisième test est utilisé pour confirmer l'activité antioxydante évaluée par les méthodes DPPH et FRAP. Il est basé sur la réduction de Mo(VI) à Mo(V) qui est mise en évidence par la formation d'un complexe de couleur verte Mo(V) à pH acide. Il fournit une estimation directe du pouvoir réducteur des échantillons à haute température (95°C). Pourtant, ce chauffage ne modifie en rien la stabilité du composé hybride testé. Comme illustré dans la Figure III.9, l'activité antioxydante totale est exprimée en microgrammes par millilitre d'équivalent d'acide ascorbique (AA) par rapport au BHT. L'acide ascorbique est classé parmi les excellents composés chimiques qui renforcent le système de défense contre les dommages oxydatifs. Toutefois, la structure du phosphite hybride a révélé une activité antioxydante remarquable qui augmente avec l'augmentation de la concentration. Pour une concentration de 1000 µg/mL du

matériau, la capacité totale antioxydante est de l'ordre de 49 équivalents d'acide ascorbique. Par ailleurs, pour la même valeur de concentration du BHT, la capacité mesure 72 équivalents d'acide ascorbique.



**Figure III.9 :** Capacité antioxydante totale du composé  $(C_4N_2H_{14})[Co(H_2PO_3)_4].2H_2O$  et du BHT.

## VII. Etude de l'activité Antimicrobienne

### VII.1. Souches bactériennes

Les souches bactériennes utilisées dans cette étude sont les deux bactéries : Cocci Gram positif *Staphylococcus epidermidis* et Gram négatif *Escherichia coli* et deux champignons *Saccharomyces cerevisiae* et *Candida albicans*.

#### VII.1.1. Description des souches microbiennes

##### - *Staphylococcus epidermidis*

*Staphylococcus epidermidis* est une bactérie à Gram positif. Elle fait partie de la flore normale de certains individus. Dans certaines conditions *Staphylococcus epidermidis* peut devenir pathogène et être à l'origine d'auto-infection ou contaminer d'autres individus par la pénétration de la bactérie dans l'organisme après rupture de la barrière cutanée (blessures, injections, brûlures...), ou par rupture de l'équilibre hôte/bactérie à la suite de certaines circonstances (diabète, alcoolisme...). Dans les deux cas, il en résulte une infection contagieuse due à la multiplication bactérienne et la production d'enzymes et des toxines [79, 80].

##### - *Escherichia coli*

*Escherichia coli* (*E. coli*) a été découvert en 1884 par le microbiologiste Theodore Eschrich, d'où son nom. C'est une bactérie à Gram négatif qui se trouve principalement dans le tractus gastro-intestinal de l'homme et des animaux. Certaines souches d'*E. coli* sont inoffensives car

elles font partie de la flore normale de l'intestin, mais d'autres peuvent être infectieuses, causant de la diarrhée, des infections urinaires et aussi l'insuffisance rénale terminale. Cette bactérie produit une toxine qui peut endommager les globules rouges, les reins et d'autres organes. Ceci peut provoquer parfois une complication grave [81, 82].

- *Saccharomyces cerevisiae*

*Saccharomyces cerevisiae* est un micro-organisme, une levure saprophyte du tractus digestif, respiratoire et génito-urinaire. Elle améliore la digestibilité et stabilise la flore intestinale. Elle modifie de manière positive l'équilibre de la microflore intestinale, encourage l'utilisation des aliments complémentaires et stimule le système immunitaire. En outre, elle améliore la digestibilité de l'alimentation en facilitant la digestion des fibres, non seulement pour augmenter l'efficacité des aliments, mais également pour ne laisser que peu de substrat aux (mauvais) pathogènes et contribuer à la croissance des (bonnes) bactéries dans l'intestin. Elle est très utilisée comme probiotique pour le traitement des diarrhées post-antibiothérapie. Elle survient le plus souvent chez les patients immunodéprimés causant une infection urinaire à *S. cerevisiae* [83].

- *Candida albicans*

*Candida albicans* est un type de levure et l'espèce la plus importante et la plus connue du genre *candida*, qui est naturellement présente dans le tractus gastro-intestinal, la bouche et la filière génitale humaines en petites quantités. Cependant, lorsque notre pH corporel ou notre système immunitaire est compromis, une « prolifération » de *candida* peut survenir, elle provoque des infections fongiques (candidose) essentiellement au niveau des muqueuses digestive et gynécologique. Les candidoses sont une cause importante de mortalité chez les patients immunodéprimés comme les patients atteints du sida [84].

### VII.1.2. Préparation de l'inoculum

Pour les bactéries, l'inoculum est préparé à partir d'une culture bactérienne sur milieu gélosé Luria- Bertani. Dans le cas des champignons les suspensions fongiques ont été préparées sur milieu YPDA et SDA. L'ensemble des suspensions ont été incubé pendant 18 à 24h. Quelques colonies bien distinctes sont suspendues dans une solution saline (0,9% NaCl), la suspension a été ajustée par spectrométrie à 600 nm à une concentration de  $0,5 \cdot 10^6$  (UFC) par mL.

### VII.1.3. Méthode par dilution en milieu liquide CMI

Les suspensions microbiennes ont été déposées dans différents puits des microplaques avec le phosphite de cobalt hybride en utilisant les concentrations 250, 500 et 1000  $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ . En parallèle, le contrôle de croissance avec l'eau et le contrôle positif avec l'amphotéricine B ont été réalisés. Après 24 h d'incubation à 37°C, la lecture de l'absorbance de chaque puits, a été

effectuée à 593 nm avec un lecteur spectrophotométrique à plaque automatique E800. Le nombre de répétition effectué est de trois fois pour le test réalisé.

## **VII.2. Activité nématocide**

### **VII.2.1. Description du nématode**

Le nématode utilisé dans cette activité est *Steinernema feltiae* qui a été obtenu sous forme de poudre auprès de Sautter und Stepper GmbH (Ammerbuch, Allemagne) et conservé à 4°C dans le noir. *Steinernema feltiae* est un vers de couleur blanchâtre microscopique naturellement présent dans l'environnement. Il appartient à la famille des Steinernématidés. Les nématodes de cette espèce pénètrent dans la terre ou s'infiltrer dans les fibres des palmiers à la recherche d'hôtes à parasiter afin d'assurer leur subsistance. Une fois l'hôte repéré, ils s'infiltrerent en lui par les voies naturelles et libèrent une bactérie provoquant la mort de l'hôte. Entre temps les nématodes se seront reproduits libérant une seconde génération qui partira à la recherche de nouveaux hôtes. Les premiers résultats sont visibles 48 heures après le traitement qui devra être renouvelé tous les mois [85].

### **VII.2.2. Méthode de l'activité Nématocide**

Un mélange homogène a été préparé en dissolvant 200 mg de poudre de nématode dans 50 mL d'eau distillée. Plus tard, la suspension de nématodes a été placée pendant 15 min à température ambiante sous agitation et sous une lumière modérée. La viabilité a été examinée au microscope optique à un agrandissement de 4 fois (TR 200, VWR International, Louvain, Belgique). La viabilité des nématodes à plus de 80% dans chaque échantillon était considérée comme une condition préalable à chaque expérience. Dix microlitres de suspension de nématodes ont été ajoutés à chaque puits d'une plaque à 96 puits. Ensuite, le phosphite hybride a été ajouté dans les puits pour atteindre des concentrations finales de 250, 500 et 1000 µM. Le volume final dans chaque puits a été ajusté à 100 µL en ajoutant une solution saline tamponnée au phosphate (PBS pH = 7,4). Du PBS et de l'éthanol (10 µL par puits) ont été utilisés comme contrôles négatifs et positifs respectivement, l'eau distillée stérile a été utilisée comme contrôle du solvant. Chaque expérience a été réalisée indépendamment trois fois.

Les nématodes vivants et morts ont été comptés au microscope avant le traitement, tandis que la fraction de viabilité (V0) a été calculée (généralement > 0,9). Ensuite, 50 µL d'eau (40°C) ont été ajoutées à chaque puits pour stimuler les nématodes avant le comptage. Au bout de 24 h, la fraction V24 a été calculée en comptant à nouveau. Le nombre de nématodes vivants et morts est exprimé en pourcentage de la viabilité initiale (V0) selon l'équation suivante :

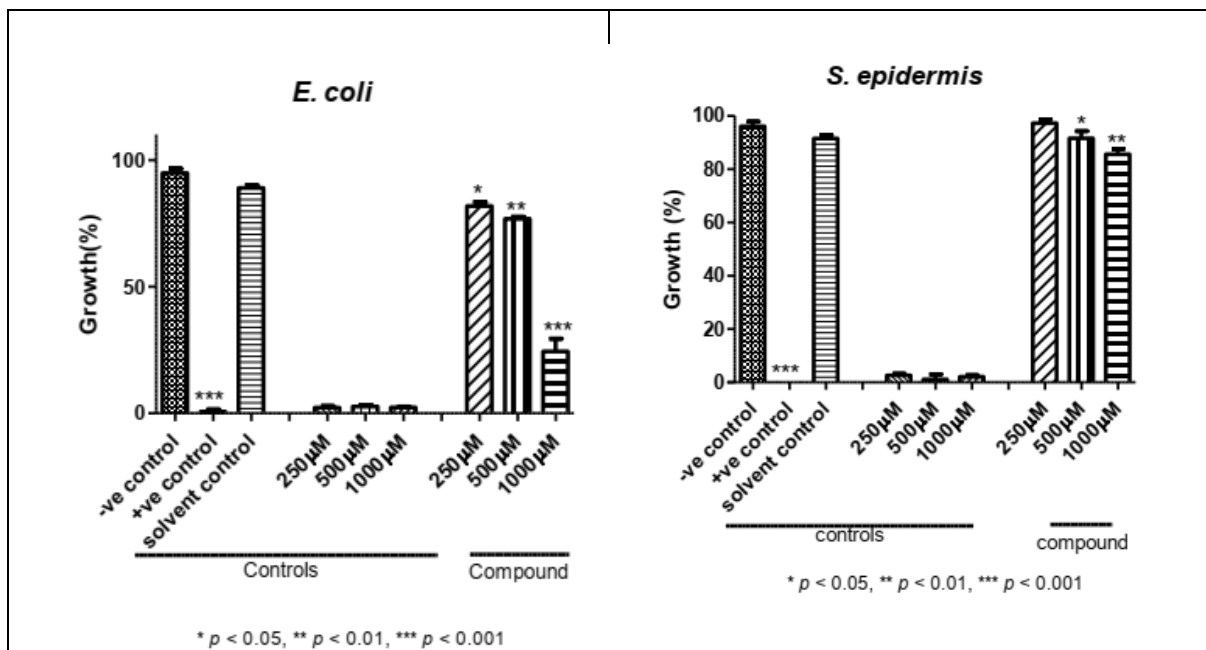
$$\text{Viabilité (\%)} = [V24/V0] \times 100$$

### VII.3. Activité antimicrobienne du système $(C_4N_2H_{14})[Co(H_2PO_3)_4]2H_2O$

#### VII.3.1. Activité antibactérienne

L'activité antimicrobienne a été évaluée vis-à-vis deux bactéries *Escherichia coli* et *Staphylococcus epidermidis* et deux champignons *Saccharomyces cerevisiae* et *Candida albicans*, par la méthode de la détermination de la concentration minimale inhibitrice (CMI). Les résultats des pourcentages d'inhibition trouvés sont illustrés sur la figure ci-dessous.

Pour les trois souches *Escherichia coli*, *Staphylococcus epidermidis* et *Saccharomyces cerevisiae*, la croissance microbienne dépasse le 20% à une concentration de 1000  $\mu\text{g/mL}$ , qui semble très résistante. Cela montre que la phase hybride ne présente aucune activité contre ces souches. On note dans le cas de *Candida albicans*, une importante activité antifongique d'une valeur de 500  $\mu\text{g/mL}^{-1}$  de la CMI en comparaison avec les autres souches. Ce résultat révèle que la structure du composé phosphite peut être considéré comme anti *Candida albicans*.



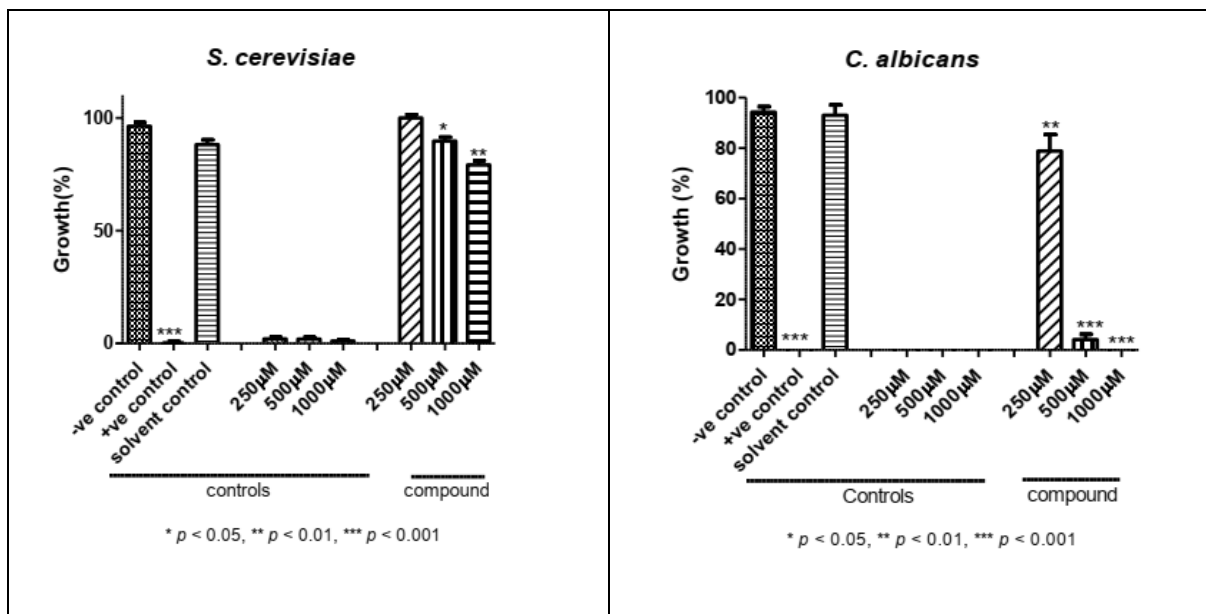


Figure III.10 : Présentation du pourcentage d'inhibition en fonction de la concentration pour les souches *E. coli*, *S. epidermidis*, *S. cerevisiae* et *C. albicans*.

### VII.3.2. Activité nématocidale

L'évaluation de l'activité nématocidale de la phase hybride,  $(C_4N_2H_{14})[Co(H_2PO_3)_4] \cdot 2H_2O$ , a été réalisée sur le nématode *S. feltiae*. Le résultat, présenté sur la Figure III.11, montre qu'aucune activité nématocidale n'a été révélée pour *S. feltiae*.

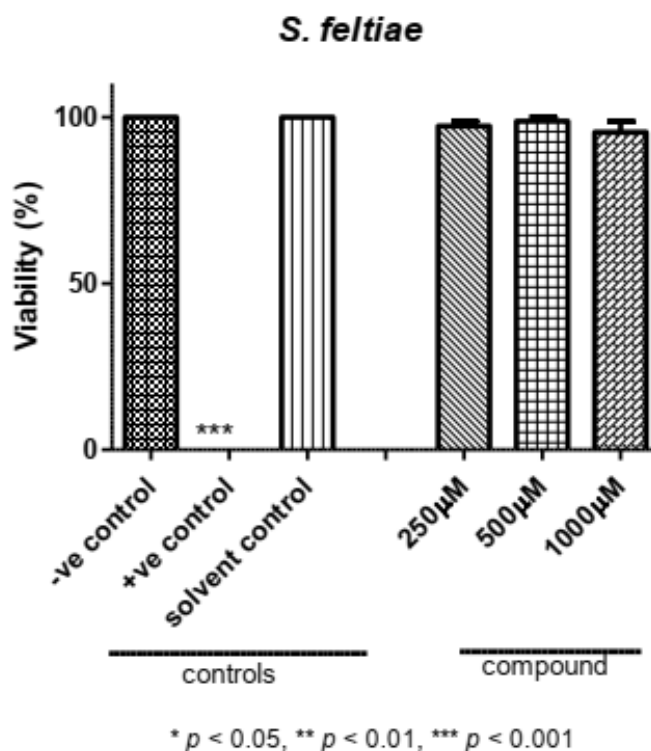


Figure III.11 : Présentation du pourcentage de viabilité en fonction de la concentration.

## VIII. Conclusion

Le phosphite de cobalt hybride  $(C_4N_2H_{14})[Co(H_2PO_3)_4].2H_2O$  a été synthétisé en solution aqueuse à température ambiante, en employant la putrescine comme agent dirigeant la structure cristalline. La caractérisation structurale des monocristaux, obtenus par évaporation lente, montre que le composé cristallise dans le système triclinique de groupe d'espace  $P\bar{1}$ . Le réseau cristallin consiste en un empilement des chaînes inorganiques infinies  $[Co(H_2PO_3)_4]^{2-}$  le long de la direction  $[100]$ , qui s'entassent dans une séquence de type AA, couronnées au moyen de la matrice organique  $[C_4N_2H_{14}]^{2+}$  par le biais de ponts hydrogène. La jonction parallèle des entités organiques et inorganiques génère une structure poreuse et tridimensionnelle. L'analyse des modes normaux de vibration a été réalisée par la méthode de site. L'apparition des bandes caractéristiques des groupements phosphite et de la molécule organique confirme les résultats structuraux. L'étude de la stabilité thermique du matériau hybride par analyse ATG-ATD, montre que le système subit trois pertes de masse principalement dues à la déshydratation du composé et la dégradation de la matrice organique permettant ainsi la formation d'un nouveau type de phosphate métallique. Les tests de l'activité antioxydante établis montrent que le composé présente un faible effet sur le piégeage des radicaux libres, tandis qu'il révèle respectivement une activité moyenne à remarquable pour les tests de FRAP et PM. Le résultat des tests antimicrobiens indique que le système a une activité antifongique importante contre *Candida albicans* avec une CMI de  $500 \mu\text{g.mL}^{-1}$  et s'avère être inactif contre les souches *Escherichia coli*, *Staphylococcus epidermidis* et *Saccharomyces cerevisiae*.



### Références bibliographiques

- [1] Assi, H., Nouveaux polymères de coordination à base de titane et de dérivés phénoliques, Thèse de doctorat, Paris Saclay, **2016**.
- [2] Schmidt, H., Kaiser, A., Patzelt, H., Scholze, H., *Le Journal de Physique Colloques*, **1982**, 43, C9-275.
- [3] Garcia-Fernandez, A., Bermudez-Garcia, JM., Castro-Garcia, S., Artiaga, R., Lopez-Beceiro, J, Rodriguez, MSA., Sanchez-Andujar, M. *Polyhedron*, **2016**, 114, 249-255.
- [4] Xiong, DB., Li, MR., Liu, W., Chen, HH., Yang, XX., Zhao. *Journal of Solid-State Chemistry*. **2006**, 179, 2571-2577.
- [5] Wang, L., Song, T., Fan, Y., Tian, Z., Wang, Y., Shi, S., Xu, J., *Journal of Solid-State Chemistry* **2006**, 179, 3400-3405.
- [6] Chung, U.C., Mesa, JL., Pizarro, JL., Jubera, V., Lezama, L., Arriortua, MI., Rojo, T., *Journal of Solid-State Chemistry* **2005**, 178, 2913-2921.
- [7] Shi, SH., Qian, W., Li, GH., Wang, L., Yuan, HM., Xu, JN., Zhu, GS., Song, TY., Qiu, SL., *Journal of Solid-State Chemistry*. **2004**, 177, 3038-3044.
- [8] Lin, ZE., Fan, W., Gao, F., Chino, N., Yokoi, T., Okubo, T., *Journal of Solid-State Chemistry*. **2006**, 179, 723-728.
- [9] Zhong, Y.J., Chen, Y.M., Sun, Y.Q., Yang, G.Y., *Journal of Solid-State Chemistry*. **2005**, 178, 2613-2619.
- [10] Mammeri, F., Le Bourhis, E., Rozes, L., Sanchez, C., *Journal of Materials Chemistry*, **2005**, 15, 3787-3811.
- [11] Bi, W., Louvain, N., Mercier, N., Luc, J., Rau, I., Kajzar, F., Sahraoui, B., *Advanced Materials*. **2008**, 20, 1013-1017.
- [12] Louvain, N., Mercier, N. Boucher, F., *Inorganic Chemistry*, **2008**, 48, 879-888.
- [13] C. Kagan, D. Mitzi C. Dimitrakopoulos, *Science*, **1999**, 286, 945-947.
- [14] Trindade, O.; Brian; N., Pickett, L. *Chemistry of Materials*, **2001**, 13, 3843-63858.
- [15] Mitzi, DB., Chondroudis, K., Kagan, C.R., *IBM Journal of Research & Development*, **2001**, 45, 29-45.
- [16] Gebauer, T., Schmid, G., *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, **1999**, 625, 1124-1128.
- [17] Shipway, AN., Kats, E., Willner, I., *ChemPhysChem*, **2000**, 1, 18-52.
- [18] Daniel, MC., Astrue, D., *Chemical Reviews*, **2004**, 104, 293-346.
- [19] Kataoka, T., Kondo, T., Ito, R., *Physical Review B*, **1993**, 47, 9.

- [20] Deyab, MA., Ouarsal, R., Lachkar, M., El Bali, B., Essehli, R., *Journal of Molecular Liquids*, **2016**, 219, 994-999.
- [21] Daniel, M.C., Astrue, D. *Chemical Reviews*, **2004**, 104, 293-346.
- [22] Sanchez, C., Ribot, F., *New Journal of Chemistry*, **1994**, 18, 1007-1047.
- [23] Schmidt, H.K., *Journal of non-crystalline Solids*, **1985**, 73, 681-691.
- [24] Porque, J., Thèse de Doctorat, Université Montpellier 2, **1998**.
- [25] Fernandez, S., Pizarro, J.L., Mesa, J.L., Lezama, L., Arriortua, M. I., Rojo, T. *International Journal of Inorganic Materials*, **2001**, 3, 331-336.
- [26] Suhua, S., Wei, Q., Guanghua, L., Li, W., Hongming, Y., Jianing, X., Shilun, Q., *Journal of Solid-State Chemistry*, **2004**, 177, 3038-3044.
- [27] Fernández-Armas, S., Mesa, J.L., Pizarro, J.L., Chung, U.C., Arriortua, M.I., Rojo, T., *Journal of Solid-State Chemistry*, **2005**, 178, 3554-3562.
- [28] Mandal, S., Natarajan, S., *Journal of Solid-State Chemistry*, **2005**, 178, 2376-2382.
- [29] Fan, J., Yee, G.T., Wang, G., Hanson, B.E. *Inorganic Chemistry*, **2006**, 45, 599-608.
- [30] Zhao, L., Li, J., Chen, P., Li, G., Yu, J., Xu, R., *Chemistry of Materials*, **2007**, 20, 17-19.
- [31] Li, G., Xing, and Y., Song, S., *Journal of Solid-State Chemistry*, **2008**, 181, 943-949.
- [32] Cheng, C.C., Chang, W.K., Chiang, R.K., Wang, S.L., *Journal of Solid-State Chemistry*, **2010**, 183, 304-309.
- [33] Liu, X., Xing, Y., Liu, X., *Cryst. Eng. Comm.*, **2010**, 12, 383-386.
- [34] Ramaswamy, P., Mandal, S., Hegde, NN., Prabhu, R., Banerjee, D., Bhat, SV., Natarajan, S., *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2010**, 2010, 1829-1838.
- [35] Wang, X., Yan, Y., Wu, J., Dong, Z., Li, L., Li, J., *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, **2013**, 639, 2343-2346.
- [36] Liu, L., Luo, D., Li, D., Lin, Z., *Dalton Transactions*, **2014**, 43(21), 7695-7698.
- [37] Tian, J., Li, B., Zhang, X., Zhang, J., *Cryst. Eng. Comm.*, **2014**, 16(6), 1071-1078.
- [38] Jing, X.M., Tan, Y.B., Xiao, L. W., Liu, Y.L. *Inorganic Chemistry Communications*, **2015**, 57, 75-77.
- [39] Hamdi, N., Chaouch, S., Silva, I. D., Ezahri, M., Lachkar, M., Alhassan, R., Yaman, AA., Claus, J., El Bali, B., *Sci.*, **2019**, 41.
- [40] CrysAlisPro Software System, version 1.171.38.41; Rigaku Corporation: Oxford, UK, 2015.
- [41] Dolomanov, O.V., Bourhis, L.J., Gildea, R.J., Howard, J.A.K., Puschmann, H., *Journal of Applied Crystallography*, **2009**, 42, 339-341.

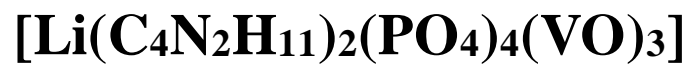
- [42] Bourhis, L.J., Dolomanov, O.V., Gildea, R.J., Howard, J.A.K., Puschmann, H., *Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances*, **2015**, 71, 59-75.
- [43] Brown, I.D., Altermatt, D., *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, **1985**, 41, 244-247.
- [44] Kratochvíl, B., Podlahova, J., Habibpur, S., Petricek, V., Maly, K., *Acta Crystallographica*, section B: Structural Crystallography & crystal chemistry, **1982**, 38, 2436-2438.
- [45] Robinson K, Gibbs G.V, Ribbe P.H. *Science*, **1971**, 172, 567-570.
- [46] Fleet ME. *Mineral. Mag.*, **1976**, 40, 531-533.
- [47] Wildner, M., *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, **1992**, 202, 51-70.
- [48] Pauling, L., *Journal of the American Chemical Society*, **1947**, 69, 542-553.
- [49] Donnay, G., Allmann. R., *American Mineralogist*, **1970**, 55,1003-1015.
- [50] O'Keeffe, M., *Structure and Bonding*, **1989**, 71,161-190.
- [51] Shannon, RD., *Acta Crystallographica Section A: Crystal physics, Diffraction, Theoretical & Genral Crystallography*, **1979**, A32, 751-767.
- [52] Brown, I.D., Altermatt, D., *Acta Crystallographica section B: Structural Science*, **1985**, 41, 244-247.
- [53] Brese, N.E., Okeeffe, M., *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 47, 192-197. **1991**.
- [54] Takusagawa, F., Koetzle, F, *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography & Crystal Chemistry*, **1978**, 34, 1910-1915.
- [55] Kamoun, S., Jouini, A., *Journal of Solid-State Chemistry*, **1990**, 89, 67-74.
- [56] Chebbi, H., Driss, A., *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, **2002**, 58, m147-m149.
- [57] Hou, Z.S., Tan, Y. B., Kim, K., Zhou, Q.F., *Polymer*, **2006**, 47, 742-750.
- [58] Riou, D., Férey, G., *Journal of Solid-State Chemistry*, **1996**, 124, 151-154.
- [59] Brown, I.D., *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical & General Crystallography*, **1976**, 32, 24-31.
- [60] Blessing, R. H., *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, **1986**, 42, 613-621.
- [61] Komissarova, L.N., Teterin, É.G., Mel'nikov, P.P., Chuvaev, V.F., *Journal of Structural Chemistry*, **1973**, 13, 784-787.
- [62] Eisenberg, D., Kauzmann, W., *The structure and properties of water*, Oxford University, **1969**.

- [63] Wilson, Edgar B., John C.D., Cross, P.C., *Molecular vibrations: the theory of infrared & Raman vibrational spectra*, Courier Corporation, **1980**.
- [64] Daasch, L., Smith, D., *Analytical Chemistry*, **1951**, 23, 853-868.
- [65] Bellamy, L.J., Beecher, L., *Journal of the Chemical Society*, **1952**, 91, 475-483.
- [66] Corbridge, D.E.C., Lowe, E.J., *Journal of the Chemical Society*, **1954**, 4555-4564.
- [67] Tsuboi, M., *Journal of the American Chemical Society*, **1957**, 79(6), 1351-1354
- [68] Bickley, R.I., Edwards, H.G.M., Knowles, A., Tait, J.K.F., Gustar, R.E., Mihara, D., Rose, S.J., *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, **1994**, 50, 1277-1285.
- [69] (a) Karigiannis G, Papaioannou, D., *European Journal of Organic Chemistry*, **2000**, 10, 1841-1863. (b) Jaskolski, M., *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, **1987**, 43, 761-1763.
- [70] Alaghaz, A.N.M., *Journal of Molecular Structure*, **2014**, 1072, 103-113.
- [71] Marques, M.P.M., de Carvalho, LAB., *Spectroscopy of Biological Molecules: New Directions*, **1999**, 431-432.
- [72] Kasap, E., Üzcelik, S., *Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry*, **1997**, 28, 259-267.
- [73] Žúrková, L., Kucsera, R., Drábik, M., *Chemical Papers*, **2000**, 54, 203-209.
- [74] Schultz, J-W., Hornig, D.F., *The Journal of Physical Chemistry*, **1961**, 65, 2131-2138.
- [75] Sheppard, N., *Advances in Spectroscopy*, **1959**, 288.
- [76] Rossman, G.R., *Vibrational Spectroscopy of Hydrated Components*, **1988**, 193-206.
- [77] Ozsoy N., Can A., Yanardag R. Y., Akev N., *Food Chemistry*, **2008**, 10, 571-583
- [78] Zweifel, H., *Plastics Additives Handbook 5<sup>th</sup> Edition*, Hanser publisher, **2001**, 681-696.
- [79] Livermore, D.M., *International Journal of Antimicrobial Agents*, **2000**, 16, 3-10.
- [80] Otto, M., *Nature Reviews Microbiology*, **2009**, 7, 555-567.
- [81] Czezulín, J.R., Eslava, C., Navarro-garci, F., Henderson, I.R., Cravioto, A., Nataro, J.P., *Infection & Immunity*, **1998**, 66, 3155-3163.
- [82] Coia, J.E., *FEMS Immunology & Medical Microbiology*, **1998**, 20, 1-9.
- [83] Cruz-Teran, C.A., Bacon, K., Rao, B.M., *In Genotype Phenotype Coupling*, **2020**, 321-334.
- [84] Bai, X.D., Liu, X.H., Tong, Q.Y., *World Journal of Gastroenterology*, **2004**, 10, 2124-2126.
- [85] Roder, A.C., Wang, Y., Butcher, R.A., Stock, S.P., *Journal of Experimental Biology*, **2019**, 222.

**Chapitre IV**  
**Synthèse et caractérisation de nouveaux**  
**phosphates mixtes et hybrides**



**et**



## I. Introduction

Les phosphates de métaux de transition ont fait l'objet de nombreuses recherches scientifiques, en raison de leurs propriétés électriques et magnétiques et aussi grâce à leurs applications classiques en tant qu'absorbants, échangeurs d'ions et catalyseurs [1-5]. Les molécules, bases aminées, utilisées pour la complexation de ce type de système inorganique, agissent soit en tant qu'agents de structuration à travers la génération de liaisons hydrogène, soit comme des ligands liés via des atomes d'azote aux centres des métaux formant ainsi des unités de type  $MO_xN_y$  dans la structure.

De nombreuses combinaisons sont envisageables en fonction des métaux utilisés et de leurs modes de coordination propres, décrivant ainsi une topologie structurale nouvelle et particulière. La majorité de ces composés métalliques, contenant de telles unités, présentent des structures en chaînes dans lesquelles les centres du métal et du phosphore sont reliés par des ponts d'oxygène [6-12]. Ce type de ligands pontant, comme le cas de l'hydrazine, est largement utilisé dans la chimie des polymères de coordination du fait qu'il engendre la formation de diverses structures ayant des architectures étendues et intéressantes [13]. L'arrangement atomique de ces structures conduit à la formation de nouveaux polymères de coordination qui constituent une classe importante de matériaux en raison de leur potentielle application dans la catalyse et la purification des phases liquides et gaz [14].

Nous présentons dans ce chapitre, la synthèse par voie douce et hydrothermale de deux nouvelles phases mixtes et hybrides. Le premier axe de ce chapitre portera sur la synthèse et la caractérisation d'un complexe de phosphate à base d'hydrazine dont la formule nominale est  $[(N_2H_5)_2Co(HPO_4)_2]$  (1), tandis que le deuxième axe fera l'objet d'une phase lithiée inorganique-organique du système de vanado-phosphate  $[Li(C_4N_2H_{11})_2(PO_4)_4(VO)_3]$  (2) avec la pipérazine jouant le rôle d'agent de structuration du réseau cristallin. L'étude structurale a été faite au moyen de la diffraction des rayons X sur monocristal. L'analyse de la surface de Hirshfeld du composé (1) révèle la contribution des différentes interactions intermoléculaires à la formation des modes d'empilement à l'état solide. La présence des entités moléculaires caractéristiques des deux phases a été confirmée par la spectroscopie infrarouge. L'étude de la stabilité et du comportement thermique des deux systèmes a été réalisée par les analyses thermogravimétriques (ATG) et thermique différentielles (ATD). L'activité catalytique, testée sur les deux matériaux, montrent une bonne efficacité sur la décomposition du bleu de méthylène (BM).

## II. Synthèse

Les monocristaux du complexe  $[(N_2H_5)_2Co(HPO_4)_2]$  ont été obtenus par dissolution de 480mg de chlorure de cobalt  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  dans une solution aqueuse contenant 0.6mL de l'acide phosphorique  $H_3PO_4$  (85%). La solution est ensuite dosée par l'hydrazine  $(NH_2)_2$  de concentration (1M) jusqu'à pH=5. Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation pendant 6 h puis laissé s'évaporer à température ambiante. Après 5 semaines, des cristaux roses ayant une forme de tige ont été triés et lavés à l'eau distillée puis séchés à l'air libre.

## III. Détermination structurale par diffraction des rayons X

### III.1. Collecte des données

La mesure de diffraction des rayons X a été effectuée à température ambiante sur un monocristal de dimensions  $0,46 \times 0,21 \times 0,18$  mm, en utilisant un diffractomètre à quatre-cercles Gemini (Oxford Diffraction) équipé d'un détecteur bidimensionnel CCD utilisant la radiation monochromatique  $K_\alpha$  du Mo avec ( $\lambda = 0,7173 \text{ \AA}$ ) et d'un détecteur de surface SAPHIRE CCD. Les intensités enregistrées ont été traitées par le programme CRYSTALS RED [15].

### III.2. Résolution et affinement

La résolution structurale a été faite par les méthodes directes en utilisant le programme SIR 97 [16], l'affinement a été effectué à l'aide du logiciel Jana 2000 [17] alors que les différentes représentations ont été réalisées par le programme DIAMOND [18]. Les atomes d'hydrogène ont été maintenus dans une géométrie idéale. Les paramètres d'agitation thermique de tous les atomes d'hydrogène ont été limités à un multiple de 1,2 du paramètre isotrope équivalent de l'atome auquel est lié l'atome d'hydrogène. Les conditions d'enregistrement des intensités diffractées, les données cristallographiques ainsi que les résultats d'affinement sont regroupés dans le Tableau IV.1. Les coordonnées atomiques fractionnaires et les paramètres de déplacement isotopes ( $U_{iso}$ ) ou équivalents ( $U_{eq}$ ) sont rapportés dans l'annexe.

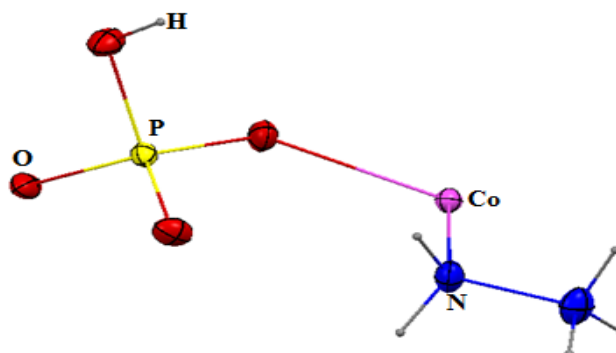
**Tableau IV.1.** Données cristallographiques et conditions de mesure du composé  $(N_2H_5)_2Co[PO_3(OH)]_2$ .

Données cristallographiques	
Formule chimique	$CoH_{12}N_4O_8P_2$
Masse molaire (g/mol)	317
Système cristallin, groupe d'espace	Monoclinique, $P2_1/c$
Température (K)	300
$a, b, c$ (Å)	5,3665 (3), 11,1271 (6), 7,7017 (4)
$\beta$ (°)	104.843 (4)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	444,55 (4)

Z	2
Type de radiation	Mo $K_{\alpha}$
Coefficient d'absorption $\mu$ ( $\text{mm}^{-1}$ )	2.33
Dimension du cristal (mm)	$0.46 \times 0.21 \times 0.18$
Diffractomètre	Xcalibur, AtlasS2, Gemini ultra
$T_{\min}, T_{\max}$	0,502, 0,703
Nombre de réflexions mesurées	6460
Nombre de réflexions indépendantes	1164
Nombre de réflexions avec $[I > 3\sigma(I)]$	1089
$R_{\text{int}}$	0.018
$(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )	0.691
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0,019, 0,070, 1,77
Nombre de réflexions unique	1164
Nombre de paramètres affinés	80
Nombre de paramètres restreints	5
$\Delta_{\text{max}}, \Delta_{\text{min}}$ ( $\text{e \AA}^{-3}$ )	0,27-0,27

### III.3. Description structurale

Le composé  $[(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{Co}(\text{PO}_3(\text{OH}))_2]$  cristallise dans le groupe d'espace  $P2_1/c$ , avec une unité asymétrique (Figure IV.1) qui comprend un atome de cobalt, une molécule d'hydrazine et un groupement de phosphate  $[(\text{HPO}_4)^{2-}]$ . L'arrangement cristallin de la structure résulte en une jonction linéaire des polyèdres le long de l'axe c, qui engendre la formation d'une chaîne unidimensionnelle couronnée par le ligand monodenté.



**Figure IV.1.** L'unité asymétrique du complexe  $[(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{Co}(\text{PO}_3(\text{OH}))_2]$ .

#### III.3.1. Environnement de l'atome de Cobalt

L'atome du cobalt, occupant une position spéciale de Wyckoff (2a), avec une symétrie  $C_i$  adopte une géométrie octaédrique. L'octaèdre  $\text{CoN}_2\text{O}_4$  est constitué de quatre atomes



d'oxygène, provenant de quatre anions phosphates  $(\text{HPO}_4)^{2-}$ , formant ainsi son plan équatorial et de deux atomes d'azote en position axiale ( $\text{N}_5$ ) appartenant à la molécule d'hydrazine.

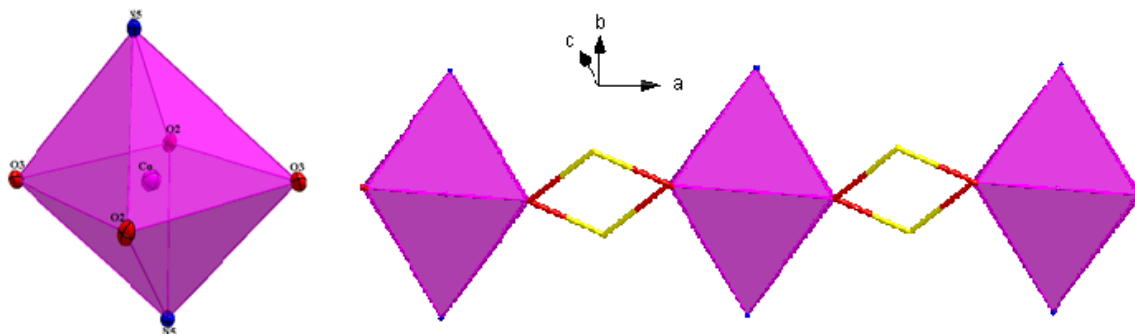


Figure IV.2. Polyèdres de coordination  $\text{CoN}_2\text{O}_4$  du composé  $[(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{Co}(\text{PO}_3(\text{OH}))_2]$ .

Les longueurs des liaisons cobalt–oxygène (Co–O) et cobalt–azote (Co–N) sont comprises entre 2,090(2) et 2,137(14) Å avec une distance moyenne  $\langle \text{Co–O(N)} \rangle$  de 2,109 Å. Les distance des liaisons équatoriales Co–O2 et Co–O3 sont respectivement 2,090(15) Å et 2,101(11) Å tandis que celle des angles équatoriaux  $\text{O}_{2(3)}\text{–Co–O}_{2(3)}$  varient entre  $180^\circ(5)$ ,  $86,34^\circ(45)$  et  $93,12^\circ(5)$ . Ceci montre que la configuration plane carrée autour du métal est légèrement distordue. Le calcul de l'indice de distorsion des longueurs des liaisons, évalué de  $9.06 \cdot 10^{-5}$ , confirme aussi la configuration géométrique distordue autour de l'octaèdre. Les valeurs des distances trouvées sont en bon accord avec celles observées dans d'autres structures  $(\text{NH}_4)[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$  (2,093(2) Å) [19],  $\text{Co}_2(\text{OH})_2(\text{H}_3\text{O})(\text{HPO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$  [2,110(6) Å] [20] et  $(\text{NH}_4)[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{PO}_4)$  (2,0916(3) Å) [21]. La longueur de la liaison Co–N5 est 2,137(14) Å alors que la valeur de son angle axial vaut  $179,969(54)^\circ$ , les deux valeurs sont de même ordre de grandeur que celles présentes dans le composé  $[\text{Co}(\text{OH})(\text{py})_3][\text{Co}(\text{py})_2][\text{HPO}_2(\text{OH})]_3$  (2,170(3) Å) avec un angle  $\angle \text{N}_3\text{–Co(2)–N}_3$  de  $180^\circ$  [22]. Les distances interatomiques et les angles de l'octaèdre  $\text{CoN}_2\text{O}_4$  sont consignés dans le Tableau IV.2.

Tableau IV.2. Distances (Å) Co–O/N et Angles de liaisons ( $^\circ$ ) O–Co–O/N.

$[(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{Co}(\text{PO}_3(\text{OH}))_2]$						
Co1	O2	O3	N5	O2	O3	N5
O2	<b>2,090(15)</b>	86,88(5)	90,66(46)	180(5)	86,88(5)	89,33(46)
O3	2,882(15)	<b>2,101(11)</b>	86,34(45)	93,12(5)	180(5)	86,34(45)
N5	3,011(30)	3,088(30)	<b>2,137(14)</b>	90,66(46)	86,34(45)	179,96(54)
O2	4,181(18)	2,882(15)	2,972(20)	<b>2,090(15)</b>	93,12(5)	90,66(46)
O3	3,043(16)	4,202(13)	2,899(15)	2,882(15)	<b>2,101(11)</b>	93,65(45)
N5	3,006(18)	3,090(18)	4,273(20)	2,972(20)	2,899(15)	<b>2,137(14)</b>

Les distances Co–O/N sont mentionnées tout au long de la diagonale du tableau.

Les angles O–Co–O/N sont au-dessus de la diagonale.

Les distances O–O/N sont au-dessous de la diagonale.

- **Distribution des sommes de valences de liaisons**

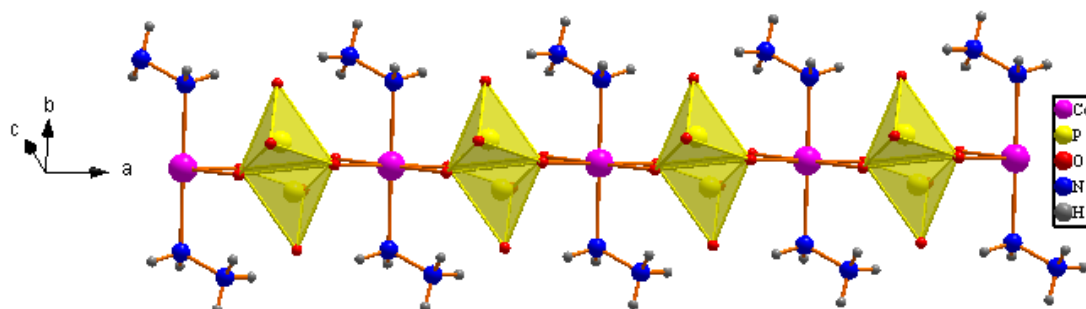
Le calcul de la somme des valences des liaisons Co–O/Co–N par la méthode de Brown, conduit à la valeur (2.2), ceci concorde avec l'état d'oxydation du Co<sup>2+</sup> et confirme par suite l'équilibre de la charge attendue. Le Tableau IV.3 résume l'ensemble de valence des liaisons calculées.

**Tableau IV.3.** Résultat du calcul des liaisons de valence de la phase [(N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Co(PO<sub>3</sub>(OH))<sub>2</sub>].

	Co–O2	Co–O2	Co–O3	Co–O3	Co–N5	Co–N5	Si	Σth
Dij	2,0903	2,0903	2,1011	2,1011	2,1401	2,1401		
Sij	0,34	0,34	0,33	0,33	0,44	0,44	2,2	2

**III.3.2. Environnement de l'atome de phosphore**

L'atome de phosphore P occupe une position générale de Wyckoff 4e et adopte une symétrie C<sub>1</sub>. Il partage deux atomes d'oxygène avec les atomes de cobalt adjacents et forme une liaison P–O–H par un atome d'oxygène de type hydroxyle dans une géométrie tétraédrique complétée par un atome d'oxygène terminal situé au quatrième sommet du polyèdre PO<sub>4</sub>. Les tétraèdres sont empilés de façon superposée adoptant chacun une position «up» et «down» au cours de leur jonction avec l'octaèdre CoN<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Figure IV.3).



**Figure IV.3.** Projection «up» et «down» du tétraèdre PO<sub>4</sub> dans la structure cristalline.

Les longueurs des liaisons (P(1)–O<sub>2</sub>,O<sub>3</sub>,O<sub>4</sub>) variant entre 1.5114(14) et 1.5407(13) Å possèdent une distance moyenne de 1,521 Å inférieure à celle du P–O(1)H qui de l'ordre de 1,598(13) Å montrant ainsi l'élongation de la liaison caractéristique du groupement phosphate acide. Deux types d'angles de liaisons O–P–O sont observés dans le tétraèdre HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> celui de 113,17°(8) attribué aux atomes d'oxygène non terminaux et celui de 106,021° correspondant à la moyenne des angles formés par les atomes d'oxygène terminaux et non terminaux. Ces résultats sont proches de ceux établis dans des structures similaires [23-28]. Les distances et les angles du groupement phosphate sont répartis dans le Tableau IV.4.

**Tableau IV.4. Distances (Å) et Angles de liaisons (°) du groupement phosphate.**

P1	O1	O2	O3	O4
O1	<b>1,598 (13)</b>	104,13 (63)	106,81 (63)	107,10 (63)
O2	2,453 (18)	<b>1,540 (13)</b>	113,17(8)	113(7)
O3	2,500 (14)	2,526 (14)	<b>1,515(11)</b>	111,90(6)
O4	2,525 (17)	2,545 (17)	2,532 (15)	<b>1,540(13)</b>

Les quatre distances P–O sont mentionnées tout au long de la diagonale du tableau.

Les six angles O–P–O sont au-dessus de la diagonale.

Les six distances O–O sont au-dessous de la diagonale.

### III.3.3. L'hydrazine (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>

L'hydrazine est la diamine la plus simple de sa classe, elle peut être considérée comme dérivée de l'ammoniac en remplaçant un atome d'hydrogène par le groupement NH<sub>2</sub>. La molécule de l'hydrazine se comporte comme étant un ligand terminal monodenté liant l'atome de cobalt Co à celui d'azote N5 (N–Co–N). Elle assure aussi la stabilisation du réseau inorganique à travers la génération de quatre liaisons hydrogène sur les atomes d'azote (H<sub>1n6</sub>, H<sub>3n6</sub> de N6 et H<sub>1n5</sub>, H<sub>2n5</sub> de N5) interagissant avec les atomes d'oxygène (O<sub>(2)</sub>, O<sub>(4)</sub> et O<sub>(1)</sub>) provenant de la matrice du phosphate. Les longueurs des liaisons et des angles du ligand répertoriées dans le Tableau IV.5, indiquent un bon accord avec celles trouvées dans des structures à base d'hydrazine [29-31].

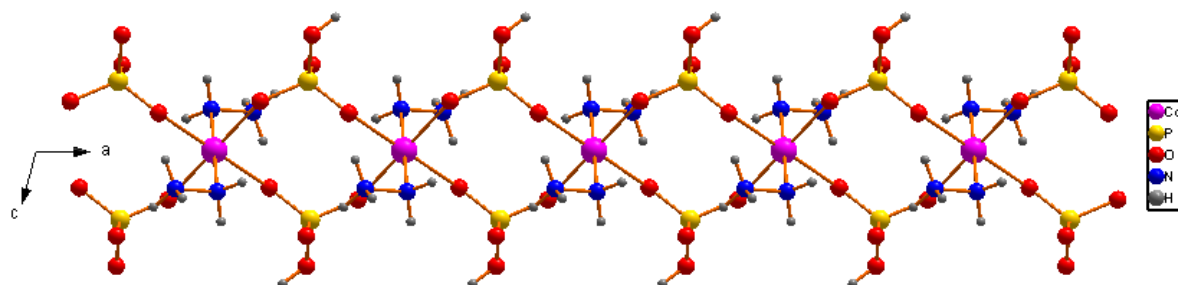
**Tableau IV.5. Distances (Å) et Angles (°) du ligand hydrazine (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.**

<b>Distances</b>	N5–N6	1,4430(16)
	N5–H1n5	0,873(18)
	N5–H2n5	0,870(6)
	N6–H1n6	0,8702
	N6–H2n6	0,8699
	N6–H3n6	0,8698
<b>Angles</b>	N6–N5–H1n5	110,3(9)
	N6–N5–H1n5	104,8(12)
	H1n5–N5–H2n5	106,8(17)
	N5–N6–H1n6	109,46
	N5–N6–H2n6	109,47
	N5–N6–H3n6	109,46
	H1n6–N6–H2n6	109,46
	H1n6–N6–H3n6	109,47
	H2n6–N6–H2n6	109,5

### III.3.4. Architecture

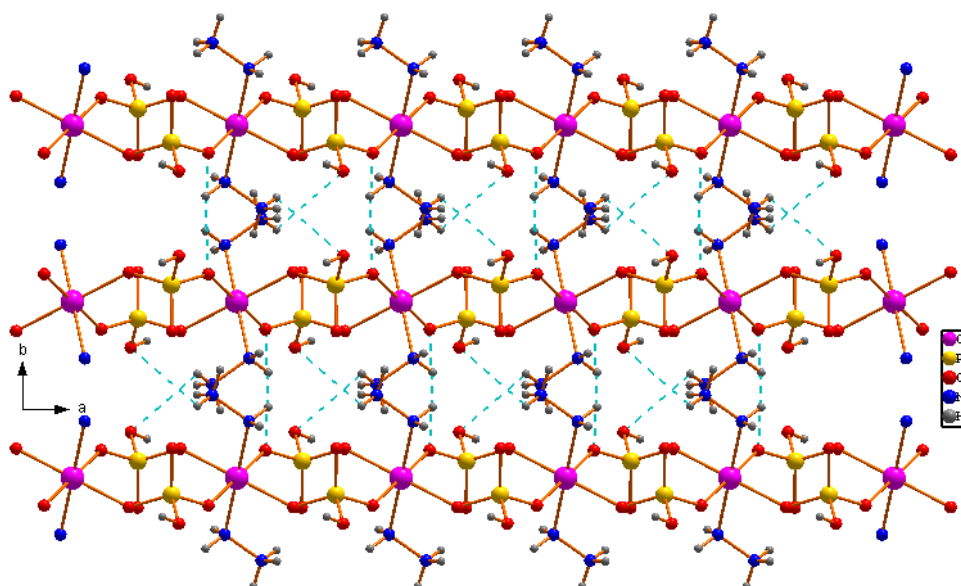
La projection du réseau cristallin du composé [(N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Co(PO<sub>3</sub>(OH))<sub>2</sub>] selon le plan (ac), montre que les polyèdres de coordination CoN<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et PO<sub>3</sub>(OH) partagent leurs sommets de façon alternée via les atomes d'oxygène (O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>) générant ainsi une chaîne linéaire infinie

(Figure IV.4). Le tétraèdre du groupement phosphate se comporte comme un pont reliant deux octaèdres, d'où la distance Co–Co résultante est de l'ordre 5,336(3) Å.



**Figure IV.4.** Projection de la chaîne polymérique unidimensionnelle (1D) selon le plan (ac).

L'enchaînement du dimère centrosymétrique  $[\text{Co}_2\text{N}_4\text{O}_8]$ , engendre la formation d'un polymère de coordination le long de la rangée  $[001]$  dont lequel les atomes de cobalt assurent la même connectivité le long de la chaîne polymérique, ceci justifie la classification du complexe en un polymère d'ordre 2 avec une connectivité simple. Etant donné que le métal constitue le squelette de la chaîne polymérique, le polymère unidimensionnel est de type (b). La chaîne de l'homopolymère présente des cavités constituées de quatre cycles (4MR). La projection de la structure cristalline dépeinte dans la Figure IV.5, présente l'empilement parallèle des entités infinies de ces chaînes polymériques suivant l'axe c, qui forment un réseau tridimensionnel lié et stabilisé à travers des liaisons hydrogène.

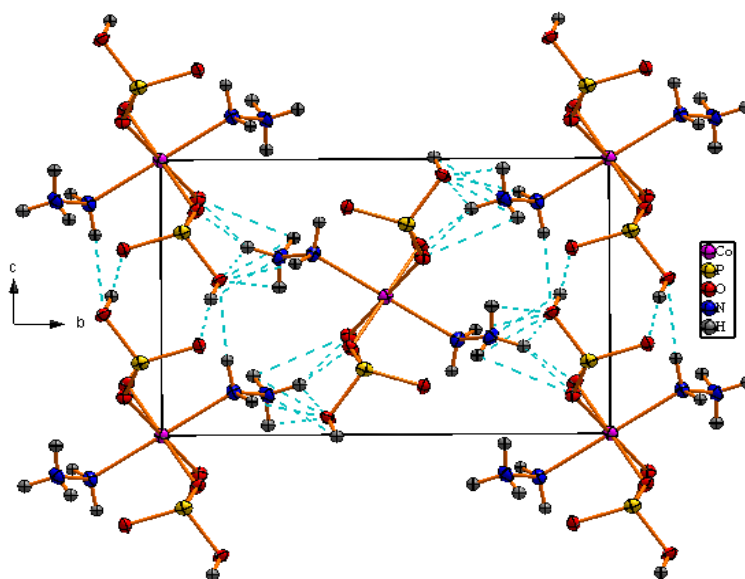


**Figure IV.5.** Vue perspective de l'empilement parallèle des chaînes linéaires selon la direction  $[001]$  montrant la formation du réseau 3D.

### III.3.5. Liaisons hydrogène

La cohésion de la structure est établie par un réseau tridimensionnel (Figure IV.6) de liaisons hydrogène reliant les chaînes linéaires infinies. Les ponts d'hydrogène qui assurent et maintiennent la stabilité de l'édifice cristallin, sont constitués du même nombre d'atomes donateurs et accepteurs de type N–H···O et O–H···O.

Le composé  $[(N_2H_5)_2Co[PO_3(OH)]_2]$  présente une forte interaction par pont hydrogène O1···O4 (2.572(2)Å) entre les atomes d'oxygène du groupement phosphate, ceci engendre la formation des chaînes de formule  $[HPO_4]_n^{n-}$  le long de l'axe b, tandis que la molécule d'hydrazine partage au moyen de ses proton ( $H_{1n6}$ ,  $H_{3n6}$ ,  $H_{1n5}$ ,  $H_{2n5}$ ) quatre liaisons hydrogène, dont trois interagissent avec les atomes d'oxygène provenant du groupement phosphate alors que le quatrième correspond à l'atome d'oxygène du métal. Parmi les valeurs de liaisons hydrogène de type N–H...O comprises entre 2,7137(19) Å et 3,107(2) Å, le pont hydrogène N6–H<sub>3n6</sub>...O4= 2,7137(19) Å est considéré comme étant la plus forte interaction observée. Selon le critère de force de liaisons hydrogène portant sur la distance donneur-accepteur, on en déduit que toutes les distances sont modérées à faibles [32]. Les liaisons caractéristiques dans cet assemblage sont consignées dans le Tableau IV.6.



**Figure IV.6.** Réseau de liaisons hydrogène du composé  $[(N_2H_5)_2Co(PO_3(OH))_2]$  selon la direction  $[100]$ .

Tableau IV.6. Géométrie des liaisons hydrogène (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
$N6-H1n6\cdots O2^{iv}$	0,87	2,02	2,8074 (16)	149,90
$N6-H3n6\cdots O4^{iii}$	0,87	1,89	2,7137 (19)	157,42
$N5-H1n5\cdots O1^v$	0,873 (18)	2,174 (14)	2,9678 (17)	150,9 (13)
$N5-H2n5\cdots O1^{vi}$	0,870 (6)	2,246 (6)	3,107 (2)	170,4 (16)
$O1-H1O1\cdots O4^{vi}$	0,860 (18)	1,725 (18)	2,572 (2)	168,2 (15)

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

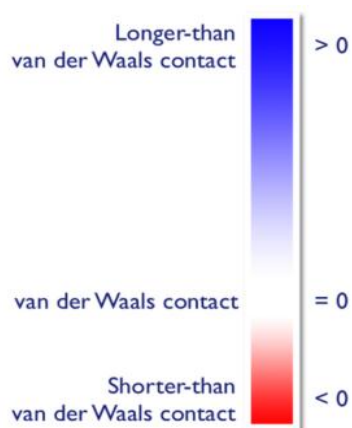
### III.4. Analyse de la surface d'Hirshfeld

La surface de Hirshfeld ( $SH$ ) du composé  $[(N_2H_5)_2Co(PO_3(OH))_2]$  est générée par le programme *CrystalExplorer* [33]. L'analyse de la  $SH$ , nous fournit des informations sur toutes les interactions existantes dans la structure du composé, ce qui nous permet de comprendre et visionner l'empilement cristallin, tout en identifiant les interactions intermoléculaires y compris les contacts  $H\cdots H$  et  $O\cdots H$ . Lorsque les fichiers CIF sont lus par le programme *CrystalExplorer*, toutes les longueurs de liaisons hydrogène sont normalisées automatiquement et remplacées par les valeurs obtenues par diffraction des neutrons ( $C-H=1,083$  Å,  $N-H=1,009$  Å et  $O-H=0,983$  Å). Les images de la  $SH$  sont construites en utilisant la distance de contact normalisé ( $d_{norm}$ ) qui est calculée par l'équation suivante :

$$d_{norm} = \frac{d_i - r_i^{vdW}}{r_i^{vdW}} + \frac{d_e - r_e^{vdW}}{r_e^{vdW}}$$

Le mode de représentation  $d_e$  est défini comme étant la distance de la  $SH$  vers le noyau le plus proche à l'extérieur de la surface, tandis que  $d_i$  présente la distance de la  $SH$  vers le noyau le plus proche à l'intérieur de la surface. La représentation  $d_{norm}$  est constituée par sommation de la contribution normalisée du couple ( $d_e, d_i$ ) par rapport au rayon de Van der Waals des atomes impliqués dans l'analyse. Les images tridimensionnelles de la  $SH$  sont une représentation graphique de la valeur  $d_{norm}$ , qui illustre le positionnement relatif des atomes voisins appartenant à des molécules interagissant ensemble. Un gradient de couleur est employé pour quantifier les interactions ayant lieu entre les atomes au sein du cristal étudié.

- **Blanc** pour les contacts avec des distances égales à la somme des rayons de van der Waals (vdw) des atomes.
- **Rouge** pour les contacts avec des distances plus courtes que la somme des rayons de van der Waals (vdw) des atomes.
- **Bleu** pour les contacts avec des distances plus longues que la somme des rayons de Van der Waals (vdw) des atomes.



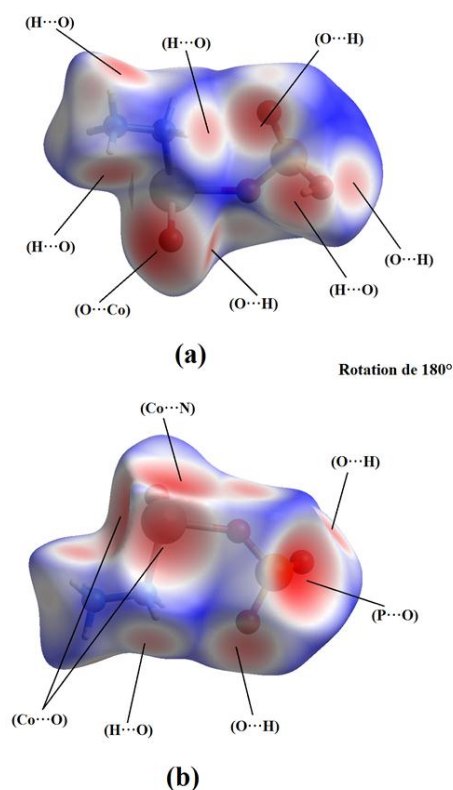
**Figure IV.7.** Couleurs appropriées à  $d_{norm}$  dans la SH.

La surface 3D de *Hirshfeld* peut être projetée et traduite en image bidimensionnelle (2D) appelée « empreintes digitales » [34] résultante de la distribution des couples ( $d_i$ ,  $d_e$ ), qui représentent l'analyse de tous les contacts intermoléculaires et donnent en même temps un résumé quantitatif de la nature et du type des contacts intermoléculaires présents dans la structure cristalline. Chaque molécule dans la structure cristalline aura une surface de Hirshfeld unique, ce qui nous permet de faire une comparaison directe des interactions inter et intramoléculaires du composé. La surface de Hirshfeld du système mixte,  $[(N_2H_5)_2Co[PO_3(OH)]_2]$ , a été construite en utilisant la distance de contact normalisée ( $d_{norm}$ ) dans l'intervalle de 0,5-1,5 Å. Elle est présentée en mode transparent pour permettre la double visualisation de la molécule.

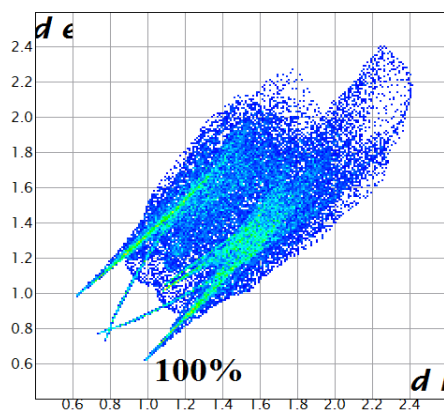
L'analyse de la *Surface de Hirshfeld* se veut une interprétation qualitative et quantitative des interactions non covalentes ayant lieu dans la structure cristalline du composé. Ce type d'analyse permet de dresser une carte tridimensionnelle relativement exacte des contacts présents dans la molécule. Les taches rouges, dépeinte dans la Figure IV.8, sont issues de contacts rapprochés entre la molécule située sous la surface et celles situées à son extérieur et pouvant être attribuées à des contacts intermoléculaires. Ces taches indiquent des positions de donneurs et/ou d'accepteurs d'hydrogène. Elles rassemblent les principales interactions ayant lieu entre les molécules dans le cristal, en l'occurrence des interactions de type  $O-H\cdots O$  et  $N-H\cdots O$ .

La distribution sous forme graphique de tous les couples ( $d_e$ ,  $d_i$ ) met en évidence les types d'interactions observés dans le cristal. A chaque point de la surface de Hirshfeld est associée une valeur ( $d_e$  et  $d_i$ ). Un graphique à deux dimensions est obtenu en rapportant tous les points correspondants à une paire unique ( $d_i$ ,  $d_e$ ). La couleur observée est attribuée à la densité de

points occupant une région spécifique du diagramme. Lorsque la densité de points augmente dans une région particulière du graphique, un gradient de couleur allant du bleu au rouge et passant par le vert illustre leur densité. La cartographie d'empreinte digitale 2D, illustrée dans la Figure IV.9, présente la totalité des contacts contribuant à la *SH* entourant le composé  $[(N_2H_5)_2Co[PO_3(OH)_2]]$ .



**Figure IV.8.** Mode de représentation  $d_{norm}$  de la surface Hirshfeld du complexe  $[(N_2H_5)_2Co(PO_3(OH)_2)]_2$  avec attribution des différentes interactions interatomiques.



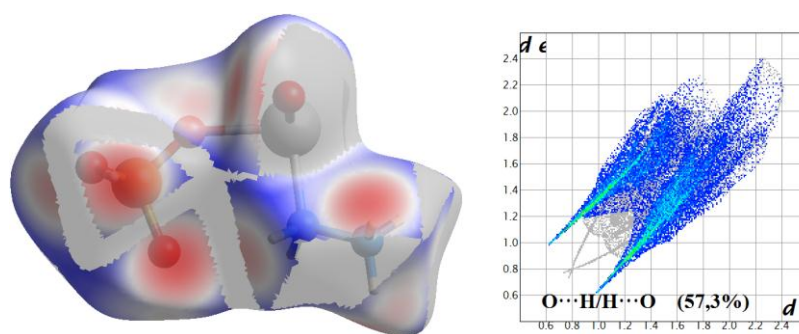
**Figure IV.9.** Empreintes digitales du composé  $[(N_2H_5)_2Co(PO_3(OH)_2)]_2$  montrant la totalité des contacts interatomiques.



Le pourcentage de contribution des différents types de contact à la surface totale de Hirshfeld est rassemblé dans la Figure IV.10. L'interaction en question apparaîtra en couleur sur l'empreinte 2D ainsi que sur la *Surface de Hirshfeld* 3D, tandis que le reste est nuancé en gris. Le pourcentage des interactions du type O...H/H...O est considéré comme étant le plus élevé avec une contribution de 57.3%, suivi respectivement des contacts H...H et P...O/O...P avec de 18,6% et 10%. Les autres contributions correspondent à O...O (3,9%) et à Co...N/N...Co (2,5%).

### Contacts de type O...H/H...O

Dans la Figure IV.10.a, les contacts O...H/H...O attribués aux interactions N—H...O et O—H...O, présentent deux pics fins pointus et symétriques. Ils présentent une contribution importante avec un pourcentage de 57,3% à la totalité de la surface de Hirshfeld. Ces deux longues pointes sont caractéristiques des liaisons hydrogènes fortes et qui présentent les plus courts contacts à 1,604 Å.



(a)

### Contacts de type H...H

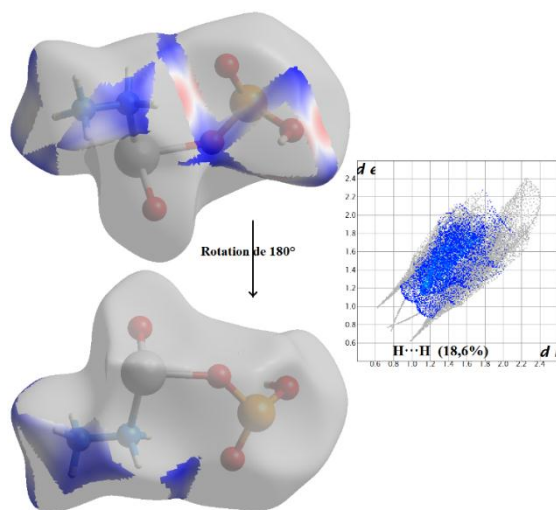
Les contacts H...H, dépeint dans la Figure IV.10.b, paraissent au milieu du graphique bidimensionnelle. Ils sont considérés comme les deuxièmes contributeurs les plus importants à la Surface de Hirshfeld après ceux de type H...O/O...H, avec un pourcentage de 18,6% représenté sous forme d'un amas de point accumulés au niveau de la diagonale du graphique  $d_e / d_i$ .

### Contacts de type P...O/ O...P

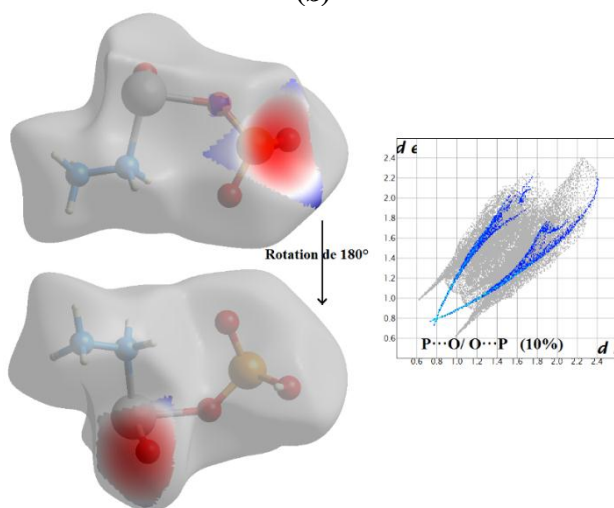
La contribution de ce type de contact dans la Figure IV.10.c, avec un pourcentage de 10%, montre la présence de deux pointes fines et symétriques en haut à gauche ( $d_e > d_i$ , P...O) et en bas à droite ( $d_e < d_i$ , O...P).

### Contacts de type Co...O/O...Co

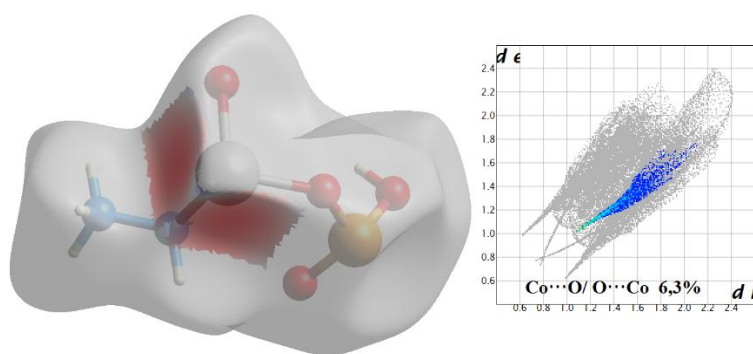
La décomposition des contacts Co...O/O...Co paraît comme une pointe dans la partie inférieure du graphique avec les contacts les plus courts à environ 2,091 Å (Figure IV.10.d)



(b)



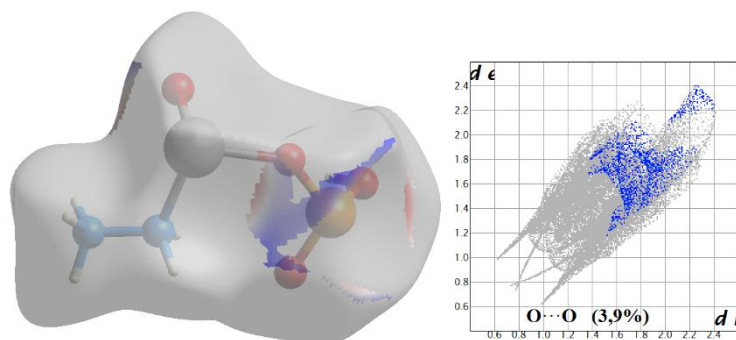
(c)



(d)

### Contacts de type O...O

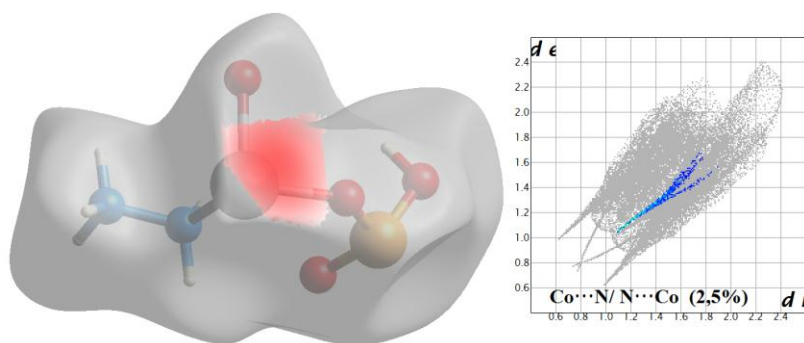
Comme illustré dans la Figure IV.10.e, les contacts de type O...O se présentent sous forme de deux ailes asymétriques situés de part et d'autre de la diagonale et contribuant avec 3,9% de la totalité de la surface de Hirshfeld.



(e)

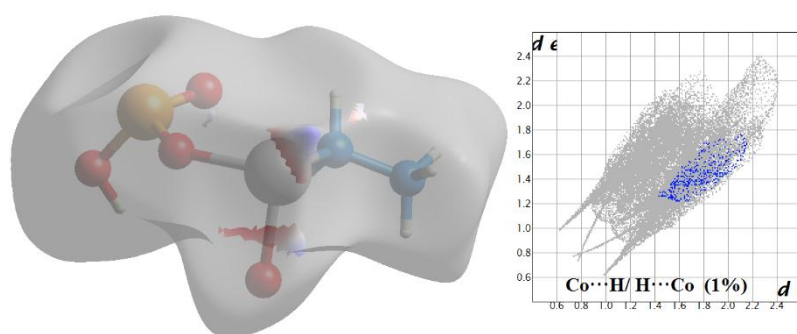
### Contacts de type $\text{Co}\cdots\text{N}/\text{N}\cdots\text{Co}$

Les contacts  $\text{Co}\cdots\text{N}/\text{N}\cdots\text{Co}$  participe seulement avec 2,5% (Figure IV.10.f). Ils sont dépeints sur l’empreinte 2D par un seul pic provenant des contacts les plus courts avec des valeurs minimales de  $d_i + d_e$  près de 2,137 Å.



(f)

Le reste des contacts de type  $\text{Co}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{Co}$ ,  $\text{P}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{P}$  et  $\text{N}\cdots\text{O}/\text{O}\cdots\text{N}$  révèlent une faible signification, car ils sont dérivés d’interactions moins importantes avec des petites contributions à la totalité des interactions intermoléculaires observées.



(g)

**Figure IV.10.** Empreintes digitales dévoilant les proportions des différents contacts ayant contribué à la zone totale de la SH dans le composé  $[(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{Co}(\text{PO}_3(\text{OH}))_2]$ .

#### IV. Etude par spectroscopie infrarouge

L'étude par spectroscopie infrarouge du composé  $[(N_2H_5)_2Co(HPO_4)_2]$  nous permet de déterminer ses caractéristiques vibrationnelles en attribuant les différents modes à l'ensemble des bandes du spectre infrarouge. Selon la symétrie moléculaire à laquelle appartient la structure et par l'application de la théorie des groupes, il est possible de dénombrer tous les modes normaux de vibration et de prédire ainsi le nombre de bandes susceptibles d'apparaître dans le spectre d'absorption. On a pu effectuer l'attribution de ces différentes bandes grâce aux données de la littérature et à partir des résultats obtenus lors du dénombrement des modes de vibration de la phase étudiée.

##### IV.1. Dénombrement des modes normaux de vibration par la méthode de site

L'étude structurale a montré que le composé  $[(N_2H_5)_2Co(HPO_4)_2]$  cristallise dans le système monoclinique de groupe d'espace  $P2_1/n$ . L'arrangement atomique de la maille cristalline se compose d'anneaux d'octaèdres  $[CoN_2O_4]$  et de tétraèdres  $[PO_3(OH)]$  partageant leurs sommets via les atomes d'oxygène constituant ainsi une chaîne linéaire infinie le long de la direction  $[100]$ . L'empilement parallèle de chaque chaîne forme un réseau tridimensionnel lié et stabilisé par le biais des liaisons d'hydrogène. La maille élémentaire contient 2 unités formulaires dont le nombre total d'atomes déduit est de 54, ceci conduit à 162 modes de vibrations associées aux phonons optiques. La symétrie de la maille cristalline, décrite par le groupe facteur  $C_{2h}^5(C_{2h})$ , est constituée d'entités distinctes de  $[(N_2H_5)^+]$ ,  $[HPO_4^{2-}]$  centrées sur les sites de Wyckoff 4e de symétrie  $C_1$  et de Co situé sur le site 2a de symétrie  $C_i$  est considéré comme étant atome isolé dans le cristal. Les groupes moléculaires et les groupes de site des différentes entités constitutives de la phase de phosphate sont dépeints au Tableau IV.7.

**Tableau IV.7.** Groupe Moléculaire et groupe de site des entités chimiques du composé



Entité moléculaire	Groupe moléculaire (GM)	Groupe de site (GS)
$HPO_4^{2-}$	$C_{3v}$	$C_1$
$N_2H_5^+$	$C_s$	$C_1$
Co	—	$C_i$

##### a) Modes de vibration de $(HPO_4)^{2-}$

Le calcul théorique des modes de vibrations internes se fait par le dénombrement des modes de vibrations internes des entités moléculaires  $[HPO_4]^{2-}$  et  $[(N_2H_5)^+]$  constituant la structure cristalline du composé  $[(N_2H_5)_2Co(HPO_4)_2]$ . L'étude bibliographique nous a révélé qu'à l'état libre le groupement de l'hydrogénophosphate  $HPO_4^{2-}$  est régi par le groupe ponctuel  $C_{3v}$  [35,

36], il possède 6 modes de vibration simplement dégénérés  $A_1$  et  $A_2$  et 6 modes de vibration doublement dégénérés, ces vibrations sont tous actives en infrarouge à l'exception du mode  $A_2$ . Le Tableau IV.8 présente la table de caractères relative au groupe ponctuel  $C_{3v}$  ainsi que les caractères vibratoires associés à chaque opération de symétrie dans la représentation réductible  $\Gamma_{3N}$  du groupement phosphate.

**Tableau IV.8.** Table de caractère du groupe moléculaire  $C_{3v}$  et détermination des caractères de vibration de l'ion  $(HPO_4)^{2-}$ .

$C_{3v}$	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
$A_1$	1	1	1	Z	$x^2+y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	Rz	
E	2	-1	0	(x,y), (Rx, Ry)	$(x^2-y^2, xy), (xz, yz)$
Nj	6	2	4		
$(2\cos\alpha \pm 1)$	3	0	1		
$\chi(\Gamma_{3N})$	18	0	4		

Le calcul du nombre de chaque représentation irréductible :

$$n(A_1) = \frac{1}{6} (18.1.1 + 4.3.1) = 5$$

$$n(A_2) = \frac{1}{6} (18.1.1 + 4.3.(-1)) = 1$$

$$n(E) = \frac{1}{6} (18.1.2 + 0.2.(-1) + 3.3.0) = 6$$

La représentation irréductible de l'ion phosphate s'écrit comme suit :

$$\Gamma_{3N} = 5A_1 + A_2 + 6E$$

Parmi les 18 degrés de liberté, on retranche les représentations irréductibles associées aux trois mouvements de translation et celles associées aux trois mouvements de rotation :

$$\Gamma_{\text{rot}}([HPO_4^{2-}]) = A_2 + E \quad \Gamma_{\text{tran}}([HPO_4^{2-}]) = A_1 + E$$

D'où le décompte des modes internes de vibration nous donne :

$$\Gamma_{\text{vib}}([HPO_4^{2-}]) = 4A_1 + 4E$$

#### b) Modes de vibration de $(N_2H_5)^+$

A l'état isolé, la symétrie de la molécule d'hydrazine  $(NH_2)_2$  est décrite par le groupe ponctuel  $C_2$ [37-39] avec 18 vibrations fondamentales actives en infrarouge. Le cation de l'hydrazinium  $(N_2H_5)^+$  est régi par le groupe moléculaire  $C_s$ , il possède 15 modes de vibrations non dégénérés.

**Tableau IV.9.** Table de caractère du groupe moléculaire  $C_s$  et détermination des caractères de vibration de l'ion  $(N_2H_5)^+$ .

$C_s$	E	$\sigma_h$		
$A'$	1	1	x, y, Rz	$x^2, y^2, z^2, xy$
$A''$	1	-1	z, Rx, Ry	$x^2, y^2, z^2, xy$
Nj	7	3		
$(2\cos\alpha \pm 1)$	3	1		
$\chi(\Gamma_{3N})$	21	3		

Le nombre de chaque représentation irréductible :

$$n(A') = \frac{1}{2}(21.1.1 + 3.1.1) = 12 \qquad n(A'') = \frac{1}{2}(21.1.1 + 3.1.(-1)) = 9$$

La représentation irréductible du cation hydrazinium nous donne :

$$\Gamma_{3N} = 12A' + 9A''$$

$\Gamma_{\text{vib}}(\text{N}_2\text{H}_5)^+$  est obtenu après l'élimination des contributions associées aux mouvements de rotation et translation :

$$\Gamma_{\text{rot}}(\text{N}_2\text{H}_5)^+ = A' + 2A'' \qquad \Gamma_{\text{trans}}(\text{N}_2\text{H}_5)^+ = 2A'' + 2A'$$

D'où, la représentation irréductible des modes internes se distribue en :

$$\Gamma_{\text{m.i}}(\text{N}_2\text{H}_5)^+ = 9A' + 6A''$$

#### a) Modes de vibration de toute l'entité dans le cristal

Les mouvements des atomes d'une entité isolée (ion ou molécule) seront classés par rapport aux éléments de symétrie du site. Ceci donne une première corrélation entre le groupe de symétrie de la molécule isolée «G.P.» et le groupe du site «G.S.» qui se traduit par la détermination du nombre de représentations irréductibles du «G.S.» dans «G.P.». Les mouvements de vibrations des ions ou molécules constituant l'entité cristalline, se couplent dans la maille réduite par rapport à l'ensemble des éléments de symétrie, donc par rapport aux éléments du groupe facteur, d'où l'effet de couplage qui implique une corrélation entre le groupe du site «G.S.» et «G.F.».

#### Modes de vibration interne dans le cristal

Dans le cristal, la symétrie du groupement phosphate  $(\text{HPO}_4)^{2-}$  est  $C_1$ , le dénombrement de ses modes de vibrations internes s'effectue donc par la corrélation des représentations irréductibles du groupe  $C_{3v}$  à celle du groupe  $C_1$ . Lors du passage de la symétrie  $C_{3v}$  du groupe  $(\text{HPO}_4)^{2-}$  à la symétrie  $C_1$ , les modes normaux simples du groupe  $C_{3v}$  ( $A_1$  et  $A_2$ ) se transforment chacun en mode A, alors que le mode doublement dégénéré E donne deux modes A du groupe  $C_1$ . De ce fait, pour un groupe isolé de symétrie  $C_1$  à  $\Gamma=12A$ , soit 12 modes actifs à la fois en IR et en Raman. La corrélation du groupe  $C_1$ - $C_{2h}$  établie, nous permet de déterminer la contribution des différents mouvements de vibration du groupement phosphate dans la représentation totale des modes de vibration de la structure. Le diagramme de corrélation (Tableau IV.10) est construit à partir des tables 5D et 19D rapporté par Rousseau [40].

**Table IV.10.** Diagramme de corrélation des modes internes de  $(\text{HPO}_4)^{2-}$ .

Groupe moléculaire $C_{3v}$	Groupe de site $C_1$	Groupe facteur $C_{2h}$
4A <sub>1</sub>	12A	12A <sub>g</sub>
4E		12A <sub>u</sub>
		12B <sub>g</sub>
		12B <sub>u</sub>

Les représentations irréductibles associées aux modes de vibration internes du groupement  $(\text{HPO}_4)^{2-}$  dans le cristal se répartissent comme suit :

$$\Gamma_{m.i}(\text{HPO}_4)^{2-} = 12\text{Ag} + 12\text{Au} + 12\text{Bg} + 12\text{Bu}$$

Les vibrations A conduisent par effet de couplage à 48 modes internes 12Ag, 12Au, 12Bg et 12Bu. Les deux modes (Au et Bu) sont actifs en absorption infrarouge. Les vibrations E s'éclatent en 32 modes internes dont 24 modes (12Au et 12Bu) sont actifs en IR.

Le dénombrement des modes de vibration du cation hydrazinium  $(\text{N}_2\text{H}_5)^+$  dans le cristal est assuré par la corrélation des représentations irréductibles  $C_s$  et  $C_1$  puis la corrélation des représentations du groupe  $C_1$  à celle du groupe  $C_{2h}$ . on construit ainsi le diagramme de corrélation (Tableau IV.11) à l'aide des tables de caractère 5D (voir annexe).

Les modes normaux du cation *hydrazinium*  $(\text{N}_2\text{H}_5)^+$  isolé ( $A'$  et  $A''$ ) se transforment sous l'effet du site en A. Ce mode s'éclate en 60 modes de vibrations dont seulement 30 modes sont actifs en absorption infrarouge (Au et Bu).

**Table IV.11.** Diagramme de corrélation des modes internes du cation hydrazinium  $(\text{N}_2\text{H}_5)^+$ .

Groupe moléculaire $C_s$	Groupe de site $C_1$	Groupe facteur $C_{2h}$
$9A'$ $6A''$	15A	$15Au$ $15Ag$ $15Bg$ $15Bu$

Les modes de vibration internes de  $(\text{N}_2\text{H}_5)^+$  dans le cristal se répartissent sur la base des représentations irréductibles du groupe facteur  $C_{2h}$ :

$$\Gamma_{m.i}(\text{N}_2\text{H}_5)^+ = 15\text{Ag} + 15\text{Au} + 15\text{Bg} + 15\text{Bu}$$

Le dénombrement total des modes de vibration internes dans le cristal s'écrit comme suit :

$$\Gamma_{m.i}(\text{cristal}) = 27\text{Ag} + 27\text{Au} + 27\text{Bg} + 27\text{Bu}$$

Selon la table des caractères 5E, les deux modes de vibration Ag et Bg sont actifs en diffusion Raman tandis que les modes Au et Bu sont actifs en infrarouge.

### Modes de vibrations externes du cristal : Rotation

Ce type des modes de vibration concerne les mouvements de rotation et de translation des entités constituant la structure cristalline. Ces modes sont obtenus par le diagramme de corrélation entre « GM », « GS » et « GF » dépeint dans le tableau suivant.

**Tableau IV.12.** Diagramme de corrélation mode de vibration externe de rotation des ions.

Groupement	G.M.	G.S.	G.F.
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	C <sub>3v</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>2h</sub>
	A <sub>2</sub> E	3A	3Ag 3Au 3Bg 3Bu
N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	C <sub>s</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>2h</sub>
	A' 2A''	3A	3Ag 3Au 3Bg 3Bu

La somme des modes externes de rotation de la structure donne :

$$\Gamma_{\text{rot}}(\text{cristal}) = 6\text{Ag} + 6\text{Au} + 6\text{Bg} + 6\text{Bu}$$

### Modes de vibrations externes du cristal : Translation

La corrélation rapportée au Tableau IV.13 entre GM, GS et GF permet de déterminer le dénombrement des modes de vibrations externes de translation constituant le système [(N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Co(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>].

**Tableau IV.13.** Diagramme de corrélation mode de vibration externe de translation des ions.

Groupement	G.M.	G.S.	G.F.
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	C <sub>3v</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>2h</sub>
	A <sub>1</sub> E	3A	3Ag 3Au 3Bg 3Bu
N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	C <sub>s</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>2h</sub>
	2A' A''	3A	3Ag 3Au 3Bg 3Bu
Co <sup>2+</sup>		C <sub>i</sub>	C <sub>2h</sub>
		3A	3Ag 3Bg

Le décompte du dénombrement donne 30 translations dont 27 modes externes de translation et 3 modes acoustiques. En retranchant les modes acoustiques ( $\Gamma_{\text{acoustique}} = \text{Au} + 2\text{Bu}$ ), le dénombrement des modes externes de translation s'écrit comme suit :

$$\Gamma_{\text{tran}}(\text{cristal}) = 9\text{Ag} + 5\text{Au} + 9\text{Bg} + 4\text{Bu}$$

La distribution de la représentation totale des modes normaux de vibration du cristal [(N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Co(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] se fait par la combinaison des différentes modes internes et externes déjà établis, ceci se projette à un total :



$$\Gamma_{\text{vib}} (\text{cristal}) = 42\text{Ag} + 39\text{Au} + 42\text{Bg} + 39\text{Bu}$$

Le dénombrement obtenu se résume en 162 modes optiques actifs divisé en 108 modes internes et 54 modes externes (30 modes de translation et 24 modes de rotation). Le bilan des résultats est consigné au Tableau IV.14. La théorie des groupes prévoit que les modes de vibration Ag et Bg sont actifs uniquement en diffusion Raman, tandis que les modes de vibration Au et Bu sont actifs en absorption infrarouge. De ce fait, on s'attend à 78 bandes d'absorption dans le spectre d'infrarouge du complexe de phosphate.

**Tableau IV.14.** Bilan des modes de vibration du  $[(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{Co}(\text{HPO}_4)_2]$ .

	Modes actifs	Modes internes	Modes de translation	Modes de rotation	Acoustique	Activité
Ag	42	27	9	6	0	Raman
Bg	42	27	9	6	0	Raman
Au	39	27	6	6	1	I.R
Bu	39	27	6	6	2	I.R
Somme	162	108	<u>30</u>	<u>24</u>	3	
			54			

## IV.2. Interprétation du spectre d'absorption infrarouge

Le spectre infrarouge du composé  $[(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{Co}(\text{HPO}_4)_2]$  illustré dans la région 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  et dépeint dans la Figure IV.11, révèle les bandes de vibration caractéristiques du groupement d'hydrogénophosphate  $\text{HPO}_4$  et de la molécule d'hydrazine  $(\text{NH}_2)_2$ . On constate que le nombre des bandes observées est considérablement inférieur à celui trouvé par la corrélation, cela peut être dû aux faibles intensités de certaines fréquences, ce qui se traduit par un spectre IR moins dense. L'attribution des différentes vibrations observées est réalisée sur la base des études reportées sur des composés phosphatés [41-47].

### IV.2.1. Modes de vibration internes du groupement phosphate

Le set de bandes observé dans la zone 1300-800  $\text{cm}^{-1}$  peut être attribué aux élongations asymétriques et symétriques des liaisons PO tandis que celle située à 510  $\text{cm}^{-1}$  correspond au mode de déformation du pont  $\delta$  (O-P-O) [35]. Les bandes d'absorption observées entre 2300-2000  $\text{cm}^{-1}$  sont dues à la combinaison des bandes de phosphates [48]. Les modes de vibration moyennes centrées à 839, 975 et 1136  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées à la vibration de valence asymétrique du groupement  $\nu(\text{P-O})$ . La faible bande se trouvant à 1490  $\text{cm}^{-1}$  est assignée au mode de déformation du groupement  $\delta$  (P-OH) [49, 50]. La bande d'absorption située aux alentours de 2940  $\text{cm}^{-1}$  est associée au mode d'élongation du groupement  $\nu(\text{P-OH})$  de l'hydrogène lié aux unités  $\text{PO}_4$ , ceci est confirmé par la bande observée dans la région des hautes fréquences à 3180  $\text{cm}^{-1}$  qui correspond au groupement hydroxyle lié par des ponts hydrogène aux atomes

d'oxygène de la structure [51-53]. Le dédoublement de ces bandes est dû à la distorsion du groupement ( $\text{HPO}_4$ ) ainsi qu'à la faible symétrie du site [53].

#### IV.2.2. Modes de vibration internes de l'hydrazine

L'analyse du spectre infrarouge renseigne les modes de vibration caractéristiques de la molécule d'hydrazine. La bande située à  $3474 \text{ cm}^{-1}$  est due à la vibration de valence de l'amine primaire. Cette bande de faible intensité indique que la cohésion de la structure cristalline est maintenue par des liaisons hydrogène. En fait, la liaison hydrogène a pour effet de déplacer les bandes de vibration vers des fréquences plus élevées. Ce changement dépend principalement de la force des liaisons hydrogène [54]. L'ensemble des bandes observées dans l'intervalle de  $3180\text{--}3320 \text{ cm}^{-1}$  correspond au mode d'étirement asymétrique de  $\nu_{\text{as}}(\text{NH})$ , tandis que la bande d'absorption située à  $2659 \text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration d'élongation de la liaison ( $\text{NH}_3^+$ ) du cation hydrazinium [55]. La bande centrée à  $1612 \text{ cm}^{-1}$  est associée à la vibration de déformation de  $\delta(\text{NH}_2)$  et les intensités apparaissant aux environ de  $1140 \text{ cm}^{-1}$  et  $1283 \text{ cm}^{-1}$  joignent leurs modes de balancement (twisting, wagging) [56]. La vibration d'élongation de la liaison  $\nu(\text{N-N})$  se trouve à  $980 \text{ cm}^{-1}$ . Ces bandes d'absorption confirment la présence de la molécule d'hydrazine sous sa forme protonée [57-63].

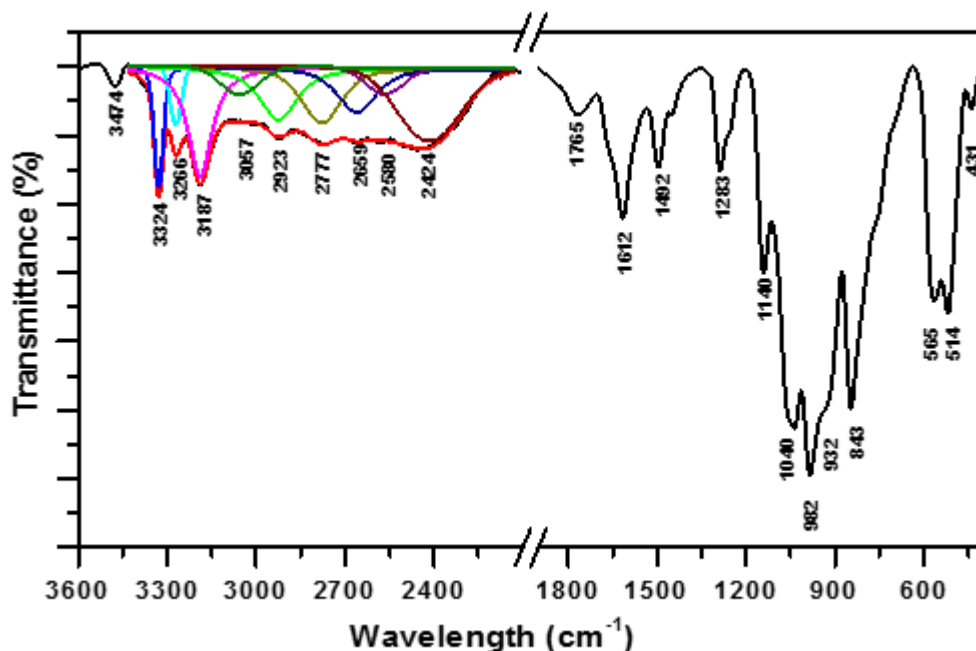


Figure IV.11. Spectre infrarouge du composé  $[(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{Co}(\text{HPO}_4)_2]$ .

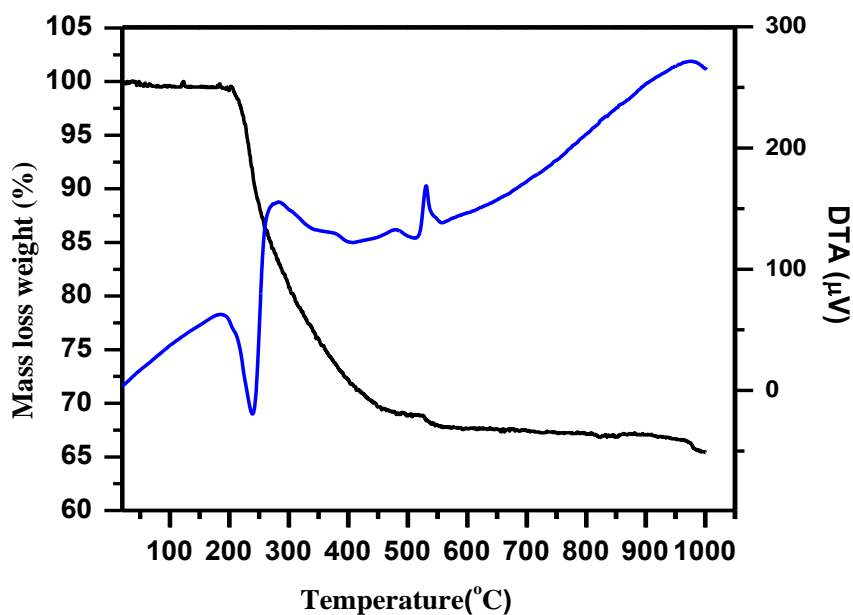
## V. Etude du comportement thermique

L'analyse du comportement thermique du complexe de phosphate nous a permis d'étudier les différentes transformations cristallines possibles et comprendre aussi l'éventuel transfert de matière mis en jeu lors de son traitement thermique. Généralement, à haute température les phosphates acides ont tendance à former de nouveaux phosphates condensés en raison de leur groupement hydroxyle susceptible de former de nouveaux ponts POP par une réaction de polymérisation entre les groupements voisins. La stabilité thermique du complexe de phosphate peut aussi être justifiée par la coordination du matériau inorganique à la molécule d'hydrazine dont la décomposition, en conditions normales, ne commence qu'à des températures supérieures à 200°C.

Le complexe de coordination  $[(N_2H_5)_2Co(PO_3(OH))_2]$  a été soumis à une analyse thermogravimétrique et différentielle (ATG/ATD), les mesures ont été réalisées de la température ambiante jusqu'à 1000°C avec une vitesse de chauffage 10°C/min sous air. Le thermogramme de la phase dépeint dans la Figure IV.12, présente deux paliers de perte de masse avec un total de 34% situé entre 220 et 560°C correspondant simultanément à la décomposition de la molécule d'hydrazine et à la formation d'un phosphate de cobalt. Le palier continu de la 1<sup>ère</sup> perte de masse, évalué de 30% et produit dans un plateau de température 200-500°C, correspond à la dégradation de l'hydrazine avec une valeur calculée de 29,3%. Ce phénomène de déhydrazination est accompagné d'un signal endothermique dont le maximum pointe à 250°C. La 2<sup>ème</sup> perte de masse, située entre 520-560°C avec un poids théorique de 4%, est attribuée à la formation d'un métaphosphate de cobalt. La spectroscopie infrarouge du complexe de coordination, traité à 600°C pendant 4h, montre la disparition des bandes caractéristiques du ligand hydrazine et l'apparition des vibrations des liaisons ( $-PO_3$ ) et (Co—O). Ceci se traduit par la formation du phosphate de cobalt  $Co(PO_3)$ . Cette formation est accompagnée d'un flux exothermique à signal faible vers 520°C. Le Tableau suivant résume la perte de masse observée ainsi que la température qui lui associée.

**Tableau IV.15.** Bilan du comportement thermique de la phase  $[(N_2H_5)_2Co(PO_3(OH))_2]$ .

Domaine de température (°C)	Pic ATG	Pic ATD	Perte de masse observée (%)	Perte de masse calculée (%)
220-500	220	250	30	29,3
520-560	520	520	4	5



**Figure IV.12.** Thermogramme du complexe de coordination  $[(N_2H_5)_2Co(PO_3(OH))_2]$ .

## VI. Etude de l'activité catalytique

Les rejets industriels présentent une problématique préoccupante qui a suscité une prise de conscience auprès de la communauté et a incité les législations à adopter une grande sévérité au regard des limites tolérées. L'eau, source de vie et d'énergie, est considérée comme étant l'élément qui subit des immenses types de pollution suite aux diverses activités humaines (industrielles, urbaines ou agricoles). Selon le rapport mondial des Nations Unies, consacré à la mise en valeur des ressources en eau, il ressort que 80% des eaux usées sont déversées dans la nature sans aucun traitement, d'où la pollution directe des eaux de surface et des nappes phréatiques [64]. De ce fait, et au cours de ces dernières années, de nombreux travaux ont été dédiés à la dépollution de l'eau et plusieurs techniques et procédés ont été développés afin de pallier à cette menace frappante de l'environnement [65-68]. Parmi les effluents aqueux, les colorants s'avèrent être difficiles à traiter en raison de leurs origines synthétiques et leurs structure moléculaire complexe qui leur confère une grande stabilité et une faible biodégradabilité [69, 70].

### VI.1. Etude de l'adsorption du bleu de méthylène

La technique de l'adsorption constitue la méthode, la plus fréquemment adaptée pour l'élimination des colorants suite à sa simplicité de mise en œuvre. Le principe du traitement par adsorption se base sur le piégeage des colorants par un matériau solide appelé adsorbant. Le

bleu de méthylène (BM) est le colorant modèle utilisé dans plusieurs industries (teinture du coton, du bois et de la soie). Etant donné que ce colorant présente plusieurs inconvénients (brûlure, difficulté respiratoire lors d'inhalation, nausées), le traitement des rejets industriels contenant ce type de composé s'avère être d'un grand intérêt. Dans cette perspective, on se propose de tester l'efficacité catalytique du complexe de coordination  $[(N_2H_5)_2Co(PO_3(OH))_2]$  sur la dégradation et l'oxydation du bleu de méthylène.

La solution a été préparée en dissolvant la quantité adéquate du colorant cationique (BM) dans l'eau désionisée à différentes concentrations. Un volume de 45 mL du bleu de méthylène, ayant une concentration de 5 ppm, a été mélangé avec 5 mL d'eau oxygénée (30%). A cette solution, on introduit séparément des masses de 0,1g et 0,15g du composé mixte  $[(N_2H_5)_2Co(PO_3(OH))_2]$  et on assure une agitation magnétique pendant 2h. A l'issue de chaque expérience d'adsorption, on élimine l'adsorbant par filtration Büchner. Ensuite on analyse le filtrat obtenu par spectrophotométrie UV-Vis tout en surveillant les changements d'absorbance du BM à  $\lambda_{max} = 665$  nm.

La Figure suivante présente la variation du pourcentage d'élimination du BM en fonction du temps. On remarque que la concentration du colorant pure demeure inchangée, tandis que son oxydation par le peroxyde d'hydrogène révèle une stable progression qui mesure 4% au premier contact. Cependant, lors d'ajout de quantités du composé phosphaté, on note que l'absorbance du BM diminue jusqu'à 10% pour une quantité en catalyseur de 0,1g et jusqu'à 3% pour 0,15 g au bout de 2h. Au cours des expériences, on observe un changement progressif de la solution, qui passe d'un bleu foncé à un rose clair et s'achève par une décoloration totale. Le résultat obtenu traduit une bonne efficacité catalytique qui laisse suggérer ce type de matériaux comme des candidats de dégradation des colorants synthétiques.

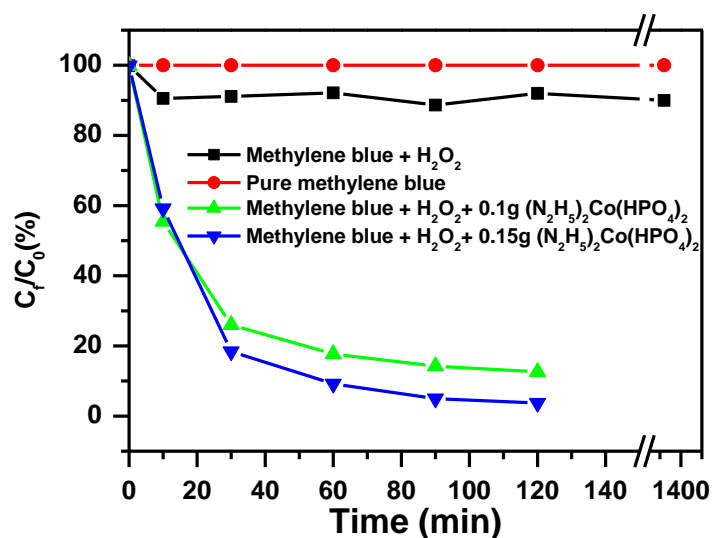


Figure IV.13. Variation de la concentration du bleu de méthylène en fonction du temps.

Le 2<sup>ème</sup> axe de ce chapitre portera sur l'élaboration et la caractérisation d'un nouveau phosphate hybride vanado-phosphate  $\text{Li}(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{11})_2[(\text{PO}_4)_4(\text{VO})_3]$ .

### VII. Préparation de la phase hybride

Le système du phosphate hybride a été élaboré par synthèse hydrothermale à partir des oxydes en milieu aqueux. Dans une réaction directe des précurseurs, on dissout dans cet ordre l'oxyde de vanadium  $\text{V}_2\text{O}_5$  (3 mmol) et l'oxyde de lithium  $\text{Li}_2\text{O}$  (1 mmol) dans un excès d'acide phosphorique (10 mmol). La dissolution totale des oxydes est assurée par le chauffage du mélange réactionnel à  $80^\circ\text{C}$  pendant 1 h. Après refroidissement de la mixture jaune, on lui rajoute une quantité adéquate de pipérazine ( $\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) préalablement dissoute dans l'eau distillée. La solution ainsi obtenue, est maintenue sous agitation sans chauffage pendant 6 h puis introduite dans une enceinte en téflon de 20 mL. Au bout de 4 jours et à une température de  $185^\circ\text{C}$ , on obtient des cristaux verts sous forme de plaquettes.

### VIII. Détermination structurale par diffraction des rayons X

Les intensités diffractées ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre Xcalibur, AtlasS2, Gemini ultra équipé d'un détecteur bidimensionnel carré du type CCD, en utilisant la radiation monochromatique  $\text{K}_\alpha$  du Molybdène ( $\lambda = 0,7173 \text{ \AA}$ ). L'analyse des données acquises a été effectuée à l'aide du programme CrysAlisPro [40]. La résolution structurale a été faite par la méthode de charge flipping en utilisant le programme olex2.solve [41] et l'affinement de la

structure a été effectué à l'aide du logiciel Olex2.refine [42] en utilisant la minimisation de Gauss Newton. Les paramètres concernant la collecte des données et le résultat de l'affinement de la structure sont consignés dans le Tableau IV.16. Les coordonnées atomiques fractionnaires et les paramètres de déplacement isotropes ( $U_{iso}$ ) ou équivalents ( $U_{eq}$ ) sont rapportés dans l'annexe.

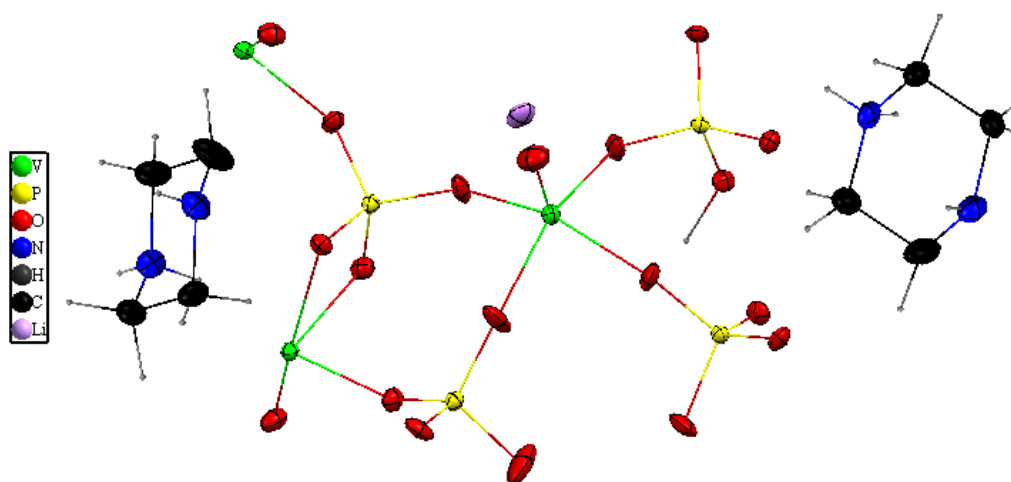
**Tableau IV.16.** Données cristallographiques, conditions de mesure et détails de l'affinement de la structure hybride  $Li(C_4N_2H_{11})_2[(PO_4)_4(VO)_3]$ .

Données cristallographiques	
Formule chimique	$C_8H_{22}LiN_4O_{19}P_4V_3$
Masse molaire (g/mol)	762
Système cristallin, groupe d'espace	Orthorhombique, $Pna2_1$
Température (K)	310
$a, b, c$ (Å)	14.6207, 8.709, 17.6208
$V$ (Å <sup>3</sup> )	2243,69
$Z$	4
Type de radiation	Mo $K_\alpha$
Coefficient d'absorption $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1,02
Diffractomètre	Xcalibur, AtlasS2, Gemini ultra
$T_{min}, T_{max}$	0,818, 1
Nombre de réflexions mesurées	22036
Nombre de réflexions indépendantes	5492
Nombre de réflexions avec $[I > 3\sigma(I)]$	5220
$R_{int}$	0,045
$(\sin \theta/\lambda)_{max}$ (Å <sup>-1</sup> )	0,666
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0,029, 0,039, 1,57
Nombre de réflexions unique	5492
Nombre de paramètres affinés	440
$\Delta\rho_{max}, \Delta\rho_{min}$ (e Å <sup>-3</sup> )	3,75 -1,13

### VII.1. Description structurale

L'étude structurale a montré que la phase hybride  $Li(C_4N_2H_{11})_2[(PO_4)_4(VO)_3]$ , cristallise dans le groupe d'espace  $Pna2_1$  du système orthorhombique. Tous les atomes occupent une position générale de Wyckoff (4a). L'unité asymétrique, dépeinte dans la Figure IV.14, comprends deux cations de structuration organique  $(C_4N_2H_{11})^+$ , un cation libre de lithium  $Li^+$ , et un groupement anionique inorganique  $[(PO_4)_4(VO)_3]^{3-}$ . Le réseau mixte peut être décrit en termes de couches résultantes de la jonction des entités inorganiques de type A et B, qui mettent en commun les atomes d'oxygène via leurs sommets, ceci laisse prévoir une géométrie bidimensionnelle du composé hybride. L'agent de structuration organique réside dans l'espace intercouches via la

formation d'un réseau complexe de liaisons hydrogène. Les ions  $\text{Li}^+$  contribuent également à la stabilité et la neutralité du système hybride.

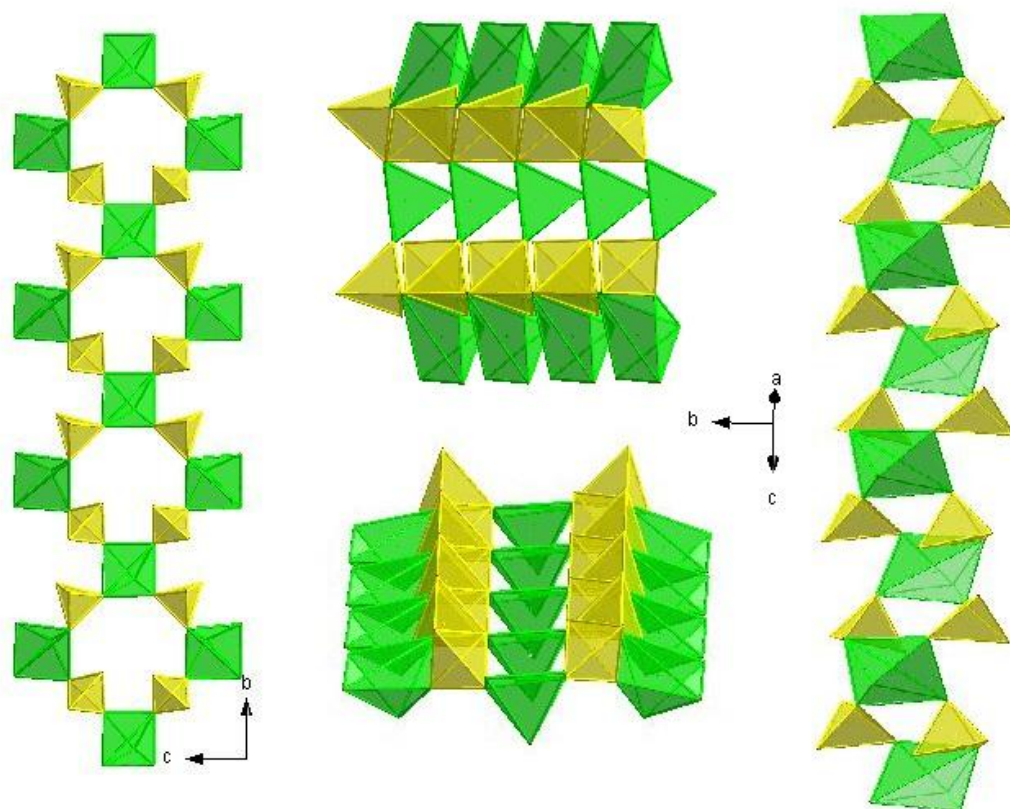


**Figure IV.14.** Unité asymétrique du phosphate hybride  $\text{Li}(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{11})_2[(\text{PO}_4)_4(\text{VO})_3]$ .

## VII.2. Description de la partie anionique $[\text{Li}(\text{PO}_4)_4(\text{VO})_3]^{2-}$

La phase hybride du vanado-phosphate est construite à partir de la jonction alternée des polyèdres  $\text{VO}_5$ ,  $\text{VO}_6$  et  $\text{PO}_4$ , qui se maintiennent principalement via les sommets des atomes d'oxygène et génèrent par la suite une chaîne linéaire en zigzag le long de la direction  $[001]$ . La chaîne ainsi formée, se lie à un réseau ouvert des polyèdres dans une séquence de type ABA. La Figure IV.15, présente les différentes projections du système inorganique. L'enchaînement cristallin des chaînes de type A est caractérisé par des cavités à quatre anneaux, tandis que celui de type B présente des pores ouverts à huit cycles délimités par les polyèdres de vanadium à section rectangulaire. La connexion établie entre les polyèdres se résulte en une structure bidimensionnelle parallèle au plan  $(bc)$ .

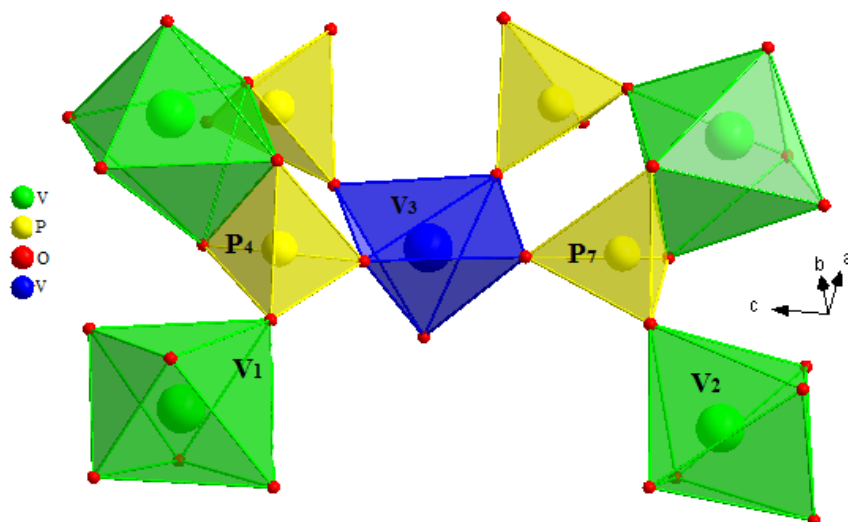




**Figure IV.15.** Projection selon différentes directions des entités constituant la partie inorganique du phosphate hybride  $\text{Li}(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{11})_2[(\text{PO}_4)_4(\text{VO})_3]$ .  
(Polyèdres verts : Vanadium ; Polyèdres jaunes : Phosphore).

La partie inorganique comporte trois atomes de vanadium cristallographiquement indépendants. La Figure IV.16 élucide le type de coordination des polyèdres au sein de la structure hybride. Les atomes ( $\text{V}_1$  et  $\text{V}_2$ ), de même valence, adoptent une géométrie octaédrique alors que  $\text{V}_3$  est pentacoordiné via des atomes d'oxygène situés aux sommets d'une pyramide à base carrée. Les atomes d'oxygène proviennent du groupement phosphate. Chaque polyèdre  $\text{VO}_6/\text{VO}_5$  assemble quatre tétraèdres isolés du groupement  $(\text{PO}_4)$ . Les octaèdres  $\text{V}_{(1)/(2)}\text{O}_6$  mettent alternativement, à travers les atomes d'oxygène ( $\text{O}_{(00e)}$ ,  $\text{O}_{(00g)}$ ,  $\text{O}_{(00i)}$  et  $\text{O}_{(00d)}$ ), une arête en commun avec les tétraèdres formés par l'atome  $\text{P}_{(4)}$  et  $\text{P}_{(7)}$ , alors que les autres parties des octaèdres  $\text{V}_{(1)/(2)}\text{O}_6$  se relient entre eux par les sommets des atomes d'oxygène diamétralement opposés. L'annexion répétitive des polyèdres  $\text{VO}_6$  et  $\text{PO}_4$  produit une chaîne linéaire continue le long de l'axe  $\vec{a}$  présentant la séquence A et renfermant des cavités à quatre cycles. Chaque polyèdre  $\text{V}_{(3)}\text{O}_5$  est marqué par quatre tétraèdres  $\text{PO}_4$  qui se joignent à leurs tours aux octaèdres  $\text{VO}_6$ , ce qui produit la formation d'une séquence B caractérisée par des tunnels à huit cycles. La base des pyramides  $\text{V}_{(3)}\text{O}_5$  est parallèle au plan  $bc$  alors que les atomes d'oxygène axiaux, qui la constituent, pointent alternativement d'un côté et d'un autre de ce plan. Les pentaèdres

$V_{(3)}O_5$  sont maintenus dans le même plan que les polyèdres  $V_{(1)}O_6$ , alors que tous les atomes d'oxygène, mis en commun, forment une surface carrée le long du dimère  $[(PO_4)_2(VO)_2]$ .



**Figure IV.16.** Type de coordination des polyèdres au sein de la phase hybride.

Les distances interatomiques et les angles entre les liaisons dans les polyèdres de vanadium sont concis dans le Tableau IV.17. Dans tous les cas, l'atome d'oxygène axial :  $O_{(00r)}$  pour  $V_{(3)}$ ,  $O_{(00m)}$  pour  $V_{(1)}$  et  $O_{(00n)}$  pour  $V_{(2)}$  mesure respectivement des distances (1,59(1), 1,60(2) et 1,61(2) Å) plus courte que celle portées par les atomes d'oxygène situés aux sommets de la base. Les longueurs de liaisons correspondantes à la base carrée des polyèdres, varient entre 2,01(7) Å et 2,11(7) Å avec une distance moyenne  $\langle V-O \rangle$  de 1,92 Å. Ces distances caractérisent le système des vanadates et le classent comme prévu sous trois types de liaison : courte reliée au groupement vanadyle (1,60 Å), intermédiaire en longueur (1,92 Å) et longue (2,11 Å). Les valeurs des longueurs de liaison ( $V-O$ ) sont de même ordre que les composés constitués via les ponts  $V-O-P$  [71-81]. Les angles équatoriaux  $\angle O-V-O$  des trois types de polyèdres  $VO_6/VO_5$  sont compris entre  $87(2)^\circ$  et  $157,8(7)^\circ$ , ceci montrent clairement que l'arrangement plan carré autour des trois atomes de vanadium ( $V_1$ ,  $V_2$  et  $V_3$ ) est distordu. Le calcul de l'indice de distorsion des longueurs de liaisons autour des atomes de vanadium montre que les polyèdres de vanadium sont fortement distordus. La pyramide  $VO_5$ , comptant  $7,4 \cdot 10^{-3}$  est légèrement inférieur aux deux autres indices de distorsion des octaèdres  $V_{(1)/(2)}$  avec une valeur respective de  $8,5 \cdot 10^{-3}$  et  $8,7 \cdot 10^{-3}$ .

**Tableau IV.17.** Distances interatomiques (Å) des polyèdres de vanadium dans la structure de phosphate hybride.

<b>Li(C<sub>4</sub>N<sub>2</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>[(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>(VO)<sub>3</sub>]</b>					
V <sub>001</sub> —O <sub>008i</sub>	2,07 (6)	V <sub>002</sub> —O <sub>009i</sub>	1,99 (7)	V <sub>003</sub> —O <sub>00a</sub>	1,95 (7)
V <sub>001</sub> —O <sub>00cii</sub>	2,01 (7)	V <sub>002</sub> —O <sub>00ei</sub>	2,11 (7)	V <sub>003</sub> —O <sub>00b</sub>	1,98 (7)
V <sub>001</sub> —O <sub>00i</sub>	2,08 (7)	V <sub>002</sub> —O <sub>00f</sub>	1,99 (6)	V <sub>003</sub> —O <sub>00h</sub>	1,98 (6)
V <sub>001</sub> —O <sub>00l</sub>	1,97 (7)	V <sub>002</sub> —O <sub>00kiii</sub>	2,03 (7)	V <sub>003</sub> —O <sub>00o</sub>	1,94 (6)
V <sub>001</sub> —O <sub>00m</sub>	1,60 (2)	V <sub>002</sub> —O <sub>00n</sub>	1,61 (2)	V <sub>003</sub> —O <sub>00r</sub>	1,59 (15)
V <sub>001</sub> —O <sub>00d</sub>	2,17 (3)	V <sub>002</sub> —O <sub>00g</sub>	2,20(3)		
d <sub>m</sub> (V <sub>001</sub> —O)	1,98	d <sub>m</sub> (V <sub>002</sub> —O)	1,98	d <sub>m</sub> (V <sub>003</sub> —O)	1,88

La somme des valences de liaison, calculée à partir de la méthode de Brown [27], a été déterminée en considérant les liaisons V—O dans la structure cristalline. Les valences obtenues, rassemblées dans le Tableau IV.18, montrent que l'état d'oxydation des atomes (V<sub>1</sub> et V<sub>2</sub>) est inférieur à celui de V(V), tandis que la somme de valence de V<sub>3</sub> est comparable avec la charge attendue. Les valeurs calculées peuvent être justifiées par l'influence des distances des liaisons V—O qui sont supérieures à 2 Å et laissent par la suite un décalage de l'atome de vanadium du centre des polyèdres.

**Tableau IV.18.** Bilan des liaisons de valence du composé Li(C<sub>4</sub>N<sub>2</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>[(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>(VO)<sub>3</sub>].

<b>Li(C<sub>4</sub>N<sub>2</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>[(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>(VO)<sub>3</sub>]</b>								
<b>V<sub>001</sub>—...</b>	<b>O<sub>008i</sub></b>	<b>O<sub>00cii</sub></b>	<b>O<sub>00i</sub></b>	<b>O<sub>00l</sub></b>	<b>O<sub>00m</sub></b>	<b>O<sub>00d</sub></b>		
d <sub>ij</sub>	2,07	2,01	2,08	1,97	1,60	2,17	S <sub>i</sub>	Σth
s <sub>ij</sub>	0,44	0,54	0,47	0,60	1,64	0,35	4,04	4
<b>V<sub>002</sub>—...</b>	<b>O<sub>009i</sub></b>	<b>O<sub>00ei</sub></b>	<b>O<sub>00f</sub></b>	<b>O<sub>00kiii</sub></b>	<b>O<sub>00n</sub></b>	<b>O<sub>00g</sub></b>		
d <sub>ij</sub>	1,99	2,11	1,99	2,03	1,61	2,20	S <sub>i</sub>	Σth
s <sub>ij</sub>	0,57	0,41	0,57	0,51	1,60	0,32	3,98	4
<b>V<sub>003</sub>—...</b>	<b>O<sub>00a</sub></b>	<b>O<sub>00b</sub></b>	<b>O<sub>00h</sub></b>	<b>O<sub>00o</sub></b>	<b>O<sub>00r</sub></b>			
d <sub>ij</sub>	1,95	1,98	1,98	1,94	1,59	S <sub>i</sub>	Σth	
s <sub>ij</sub>	0,67	0,62	0,64	0,69	1,78	4,36	5	

La phase inorganique présente quatre atomes de phosphore adoptant tous une géométrie tétraédrique et une symétrie C<sub>1</sub>. Les tétraèdres à base de P<sub>(5)</sub> et P<sub>(6)</sub> partagent leurs sommets d'atomes d'oxygène avec les vanadium V<sub>(1)</sub> et V<sub>(2)</sub>, tandis que les polyèdres à base de P<sub>(4)</sub> et P<sub>(7)</sub> mettent une arête en commun avec les vanadium V<sub>(2)</sub> et V<sub>(3)</sub>. L'arrangement cristallin des tétraèdres, illustré dans la Figure IV.17, est construit à partir d'une répétition alternative des polyèdres qui conduit selon la direction [100] à la formation des tunnels inorganiques ouvertes et bidimensionnelles. Les groupements PO<sub>4</sub> sont légèrement déformés par rapport à la géométrie tétraédrique idéale, les longueurs de liaisons P—O, variant de 1,51 (6) à 1,58(6) Å avec une distance moyenne de 1,53 Å, sont comparables aux systèmes vanado-phosphate [79-

81]. Le tableau ci-dessous rassemble les distances interatomiques des groupements de phosphate.

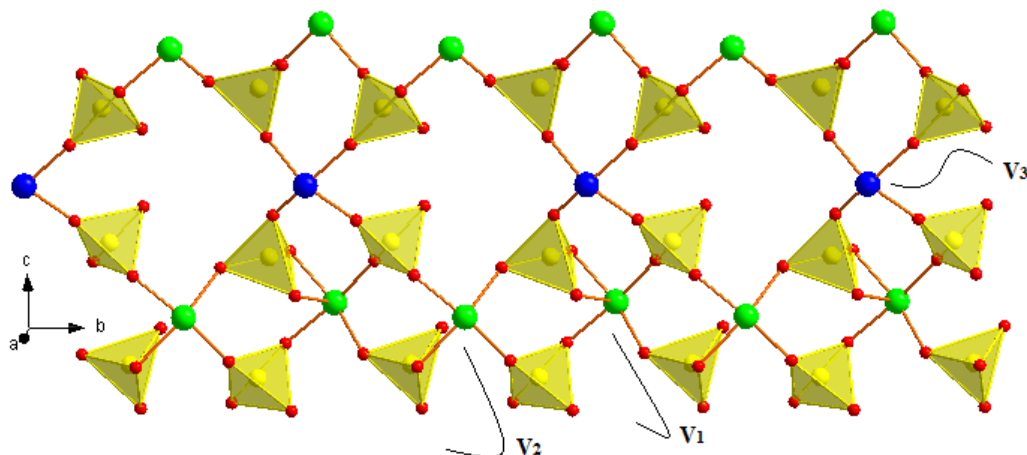


Figure IV.17. Enchaînement des tétraèdres du vanado-phosphate.

Tableau IV.19. Distances interatomiques (Å) des tétraèdres PO<sub>4</sub>.

P <sub>004</sub> —O <sub>00a</sub>	1,51 (10)	P <sub>005</sub> —O <sub>00k</sub>	1,53 (5)
P <sub>004</sub> —O <sub>00c</sub>	1,544 (18)	P <sub>005</sub> —O <sub>00l</sub>	1,51 (6)
P <sub>004</sub> —O <sub>00e</sub>	1,56 (2)	P <sub>005</sub> —O <sub>00o</sub>	1,51 (6)
P <sub>004</sub> —O <sub>00g</sub>	1,52 (6)	P <sub>005</sub> —O <sub>00s</sub>	1,58 (6)
P <sub>007</sub> —O <sub>00f</sub>	1,53 (2)	P <sub>007</sub> —O <sub>00h</sub>	1,53 (9)
P <sub>006</sub> —O <sub>00j</sub>	1,59 (530)	P <sub>007</sub> —O <sub>00i</sub>	1,55 (14)
P <sub>006</sub> —O <sub>008</sub>	1,53 (5)	P <sub>006</sub> —O <sub>00b</sub>	1,51 (6)
P <sub>006</sub> —O <sub>009</sub>	1,51 (5)	P <sub>007</sub> —O <sub>00d</sub>	1,54 (7)

L'annexion répétitive des séquences A [(VO)<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] et B [(VO)<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>] génère une couche inorganique bidimensionnelle dont la coordination alternative des polyèdres V<sub>(2)</sub>O<sub>6</sub> et V<sub>(3)</sub>O<sub>5</sub> conduit à la formation d'une surface à quatre cycles délimitée par les tétraèdres des atomes P<sub>(4)</sub> et P<sub>(6)</sub>. La Figure IV.18, présente l'arrangement atomique de la partie inorganique du système hybride, qui renferme deux types de cavités créés à partir d'un réseau connecté de 4 et 8 nœuds. Au milieu de l'entité inorganique [(VO)<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>], réside les cations de Li<sup>+</sup>. Ce type d'insertion du métal alcalin, classe ce composé de vanado-phosphate comme candidat pour les matériaux d'intercalation.

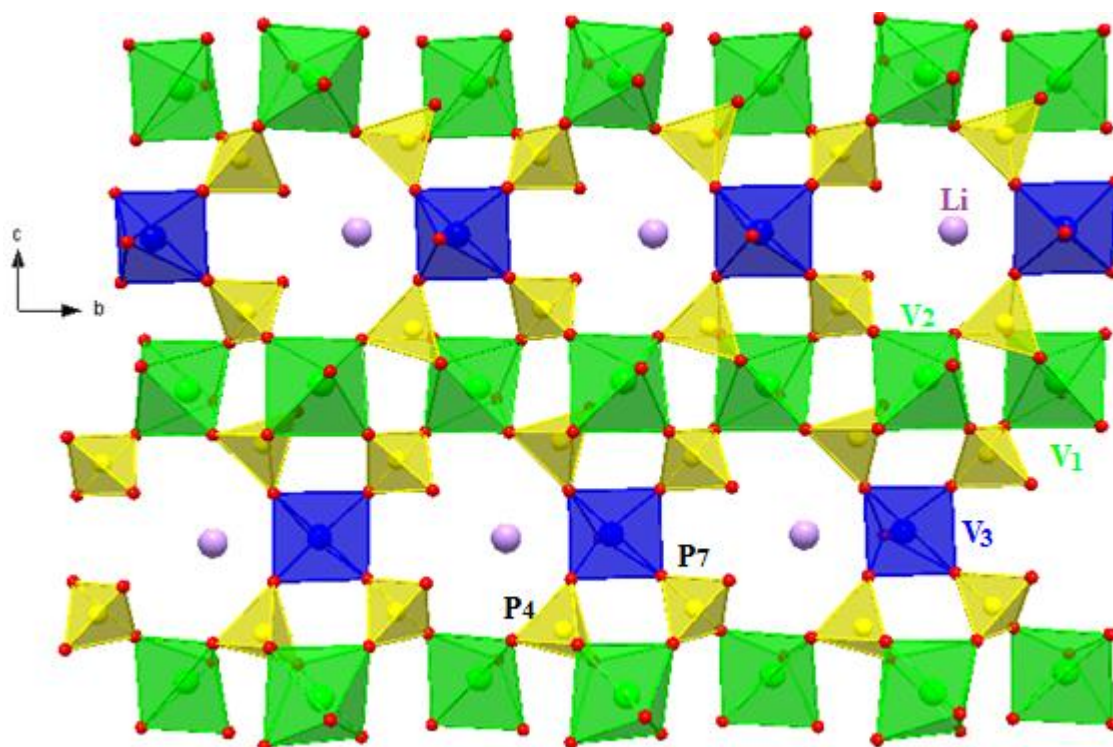


Figure IV.18. Projection en perspective de la partie anionique du système hybride.

### VIII.3. Description de la partie cationique $(C_4N_2H_{11})^{2+}$

La pipérazine (pip) est une molécule organique à six chaînons contenant deux atomes d'azote en position opposée. Cette diamine hétérocyclique fait partie des molécules formées en employant l'éthylènediamine. Les matrices à base de pipérazine constituent une vaste classe de composés chimiques qui dotent de propriétés pharmacologiques et catalytiques intéressantes surtout en termes d'élimination des gaz acides de mélange gazeux et dans l'amélioration du captage de  $CO_2$  [82, 83]. La structure hybride possède deux molécules de (pip) qui se trouvent dans l'espace ouvert créé par la partie inorganique. La 1<sup>ère</sup> matrice organique adoptant la forme chaise se situe conjointement avec le métal alcalin au milieu des cavités à huit cycles, tandis que la 2<sup>ème</sup> réside dans la surface à quatre chaînons. La partie cationique ainsi constituée se résulte en une couche organique bidimensionnelle qui contribue à la stabilité et la cohésion du système vanado-phosphate via la génération des liaisons hydrogène de type  $N-H\cdots O$  et  $C-H\cdots O$ . La Figure IV.19 représente l'arrangement atomique du cation de pipérazinium au sein du composé, la partie inorganique a été omis pour éclaircir la disposition de la matrice organique qui joue le rôle d'un agent dirigeant la structure (SDA) et se maintient isolé au sein de la phase cristalline. Au total, la molécule organique génère en elle seule, un réseau complexe de ponts hydrogène qui se répartit entre quatre atomes d'azote ( $N_{00p}$ ,  $N_{00q}$ ,  $N_{00u}$  et  $N_{00t}$ ) et cinq atomes de carbone ( $C_{00v}$ ,  $C_{00w}$ ,  $C_{00x}$ ,  $C_{010}$  et  $C_{011}$ ) engendrant ainsi la formation de treize liaisons



hydrogène. Les longueurs des liaisons C—C et C—N, résumées au Tableau IV.20, sont comparables aux phases hybrides à base de pipérazine [72, 75, 76, 79].

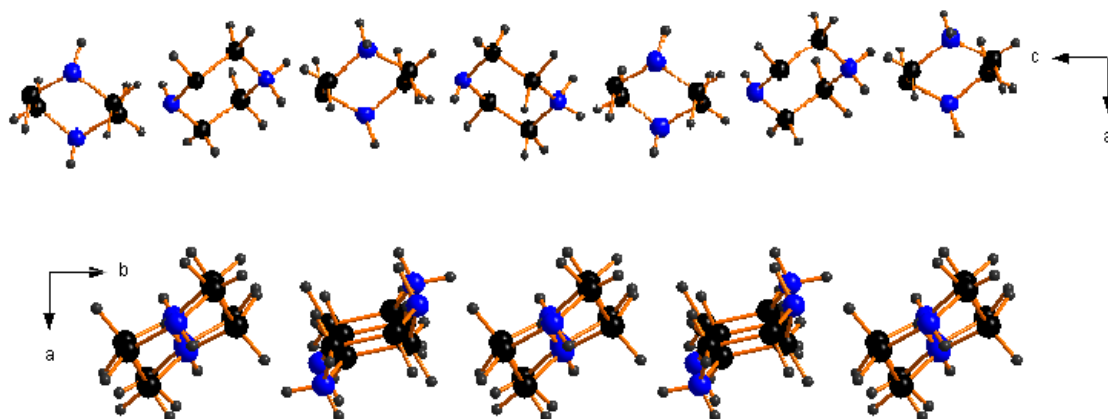


Figure IV.19. Enchainement du cation de pipérazinium selon différentes directions.

Tableau IV.20. Distances (Å) et angles (°) sélectionnés du cation de pipérazinium.

N <sub>00p</sub> —C <sub>00v</sub>	1,50 (8)	C <sub>00x</sub> —H <sub>00r</sub>	0,84 (4)
N <sub>00p</sub> —C <sub>011</sub>	1,50 (8)	C <sub>00x</sub> —C <sub>011</sub>	1,491 (12)
N <sub>00q</sub> —H <sub>00l</sub>	0,81 (5)	C <sub>00y</sub> —H <sub>00e</sub>	1,00 (6)
N <sub>00q</sub> —C <sub>00w</sub>	1,49 (8)	C <sub>00y</sub> —C <sub>010</sub>	1,51 (8)
C <sub>00z</sub> —C <sub>012</sub>	1,52 (8)	C <sub>00z</sub> —H <sub>00h</sub>	0,86 (4)
N <sub>00t</sub> —C <sub>00z</sub>	1,49 (6)	C <sub>011</sub> —H <sub>01f</sub>	1,01 (4)
N <sub>00t</sub> —C <sub>010</sub>	1,49 (5)	C <sub>00v</sub> —H <sub>00n</sub>	0,95 (8)
C <sub>00x</sub> —H <sub>00q</sub>	0,79 (10)	C <sub>00v</sub> —C <sub>00w</sub>	1,515 (11)
N <sub>00u</sub> —C <sub>00y</sub>	1,48 (6)	C <sub>00w</sub> —H <sub>00p</sub>	0,90 (9)

#### VIII.4. Liaison hydrogène

La cohésion cristalline est établie par une architecture complexe de liaisons hydrogène (Figure IV.20) construite à partir des entités organiques et inorganiques. Le réseau tridimensionnel est constitué de 10 donneurs et 16 accepteurs de type N—H $\cdots$ O, C—H $\cdots$ O et O—H $\cdots$ O. L'ensemble des ponts hydrogène appartient aux molécules organiques et au groupement de phosphate, on remarque que les atomes O<sub>(00e)</sub> et N<sub>(00u)</sub> jouent à la fois le rôle de donneur et d'accepteur de liaisons hydrogène. La majorité de ces interactions est fournie par la pipérazine, qui partage au moyen de ses protons 13 liaisons hydrogène agissant avec les atomes d'oxygène du système de vanado-phosphate. Les valeurs de type N—H $\cdots$ O et C—H $\cdots$ O varient entre 2,70-3,41 Å, tandis que celle de O—H $\cdots$ O sont de l'ordre de 2,75-3,6 Å. Le bilan des distances, dépeint au tableau ci-dessous, révèle que les différentes valeurs des liaisons hydrogène sont considérés comme faible selon le critère de la force de liaison.

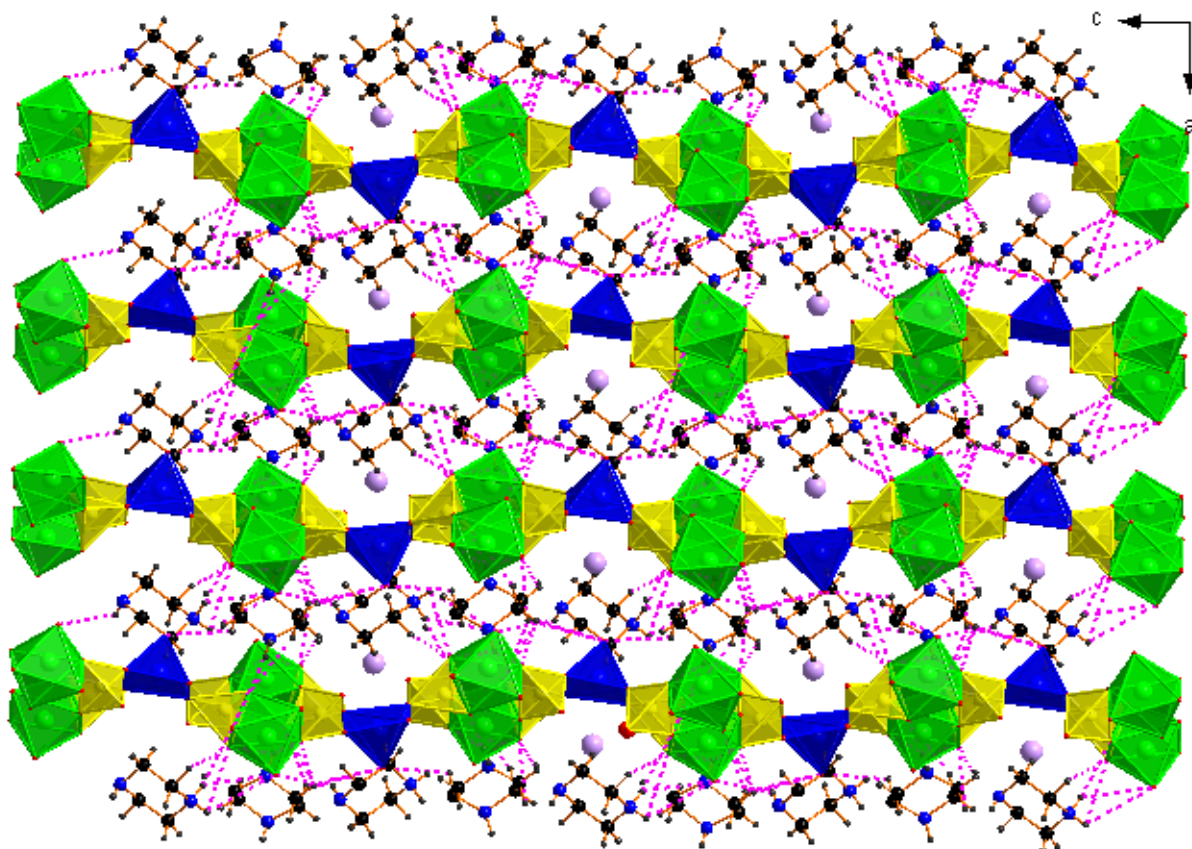


Figure IV.20. Réseau des interactions interatomiques du vanado-phosphate hybride.

Tableau IV.21. Bilan des liaisons hydrogène (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N00p—H00j...O00g <sup>vii</sup>	1,01 (6)	1,72 (6)	2,71 (3)	164 (5)
N00q—H00k...O00e <sup>ii</sup>	0,86 (4)	2,18 (7)	2,91 (4)	142 (8)
N00q—H00l...O00d	0,81 (5)	1,88 (6)	2,68 (3)	166 (6)
N00t—H00a...O00i	0,92 (7)	1,95 (7)	2,84 (5)	164 (4)
N00t—H00b...O00k <sup>viii</sup>	0,82 (9)	2,15 (6)	2,90 (5)	151 (7)
N00t—H00b...O00n <sup>ix</sup>	0,82 (9)	2,39 (9)	2,92 (9)	123 (4)
N00u—H00c...O008 <sup>viii</sup>	0,69 (6)	2,41 (7)	3,08 (5)	166 (8)
O00e—H00d...N00u	1,35 (10)	1,41 (11)	2,75 (6)	169 (9)
O00e—H00d...C00y	1,35 (10)	2,26 (11)	3,33 (8)	133 (6)
O00e—H00d...C012	1,35 (10)	2,45 (11)	3,61 (7)	141 (5)
C00v—H00m...O009 <sup>i</sup>	1,05 (4)	2,29 (3)	3,285 (7)	159 (7)
C00v—H00m...O00n	1,05 (4)	2,38 (7)	3,11 (5)	125 (4)
C00w—H00o...O00m <sup>x</sup>	1,10 (5)	2,49 (7)	3,21 (3)	122 (6)
C00x—H00r...O00l <sup>x</sup>	0,84 (4)	2,47 (5)	3,29 (10)	166 (9)
C010—H01b...O00l	1,10 (8)	2,37 (9)	3,41 (7)	157 (3)
C011—H01e...O00r	1,37 (12)	2,36 (11)	3,09 (9)	109 (5)

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

### IX. Interprétation du spectre d'absorption infrarouge

La Figure IV.21, présente l'allure du spectre infrarouge de la phase hybride  $\text{Li}(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{11})_2[(\text{PO}_4)_4(\text{VO})_3]$  étudié entre  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ . L'attribution des fréquences caractérisant les groupements phosphate, vanadate et pipérazine, est établie sur la base des travaux portés sur les systèmes hybrides de vanado-phosphate.

L'ensemble de bandes observées dans la région de  $520\text{-}630\text{ cm}^{-1}$  correspond respectivement aux différentes modes de déformation du groupement (P–O) et du pont (O–P–O) [35, 43], suivi d'un set de bande de large intensité rassemblant les vibrations du groupement de vanadate. Les vibrations centrées à  $960$  et  $1000\text{ cm}^{-1}$  coïncident avec le mode de valence asymétrique des liaisons (P–O) [43]. Les fréquences d'absorption, situées à  $840$ ,  $910$  et  $940\text{ cm}^{-1}$ , sont assignées aux valences symétriques et asymétriques du groupement vanadyle  $\nu(\text{V}=\text{O})$ ,  $\nu_{\text{sym}}(\text{V}=\text{O})$  et  $\nu_{\text{asym}}(\text{V}=\text{O})$  [84]. La combinaison des bandes de phosphate et vanadate au sein de la structure hybride se traduit par des modes d'absorption aux alentours de  $1300$  et  $1330\text{ cm}^{-1}$  [75, 84]. La deuxième partie du spectre IR révèle les bandes caractéristiques de la diamine hétérocyclique. Les bandes d'absorption, vibrant dans la zone spectrale entre  $3200$  et  $3400\text{ cm}^{-1}$ , s'associent à la valence symétrique et asymétrique de la liaison (N–H) du groupement aromatique [72, 85]. Les fréquences observées dans la région  $2600\text{-}2750\text{ cm}^{-1}$ , correspondent aux modes d'élongation de la liaison (C–H), tandis que celles situées vers  $1600\text{ cm}^{-1}$  indiquent le mode d'étirement de la liaison (C=C) au sein du cycle organique. La région spectrale située entre  $1200$  et  $1300\text{ cm}^{-1}$  traduit la combinaison des modes de vibration symétriques et asymétriques des liaisons (C–N), alors que les modes de déformation symétriques et asymétriques de la liaison (C–NH) absorbent respectivement à  $1380$  et  $1440\text{ cm}^{-1}$  [85].



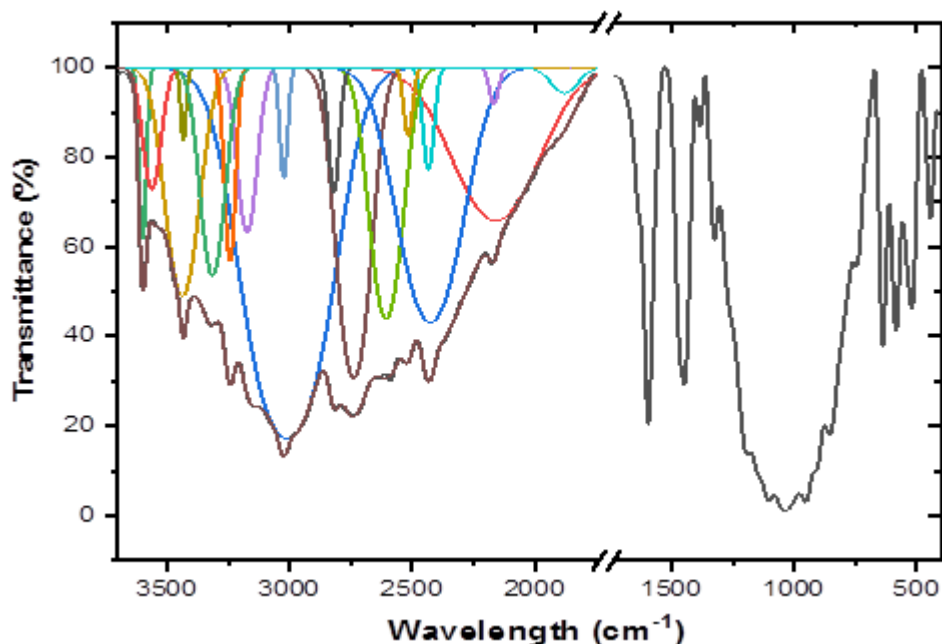
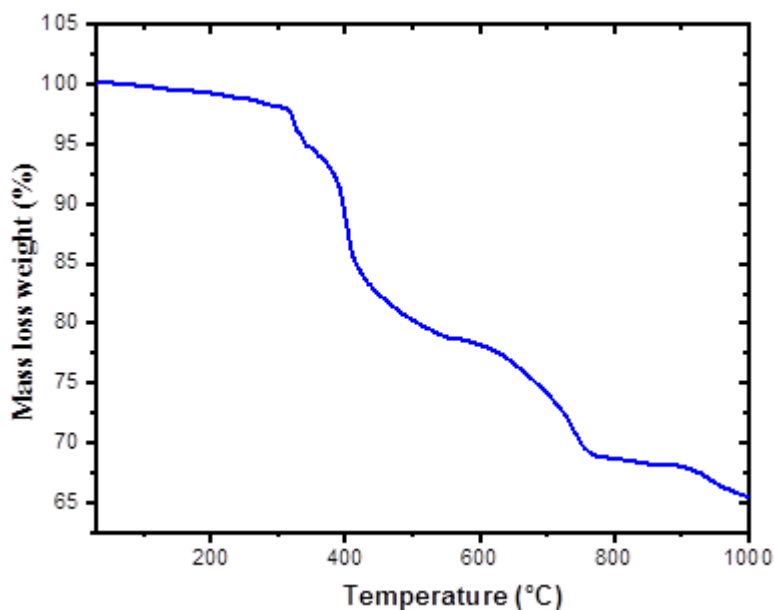


Figure IV.21. Spectre infrarouge du système  $\text{Li}(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{11})_2[(\text{PO}_4)_4(\text{VO})_3]$ .

#### X. Etude du comportement thermique

Le thermogramme, illustré sur la Figure IV.22, présente l'analyse thermogravimétrique de la phase hybride vanado-phosphate de l'ambiante jusqu'à 1000°C avec une vitesse de montée en température de 10°C/min sous air. La structure cristalline subit quatre paliers de perte de masse avec un total de 37%, situé entre 100-800°C, correspondant principalement à la décomposition des molécules organiques et la formation d'un vanadopyrophosphate. Le premier signal de perte de masse compris entre 90-310°C, avec un poids expérimental mesurant 5%, peut être associé au départ des molécules d'eau formées à partir de l'entité organique protonée (valeur théorique 4,5%). La deuxième perte de masse, située entre 320-540°C (valeur expérimentale 17%), correspond au début de volatilisation de l'amine organique du pipérazinium avec un pourcentage calculé de 16,8%. La perte expérimentale évaluée de 12% (valeur calculée 12,1%) et produit entre 540-800°C, coïncide simultanément avec la dégradation totale du pipérazinium et le début de condensation du système de vanadate. Le dernier stage de cette variation de masse est assuré dans un plateau entre 800-1000°C avec un total de 3% qui traduit la formation d'un système lithié de pyrophosphate de vanadium.



**Figure IV.22.** Thermogramme du composé hybride  $\text{Li}(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{11})_2[(\text{PO}_4)_4(\text{VO})_3]$ .

### XI. Etude de l'adsorption du bleu de méthylène

L'activité catalytique du système hybride vanado-phosphate a été évaluée selon le même protocole opératoire précédemment établi pour le complexe de coordination. Un volume de 45 mL du bleu de méthylène, ayant une concentration de 5 ppm, a été mélangé avec 5 mL d'eau oxygénée (30%). A cette solution, on introduit une quantité 0,1 g de la phase  $\text{Li}(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{11})_2[(\text{PO}_4)_4(\text{VO})_3]$ , tout en maintenant une agitation magnétique continue pendant 2 h. A l'issue de chaque expérience d'adsorption, on élimine l'adsorbant par filtration Büchner. Ensuite on analyse le filtrat obtenu par spectrophotométrie UV-Vis tout en surveillant les changements d'absorbance du BM à  $\lambda_{\text{max}} = 665 \text{ nm}$ .

La Figure IV.23, montre la variation du pourcentage d'élimination du BM en fonction du temps. Avant l'ajout du matériau hybride, la concentration du colorant pure est toujours inchangée, une légère progression de 4% a été observée en mélangeant le composé cationique avec le peroxyde d'hydrogène. Pourtant, l'ajout du composé hybride vanado-phosphate, présente que l'absorbance du BM, mesurant 9%, continue à diminuer après 2h d'agitation magnétique. Au cours des expériences, on observe un changement progressif de la solution, qui passe d'un bleu de Prusse à un vert foncé suivi d'un vert clair. Ce test d'activité catalytique dévoile une bonne efficacité à dégrader le bleu de méthylène et ouvre le champ à essayer l'effet de changement de certains paramètres (quantité d'adsorbant, température, pH de la solution) sur le pourcentage l'adsorption.

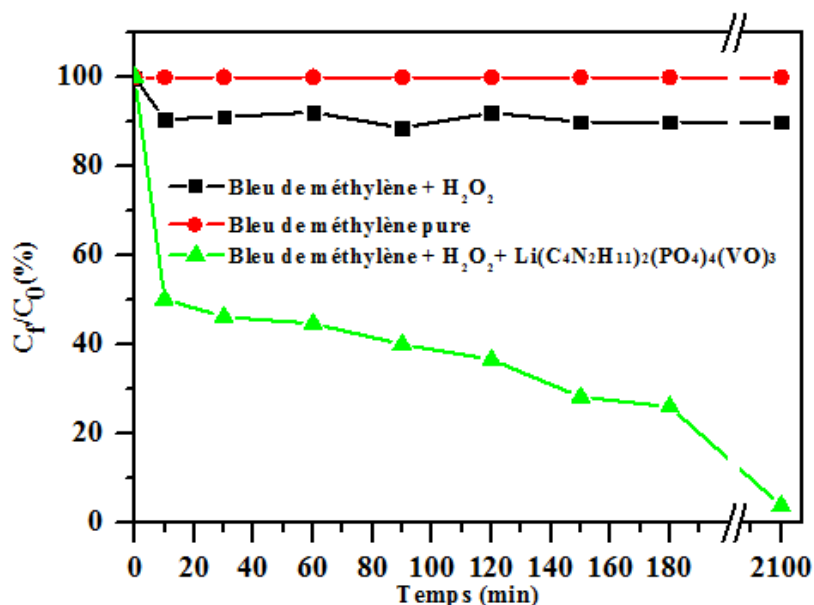


Figure IV.23. Variation de la concentration du bleu de méthylène en fonction du temps.

## XI. Conclusion

Dans ce chapitre, on a présenté la synthèse et la caractérisation de deux nouvelles phases de phosphate mixte (1) et hybride (2). Le complexe de coordination  $[(N_2H_5)_2Co(PO_3(OH))_2]$  (1) a été élaboré par voie humide à température ambiante à partir d'un mélange des réactifs dissous dans une solution aqueuse. L'étude structurale des monocristaux obtenus a montré que le composé cristallise dans un système monoclinique de groupe d'espace  $P2_1/c$ . la structure cristalline du complexe de coordination résulte de la jonction des octaèdres  $[CoN_2O_4]$  et des tétraèdres  $[PO_3(OH)]$  partageant leurs sommets des atomes d'oxygène pour générer une chaîne linéaire infinie le long de l'axe c et dont l'annexion des dimères engendre la formation d'un polymère de coordination d'ordre 2 avec une connectivité simple. L'empilement parallèle de chaque chaîne polymérique conduit à une topologie tridimensionnelle liée et stabilisée par le biais de liaisons d'hydrogène de type  $N-H\cdots O$  et  $O-H\cdots O$ . L'analyse vibrationnelle par spectroscopie IR a confirmé la présence des entités moléculaires caractéristiques du groupement phosphate et d'hydrazine. Le comportement thermique du matériau, réalisé par une mesure thermogravimétrique et différentielle (ATG/ATD), présente deux paliers de perte de masse qui se traduisent par une déhydrazination suivi de la formation d'un métaphosphate de cobalt. Le deuxième axe de ce chapitre a été dédié à la synthèse par voie hydrothermale d'un nouveau phosphate hybride à base de vanadium et de pipérazine. L'étude structurale a montré que le composé  $Li(C_4N_2H_{11})_2[(PO_4)_4(VO)_3]$  cristallise dans le groupe d'espace  $Pna2_1$  du système orthorhombique. L'arrangement cristallin peut être décrit en termes de couches résultantes de la jonction des entités inorganiques, qui mettent en commun les atomes

d'oxygène via leurs sommets, ceci laisse prévoir une géométrie bidimensionnelle du composé hybride. L'agent de structuration protoné réside dans l'espace intercouches via la formation d'un réseau complexe de liaisons hydrogène. Les ions  $\text{Li}^+$  assurent l'électroneutralité du système hybride. L'étude vibrationnelle confirme la présence des entités spécifiques du système vanado-phosphate, tandis que l'analyse thermogravimétrique révèle les étapes de volatilisation de l'amine protonée suivie de la formation d'une classe lithiée de pyrophosphate de vanadium. L'étude de l'adsorption du bleu de méthylène a été évaluée pour les deux matériaux mixte et hybride, les résultats obtenus indiquent une efficacité catalytique pour les deux composés.

## Références bibliographiques

- [1] Cheetham, A.K., Férey, G., Loiseau, T., *Angewandte Chemie International Edition*, **1999**, 38, 3268-3292.
- [2] Jiang, Y.C, Wang, S.L., Lü, K.H., Nguyen, N. Ducouret, A., *Chemistry of materials*, **2003**, 15, 1633-1638.
- [3] Natarajan, S., Neeraj, S., Choudhury, A., Rao, C.N.R., *Inorganic Chemistry*, **2000**, 39, 1426-1433.
- [4] Rao, C.N.R., Natarajan, S., Neeraj, S., *Journal of the American Chemical Society*, **2000**, 122, 2810-2817.
- [5] Chippindale, A.M., Gaslain, F.O., Cowley, A.R. Powell, A.V., *Journal of Materials Chemistry*, **2001**, 11, 3172-3179.
- [6] Chippindale, A.M., Bond, A.D., Law, A.D., Cowley, A.R., *Journal of Solid-State Chemistry*, **1998**, 136, 227-232.
- [7] El Bali, B., Essehli, R., Capitelli, F., Lachkar, M., *Acta Crystallographica Section E : Structure Reports Online*, **2005**, 61, i52-i54.
- [8] Touaiher, M., Bettach, M., Benkhouja, K., Zahir, M., Aranda, M. A. G., Bruque, S. *Annales de Chimie Science des Matériaux*, **2001**, 26, 49-54.
- [9] Messouri, I., El Bali, B., Capitelli, F., Piniella, J.F., Lachkar, M., Slimani, Z., *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, **2005**, 61, i129-i131.
- [10] Essehli, R., Lachkar, M., Svoboda, I., Fuess, H., El Bali, B., *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, **2005**, 61, i64-i66.
- [11] Essehli, R., Lachkar, M., Svoboda, I., Fuess, H., El Bali, B., *Acta Crystallographica Section E*, **2005**, 61, i32-i34.
- [12] Chippindale, A.M., *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, **2006**, 62, m372-m374.
- [13] (a) Fujita, M, Kwon, Y.J., Washizu, S., Ogura, K., *Journal of the American Chemical Society*, **1994**, 116, 1151; (b) Gable, R. W., Hoskins, B.F., Robson, R, *Journal of the American Chemical Communications*, **1990**, 1677.
- [14] (a) Bruce, D.W., O'Hare, D., *Inorganic Materials*, John Wiley & Sons, New York, **1995** (b) Pei, Y., Khan, O., Sletten, J., Renard, J.P., Georges, R., Gianduzzo, J.C., Curely, J., Qiang, X, *Inorganic Chemistry*, **1988**, 27, 47 (c) Khan, O., Pei, Y., Verdaguer, M., Renard, J.P., Sletten, J., *Journal of the Chemical Society*, **1988**, 110, 782.
- [15] Agilent., CrysAlis PRO. Agilent Technologies, Yarnton, **2010**, England.

- [16] (a) SIR97: Altomare A, Burla M.C., Camalli M., Cascarano G.L., Giacovazzo C., Guagliardi A., Moliterni A.G.G., Polidori, G., Spagna, R., *Journal of Applied Crystallography*, **1999**, 32, 115-119. (b) Palatinus, L., Chapuis G.A., *Journal of Applied Crystallography*, **2007**, 40, 786-790.
- [17] Petříček, V., Dušek, M., Palatinus, L., *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, **2014**, 229, 345-352.
- [18] Brandenburg, K., Putz. H., (2005), DIAMOND Version 3. Crystal Impact GbR, Postfach 1251, D 53002 Bonn, Germany.
- [19] Ouarsal, R., El Bali, B., Lachkar, M., Dusek, M., Fejfarova, K., *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, **2005**, 61, i168-i170.
- [20] Chang, W.K., Chiang, R.K., Wang, S.L., *Journal of Solid State Chemistry*, **2007**, 180, 1713-1719.
- [21] El Bali, B., Essehli, R., Capitelli, F., Lachkar, M., *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, **2005**, 61, i52-i54.
- [22] Li, G., Xing, Y., Song, S., *Journal of Solid-State Chemistry*, **2008**, 18, 943-949.
- [23] Huang, Z., Yang, B., Liao, S., Song, B., Wei, D., Yuan, A., *Integrated Ferroelectrics*, **2014**, 154, 89-96.
- [24] Larrea, E.S., Mesa J.L., Pizarro, J.L., Arriortua, M.I., Teofilo R., *Journal of Solid-State Chemistry*, **2007**, 180, 1686-1697.
- [25] Han, Z., Tian, A., Peng J., Zhai, X., *Journal of Solid-State Chemistry*, **2006**, 179, 3209-3213.
- [26] Menchetti, S., Sabelli, C. *Acta Crystallographica section B*, **1973**, 29, 2541-2548.
- [27] Gerault, Y., Riou, A., Cudennec, Y., *Acta Crystallographica section C*, **1987**, 43, 1829-1830.
- [28] Escobal, J., Larranaga, A., Mesa, J.L., Pizarro, J.L., Pena, A., *Annales de Chimie (France)*, **2004**, 29, 87-94.
- [29] Gajapathy, D., Govindarajan, S., Patil, K.C., Manohar, H., *Polyhedron*, **1983**, 2, 865-873.
- [30] Govindarajan, S., Aruna, S.T., *Inorganic Hydrazine Derivatives*, **2014**, 171-218.
- [31] Patil, K. C., Rattan, T.M., *Inorganic Hydrazine Derivatives*, **2014**, 219-252.
- [32] Jeffrey, G.A., Jeffrey, G.A., *An introduction to hydrogen bonding*. New York: Oxford University press. **1997**.
- [33] Wolff, S.K., Grimwood, D.J., McKinnon, J.J., Turner, M.J., Jayatilaka, D., Spackman, M.A. (2012) CrystalExplorer (Version 3.1), University of Western Australia.
- [34] Spackman, M.A., Joshua, M.J., *Cryst. Eng. Comm.*, **2002**, 4, 378-392.

- [35] Herzberg, G., Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules, D. Van Nostrand Company.; New York, **1945**.
- [36] Chapman, A.C., Thirlwell, LE. *Spectrochimica Acta*, **1964**, 20, 937-947.
- [37] Sutherland, G.B. B. M. Raman Lines of Simple Polyatomic Molecules. *Nature*, **1930**, 126, 916.
- [38] Penney, W.G., Sutherland, G., *Journal of Chemical Physics*, **1934**, 2, 492.
- [39] Durig, J.R., Bush, S.F., Mercer, E.E., *Journal of Chemical Physics*, **1966**, 44, 4238-4247.
- [40] Rousseau, D.L., Bauman, R.P., Porto, S.P.S., *Journal of Raman Spectroscopy*, **1981**, 10, 253-290.
- [41] Atai, J.G., Etuk, S.S., Ayi, A.A., *Global Journal of Pure and Applied Sciences*, **2014**, 20, 31-37.
- [42] Ekambaram, S., Sevov, S.C., *Journal of Materials Chemistry*, **2000**, 10, 2522-2525.
- [43] Rojo, JM., Mesa, JL., Lezama, L., Fernández, JR., Pizarro, JL., Arriortua, MI., Rojo, T. *International Journal of Inorganic Materials*, **2001**, 3, 67-74.
- [44] Escobal, J., Pizarro, J.L., Mesa, J.L., Lezama, L., Olazcuaga, R., Arriortua, M.I., Rojo, T., *Chemistry of Materials*, **2000**, 12, 376-382.
- [45] Lin, Z.E., Fan, W., Gu, J., Okubo, T., *Journal of Solid-State Chemistry*, **2007**, 180(3), 981-987.
- [46] Rudolph, WW., *Dalton Transactions*, **2010**, 39, 9642-9653.
- [47] Daturi, M., Guesdon, A., Borel, MM., *Journal of Materials Chemistry*, **2001**, 11, 1726-1731
- [48] Berry E., Baddiel, C.B., *Spectrochimica Acta*, **1967**, 23, 2087.
- [49] Koleva, V., Effenberger, H., *Journal of Solid-State Chemistry*, **2007**, 180, 956-967.
- [50] Nakamoto, K., Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. *Wiley, NewYork*, **1997**.
- [51] Escobal, J., Mesa, J.L., Pizarro, J.L., Lezama, L., Olazcuaga, R., Rojo, T., *Journal of Materials Chemistry*, **1999**, 9, 2691.
- [52] Escobal, J., Pizarro, J.L., Mesa, J.L., Lezama, L., Olazcuaga, R., Arriortua, M.I., Rojo T., *Chemistry of Materials*, **2000**, 12, 376.
- [53] Socrates, G., Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts. *John Wiley & Sons*, **2004**.
- [54] Gajapathy, D., Govindarajan, S., Patil, K.C., Manohar, H. *Polyhedron*, **1983**, 2, 865-873.
- [55] Patil, K.C., Rattan, T.M., Hydrazine and its inorganic derivatives, *John Wiley & Sons*, **2014**.

- [56] Gajapathy, D., Govindarajan, S., Patil, K.C., Manohar, H., *Polyhedron*, **1983**, 2, 865-873.
- [57] Durig, J.R., Bush, S.F., Mercer, E.E., *The Journal of Chemical Physics*, **1966**, 44, 4238-4247.
- [58] Giguere, P.A., Liu, I.D., *The Journal of Chemical Physics*, **1952**, 20, 136-140.
- [59] Guay, M., Savoie, R., *Canadian Journal of Chemistry*, **1969**, 47, 201-208.
- [60] Patil, K.C., Rattan, T.M., *Inorganic Hydrazine Derivatives: Synthesis, Properties and Applications*. John Wiley & Sons, **2014**.
- [61] Nieuwpoort, A., Reedijk, J., *Inorganica Chimica Acta*, **1973**, 7, 323-328.
- [62] David, R., *Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications*, **2015**, 71(12), 1436-1438.
- [63] Jia, L.H., Li, R.Y., Duan, Z.M., Jiang, S.D., Wang, B.W., Wang, Z.M., Gao, S., *Inorganic Chemistry*, **2010**, 50, 144-154.
- [64] Robinson, T., McMull G., Marchant, R., Nigam, P. *Bioresource Technology*, **2001**, 77, 247-255.
- [65] Faria .P.C.C., Orfao, J.J.M., Pereira M.F.R., *Water Research.*, **2004**, 38, 2043-2052.
- [66] Gomez V., Larrechi M.S., Callao M.P., *Chemosphere*, **2007**, 69, 1151-1158.
- [67] Kennedy, J.L., Vijaya, J., Sekaran, G., Kayalvizhi, K., *Journal of Hazardous Materials*, **2007**, 149 (1), 134-143.
- [68] Kannan N., Sundaram, M.M., *Water Air Soil Pollution*, **2002**, 138, 289-305.
- [69] Kadriavelu K., Kavipriya M., Karthika C., Radhika M., Vennilamani N., Pattabhi S., *Bioresource Technology*, **2003**, 87, 129-32.
- [70] Jain AK., Gupta VK., Bhatnagar A., *Journal of Hazardous Materials*, **2003**, 101, 31-42.
- [71] Shi, Z., Feng, S., Gao, S., Zhang, L., Yang, G., Hua, J., *Angewandte Chemie*, **2000**, 112, 2415-2417.
- [72] Do, J., Bontchev, R.P., Jacobson, A.J., *Journal of Solid-State Chemistry*, **2000**, 154, 514-523.
- [73] Finn, R., Zubieta, J., *Journal of Chemical Communications*, **2000**, 14, 1321-1322.
- [74] Ferdov, S., Reis, M.S., Lin, Z., Ferreira, R.A.S., *Inorganic Chemistry*, **2008**, 47, 10062-10066.
- [75] Chiang, R.K., Chuang, N.T., *Journal of Solid-State Chemistry*, **2005**, 178, 3040-3045.
- [76] Bu, X., Feng, P., Stucky, G.D., *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, **1995**, 13, 1337-1338.
- [77] Hung, L.I., Wang, S.L., Kao, H.M., Lii, K.H., *Inorganic Chemistry*, **2002**, 41, 3929-3934.



- [78] Shpanchenko, R.V., Dikarev, E.V., Mironov, A.V., Mudretsova, S.N., Antipov, E.V., *Journal of Solid-State Chemistry*, **2006**, 179, 2681-2689.
- [79] Tang, M.F., Lii, K.H., *Journal of Solid-State Chemistry*, **2004**, 177, 1912-1918.
- [80] Yang, Y.C., Hung, L.I., Wang, S.L., *Chemistry of Materials*, **2005**, 17, 2833-2840.
- [81] Koo, B.K., Ouellette, W., Burkholder, E.M., Golub, V., O'Connor, C.J., Zubieta, J., *Journal of Solid-State Sciences*, **2004**, 6, 461-468.
- [82] Dang, H., Rochelle, G.T., *Separation Science and Technology*, **2003**, 38, 337-357.
- [83] Shaquiquzaman, M., Verma, G., Marella, A., Akhter, M., Akhtar, W., Khan, M.F., Sharba, T., Alam, M.M., *European Journal of Medicinal Chemistry*, **2015**, 102, 487-529.
- [84] Jing, X., Zhang, L., Gong, S., Li, G., Bi, M., Huo, Q., Liu, Y. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2008**, 116, 101-107.
- [85] Gunasekaran, S., Anita, B., *Indian Journal of Pure and Applied Physics*, **2008**, 46, 833-838.

## **Chapitre V**

**Synthèse, caractérisation cristallochimique,  
spectroscopique et thermique d'un nouveau  
métallate de diphosphate à couche ouverte**

## I. Introduction

Les matrices phosphatées forment une classe très vaste en composition, structure et propriétés [1, 2]. Le mode d'enchaînement des tétraèdres ( $\text{PO}_4$ ) détermine la classification rationnelle de la charpente du phosphate. Ceci se traduit par la formation soit des monophosphates, soit des phosphates basiques ou des phosphates condensés, ces derniers constituent le champ d'étude de ce chapitre. Le système de diphosphate renferme des groupements hydrogénés et non hydrogénés ayant les formes suivantes :  $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$ ,  $(\text{HP}_2\text{O}_7)^{3-}$ ,  $(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)^{2-}$ ,  $(\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7)^{-}$ . De tels oxanions sont toujours interconnectés par des liaisons hydrogène fortes permettant ainsi la génération de nouvelles et diverses géométries. Ceci se manifeste par un enchaînement infini de chaînes (1D), de plans (2D) ou de réseaux tridimensionnels [3, 4].

Les phosphates acides de métaux de transition présentent des propriétés physicochimiques intéressantes et couvrent divers domaines d'application en tant que catalyseurs [5], conducteurs ioniques [6], matériaux laser [7], matériaux d'électrodes pour batteries [8, 9], pigments [10, 11] et filtres solaires [12]. En raison de leur architecture ouverte, ce type de matériaux est connu par son rôle important dans certains processus de catalyse enzymatique et aussi comme inhibiteurs de la formation d'apatite in vivo [13]. L'existence des ponts hydrogène dans ces composés leur confère la caractéristique d'être adsorbés sur la surface de l'hydroxyapatite d'où l'inhibition de sa formation et sa dissolution [14]. Ces composés sont aussi engagés dans des processus de transfert d'énergie et constituent des réserves d'énergies importantes dans les cellules vivantes des animaux et des plantes.

Dans cette perspective de recherche, on présente le long de ce chapitre, l'élaboration en solution aqueuse d'un nouveau pyrophosphate à base de cobalt et d'hydrazine, dont la formule chimique établie est  $[(\text{H}_2\text{O})_2\text{Co}_2(\text{N}_2\text{H}_5)_2(\text{HP}_2\text{O}_7)_2]$ . L'étude structurale a été faite au moyen de la diffraction des rayons X sur monocristal tandis que la présence des entités caractéristiques constituant la structure a été confirmée par la spectroscopie infrarouge. L'analyse de surface de Hirshfeld du complexe de ce pyrophosphate, a été réalisée pour évaluer la contribution des différentes interactions intermoléculaires à la formation d'assemblages supramoléculaires à l'état solide. Cette analyse révèle que les principales contributions sont assurées par les interactions  $\text{O}\cdots\text{H}$ ,  $\text{H}\cdots\text{H}$  et  $\text{Co}\cdots\text{O}$ , qui représentent presque 85% du total des contributions à la surface de Hirshfeld. L'étude thermique du système inorganique montre une grande stabilité de la phase cristalline.

## II. Méthode de préparation du diphosphate de cobalt

Les monocristaux du sel de diphosphate  $[(\text{H}_2\text{O})_2\text{Co}_2(\text{N}_2\text{H}_5)_2(\text{HP}_2\text{O}_7)_2]$  ont été obtenus par voie humide à température ambiante. On fait dissoudre une quantité de 0,5g de  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  (2 mmol)

dans 20 mL de H<sub>2</sub>O. La solution basique ainsi obtenue est ensuite dosée par une solution d'acide chlorhydrique (10%) jusqu'à pH = 2. On fait augmenter le pH de cette mixture par addition d'une solution d'hydrazine (3M) jusqu'à pH = 4. Après 30 min d'agitation, on introduit une solution de chlorure de cobalt hexahydraté CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (0,5 mmol). L'ajout du métal provoque la formation d'un précipité rose qu'on fait dissoudre par ajout de 2 mL d'acide chlorhydrique (10%). Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation et sans chauffage pendant 6 h. Des cristaux roses sous forme de baguettes apparaissent au bout de 5 semaines.

### III. Détermination structurale par diffraction des rayons X

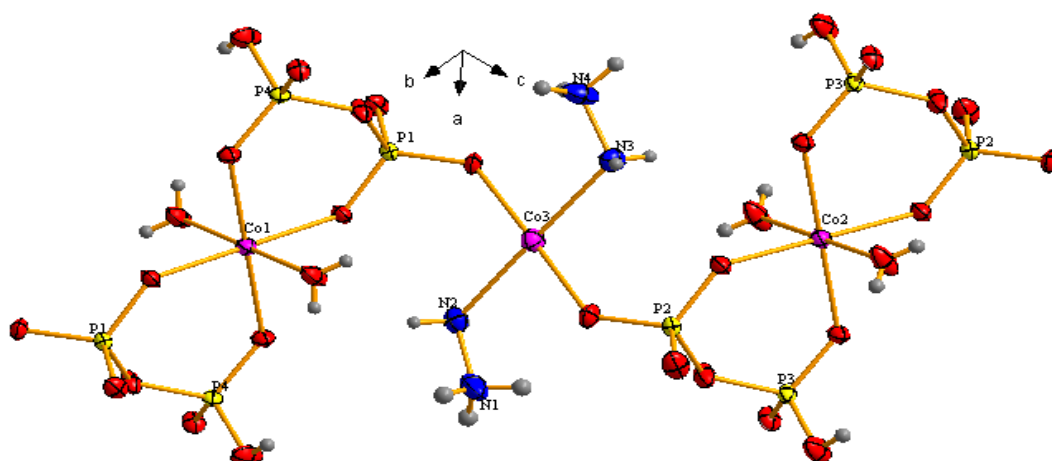
L'étude structurale de la phase [(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(HP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>] a été entreprise sur un monocristal de dimensions 0,16 × 0,12 × 0,10 mm. La mesure des intensités diffractées, récoltées à 304 K, a été faite à l'aide d'un diffractomètre à quatre cercles Xcalibur (oxford diffraction) équipé d'un détecteur de surface SAPHIRE CCD en utilisant la radiation monochromatique K<sub>α</sub> du Mo ( $\lambda = 0,7173 \text{ \AA}$ ). Les images de diffractions ont été collectées avec un mode de balayage  $\omega$ -scans afin d'assurer une bonne complétude et redondance des données. L'acquisition des données a été effectuée par l'intermédiaire du programme CryalisPro [15]. Les données sont indexées, intégrées et corrigées des effets de Lorentz et de polarisation en utilisant le programme Crysalis RED [16]. La correction d'absorption numérique est basée sur un modèle multi-face du cristal. La structure cristalline a été résolue par les méthodes directes en utilisant le programme SIR97 [17] intégré dans la suite du logiciel WingX [18]. Les différents paramètres structuraux (positions atomiques, paramètres de déplacement atomiques anisotropes, les occupations statiques des sites cristallographiques) ont été affinés par la méthode des moindres carrés appliquée au carré des modules de Facteur de structure  $|F|^2$  à l'aide du programme Jana 2006 [19]. Le modèle structural obtenu a été vérifié et validé par les facteurs d'accord non pondérés ( $R_1$ ) et pondérés ( $wR_2$ ) et une estimation de variance (GOF). Tous les atomes non hydrogène ont été affinés de manière anisotrope. Les positions des atomes d'hydrogène ont été localisées sur les cartes de Fourier différences en fixant la valeur de liaison O–H à 0,85 Å, leurs facteurs d'agitation thermiques ont été définis comme isotropes tel que  $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,2 U_{\text{eq}}(\text{X})$  avec X étant l'atome parent auquel est lié l'atome d'hydrogène. Les conditions expérimentales de la collecte des données et le résultat de l'affinement de la structure étudiée sont regroupés dans le Tableau V.1. Les coordonnées atomiques fractionnaires et les paramètres de déplacement isotropes ( $U_{\text{iso}}$ ) ou équivalents ( $U_{\text{eq}}$ ) sont rapportés dans l'annexe.

**Tableau V.1.** Données cristallographiques, conditions de mesure et résultat d'affinement du composé  $[(\text{H}_2\text{O})_2\text{Co}_2(\text{N}_2\text{H}_5)_2(\text{HP}_2\text{O}_7)]_2$ .

<b>Données cristallographiques</b>	
Formule chimique	$\text{Co}_2\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_{16}\text{P}_4$
Masse molaire (g/mol)	569.9
Système cristallin, groupe d'espace	Triclinique, $P\bar{1}$
Température (K)	304
$a, b, c$ (Å)	7.2957 (6), 7.3932 (4), 14.7194 (8)
$\alpha, \beta, \gamma$ (°)	85.717 (4), 83.703 (6), 79.710 (9)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	775.23 (9)
$Z$	2
Type de radiation	Mo $K_\alpha$
Coefficient d'absorption $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	2.65
Dimension du cristal (mm)	0.16 × 0.12 × 0.10
<b>Collecte des données</b>	
Diffractomètre	Xcalibur, Atlas, Ultra Gemini
$T_{\min}, T_{\max}$	0.975, 1
Nombre de réflexions mesurées	6104
Nombre de réflexions indépendantes	3553
Nombre de réflexions avec $[I > 3\sigma(I)]$	2338
$R_{\text{int}}$	0, 029
$(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}$ (Å <sup>-1</sup> )	0, 687
<b>Affinement</b>	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0, 044, 0, 110, 1, 49
Nombre de réflexions unique	3553
Nombre de paramètres affinés	268
Nombre de paramètres restreints	8
$\Delta)_{\text{max max}}, \Delta)_{\text{min}}$ (e Å <sup>-3</sup> )	0, 87, -0, 68

### III.1. Description structurale

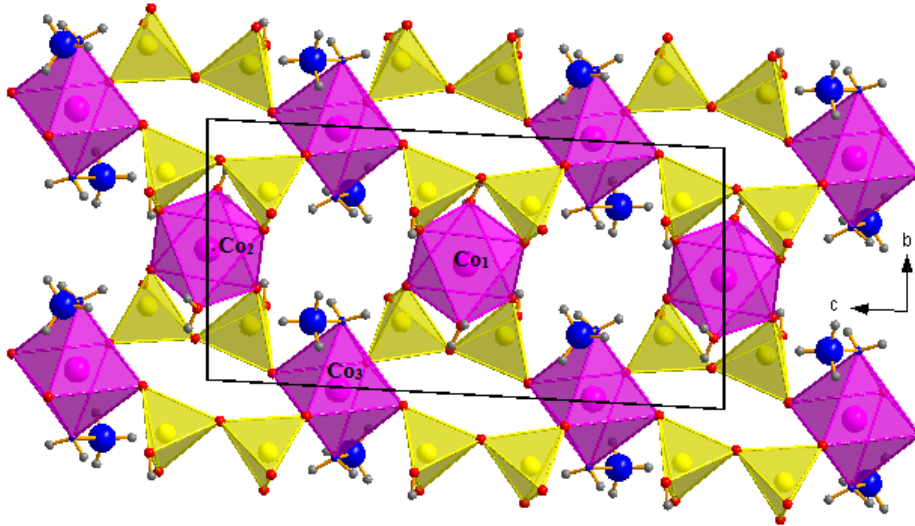
Le modèle structural de la phase  $[(\text{H}_2\text{O})_2\text{Co}_2(\text{N}_2\text{H}_5)_2(\text{HP}_2\text{O}_7)]_2$  cristallise dans le groupe d'espace  $P\bar{1}$  du triclinique. L'unité asymétrique, dépeinte dans la Figure V.1, comprend l'entité inorganique  $[\text{Co}_2(\text{HP}_2\text{O}_7)_2]^{2-}$ , deux cations d'hydrazine protonée  $(\text{N}_2\text{H}_5)^+$  et deux molécules d'eau. L'arrangement atomique du réseau cristallin est décrit en termes de couches, constituées des groupements  $[\text{Co}(\text{HP}_2\text{O}_7)]^-$  et  $[(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{Co}(\text{HP}_2\text{O}_7)]^+$ , maintenues parallèles au plan (bc). La jonction de ces entités est assurée par la mise en commun des sommets des atomes d'oxygène engendrant la formation du plan bidimensionnel de la couche de pyrophosphate de cobalt à base du ligand monodenté. De plus, la connexion entre les différentes couches se fait par le biais de liaisons hydrogène ce qui conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel.



**Figure V.1.** *Vue en perspective de l'unité asymétrique du composé*  
 $[(H_2O)_2Co_2(N_2H_5)_2(HP_2O_7)]$ .

### III.1.1. Environnement anionique

La structure cristalline du métallate de diphosphate est constituée des octaèdres  $CoO_4(O_w)_2/CoN_2O_4$  qui partagent leurs sommets avec les oxygènes provenant des tétraèdres  $PO_3(OH)$  formant ainsi un arrangement en couches parallèles au plan (bc). L'entité inorganique des pyrophosphates comporte trois types de cations métalliques ayant des sites cristallographiques différents, tous les atomes de cobalt adoptent une géométrie octaédrique. Les atomes de Co(2) et Co(3) occupent respectivement une position spéciale de Wyckoff (1c) et (1g) avec une symétrie  $C_i$  tandis que l'atome de Co(1) de symétrie  $C_1$ , se trouve sur une position générale de Wyckoff (2i). Les cations Co(1) et Co(2) sont coordonnés à six atomes d'oxygène dont quatre atomes, formant leurs plans équatoriaux, appartiennent aux deux groupements  $(HP_2O_7)^{3-}$  alors que les deux autres oxygènes en position axiale proviennent des deux molécules d'eau. Les octaèdres  $CoO_4(O_w)_2$  correspondants aux Co(1)/(2), mettent en commun leurs quatre sommets avec les tétraèdres du groupement  $PO_3(OH)$  qui partagent aussi leurs sommets d'oxygène afin de constituer le groupement  $HP_2O_7$  d'où la génération de l'unité (I)  $Co(HP_2O_7)_2 \cdot 2H_2O$ . L'octaèdre  $CoN_2O_4$  est constitué de quatre atomes d'oxygène provenant du groupement diphosphate et des deux atomes d'azote appartenant à la molécule d'hydrazine, cela conduit à la formation de l'unité (II)  $Co_2N_2(HP_2O_7)_2$ . La jonction des unités (I) et (II), projetée dans la Figure V.2, résulte en une cohésion bidimensionnelle.



**Figure V.2.** Coordination des polyèdres dans la structure du diphosphate mixte  $[(H_2O)_2Co_2(N_2H_5)_2(HP_2O_7)_2]$ .

Les distances interatomiques et les angles entre les liaisons dans les polyèdres de cobalt sont résumés dans le Tableau V.2. Dans le cas des octaèdres formés par le métal Co(1) et Co(2), on remarque que les longueurs des liaisons Co–O (diphosphate) comprises entre 2,058(4)-2,064(4) Å sont plus courtes que celle des liaisons Co–O établies par les atomes d’oxygène des molécules d’eau (2,118 et 2,102 Å), d’où le caractère moins covalent que présente les liaisons Co–O (diphosphate).

Les distances moyennes sont respectivement de l’ordre 2,082 Å pour  $[Co^{(1)}O_4(OH_2)]$ , de 2,087 Å pour  $[Co^{(2)}O_4(OH_2)]$  et 2,18 Å pour  $[Co^{(3)}O_4N_2]$ , ces valeurs sont comparables aux valeurs rapportées dans d’autres structures de diphosphate de cobalt :  $K_2Co(H_2P_2O_7) \cdot 2H_2O$  (2,109 Å) [20],  $(NH_4)_2Co(H_2P_2O_7)_2 \cdot 2(H_2O)$  (2,101 Å) [21],  $Co_2P_2O_7$  (2,114 Å) [22],  $KCo(H_2P_2O_7) \cdot 2H_2O$  (2,12 Å) [23],  $NaCoHP_2O_7$  (2,12 Å) [24] et  $Co_2P_2O_7 \cdot 6H_2O$  (2,107 Å) [25]. Les angles O–Co–O, variant entre 87,31(15) et 180(15)°, sont liés à la longueur des liaisons Co–O qui les forment, on en déduit que l’angle formé par les courtes liaisons est plus grand que celui formé par des liaisons plus longues ( $O_8-Co_1-O_8^i > O_8-Co_1-O_{15} > O_8-Co_1-O_{15}^i$ ) ceci est dû à l’engagement de l’atome d’hydrogène lié à l’oxygène O(8) dans un pont hydrogène. La configuration plane carrée autour du métal est distordue, ceci est traduit par les angles équatoriaux  $\angle O_5-Co_3-O_{10}$  et  $\angle O_9-Co_3-O_{11}$  de l’atome du Co(3) qui mesurent respectivement 177,05(12)° et 179,82(15)°.

Le calcul de l’indice de distorsion des longueurs de liaisons autour de l’atome du Co(3) est de l’ordre de  $5 \times 10^{-3}$ . Cette valeur confirme que la distorsion de l’octaèdre  $CoO_4N_2$  est supérieure aux celle calculées dans les deux octaèdres Co(1) et (2) qui mesurent respectivement  $6.6 \times 10^{-4}$

et  $1.6 \times 10^{-3}$ . Ce résultat est comparable aux travaux compilés par Wilder [26] et qui portent sur la géométrie des octaèdres  $\text{CoO}_6$  dans des matrices inorganiques.

**Tableau V.3.** Distances interatomiques et angles décrivant les octaèdres dans le diphosphate de cobalt.

[(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> Co <sub>2</sub> (N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (HP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> ]						
Co1	O7	O8	O15	O7	O8	O15
O7	<b>2,064(3)</b>	89,76(16)	86,20(13)	180,0(5)	90,24(16)	86,20(13)
O8	2,931(54)	<b>2,102(4)</b>	92,69(15)	89,76(16)	180,0(5)	92,69(15)
O15	2,837(45)	2,90(47)	<b>2,081(3)</b>	93,80(13)	87,31(15)	180,0(5)
O7	4,119(44)	2,931(54)	2,837(45)	<b>2,064(3)</b>	89,76(16)	93,80(13)
O8	2,931(54)	4,202(52)	2,90(47)	2,931(54)	<b>2,102(4)</b>	87,31(15)
O15	2,837(45)	2,90(47)	4,164(38)	2,837(45)	2,90(47)	<b>2,081(3)</b>
Co2	O3	O12	O13	O3	O12	O13
O3	<b>2,087(3)</b>	90,61(17)	92,93(13)	180,0(5)	90,61(17)	87,07(13)
O12	2,982(51)	<b>2,118(5)</b>	89,47(19)	89,39(17)	180,0(5)	90,53(19)
O13	2,859(51)	2,953(56)	<b>2,058(4)</b>	87,07(13)	89,47(19)	180,0(5)
O3	4,173(43)	2,982(52)	2,997(40)	<b>2,087(3)</b>	90,61(17)	92,93(13)
O12	2,944(47)	4,209(51)	2,930(49)	2,982(51)	<b>2,118(5)</b>	91,14(8)
O13	2,997(40)	2,930(49)	4,111(49)	2,859(51)	2,953(56)	<b>2,058(4)</b>
Co3	O5	O11	O10	O9	N3	N2
O5	<b>2,073(3)</b>	92,20(13)	177,05(12)	87,98(13)	84,94(15)	95,31(15)
O11	3,019(47)	<b>2,112(3)</b>	84,86(13)	179,82(15)	94,31(15)	86,75(14)
O10	4,138(47)	2,818(40)	<b>2,072(3)</b>	94,96(13)	95,10(15)	84,69(15)
O9	2,882(40)	4,202(40)	3,069(46)	<b>2,087(3)</b>	85,68(11)	93,19(14)
N3	2,896(51)	3,164(66)	3,164(66)	2,929(55)	<b>2,217(49)</b>	178,84(16)
N2	3,163(66)	2,969(54)	2,884(51)	3,123(57)	4,425(69)	<b>2,208(49)</b>

Les distances Co–O/N sont mentionnées tout au long de la diagonale du tableau.

Les angles O–Co–O/N sont au-dessus de la diagonale.

Les distances O–O/N sont au-dessous de la diagonale.

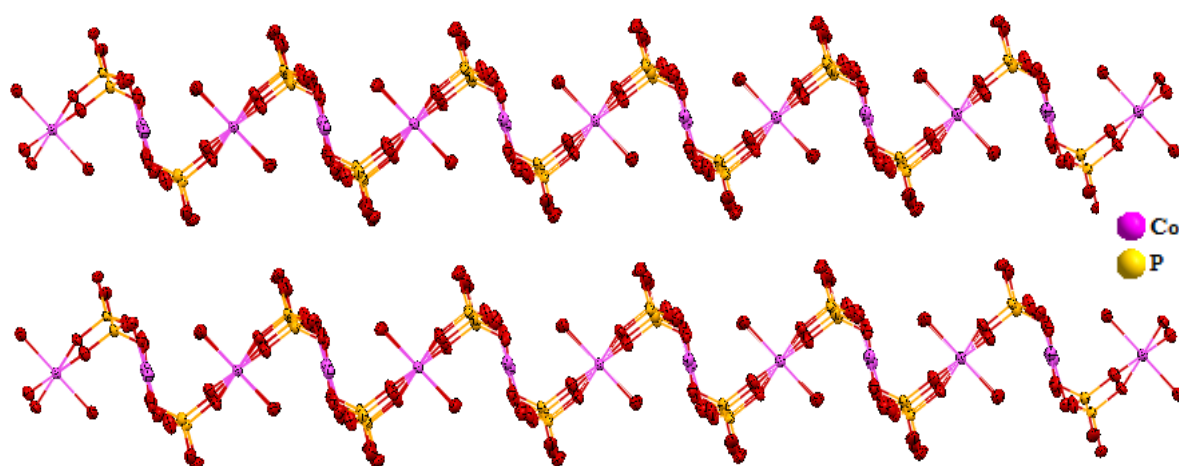
La somme des valences de liaison, calculée à partir de la méthode de Brown [27], a été déterminée en considérant les liaisons Co–O/Co–N dans la structure cristalline. Les valeurs obtenues, rassemblées dans le Tableau V.3, sont en bon accord avec l'état d'oxydation du  $\text{Co}^{2+}$ , ceci confirme l'équilibre de charge attendu.

**Tableau V.4.** Bilan des liaisons de valence de la phase [(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(HP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>].

[(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> Co <sub>2</sub> (N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (HP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> ]								
Co1–...	O7	O8	O15	O7	O8	O15		
d <sub>ij</sub>	2,064	2,102	2,081	2,064	2,102	2,081	S <sub>i</sub>	Σth
s <sub>ij</sub>	0,37	0,33	0,35	0,37	0,33	0,35	2,11	2
Co2–...	O3	O12	O13	O3	O12	O13		
d <sub>ij</sub>	2,087	2,118	2,058	2,087	2,118	2,058	S <sub>i</sub>	Σth
s <sub>ij</sub>	0,34	0,32	0,37	0,34	0,32	0,37	2,06	2
Co3–...	O5	O11	O10	O9	N3	N2		
d <sub>ij</sub>	2,073	2,112	2,072	2,087	2,217	2,208	S <sub>i</sub>	Σth
s <sub>ij</sub>	0,36	0,32	0,36	0,34	0,36	0,37	2,1	2



Le réseau cristallin de la phase de diphosphate présente, quatre atomes de phosphore, occupant tous la même position générale de Wyckoff (2i) et adoptant une symétrie  $C_1$ . Chaque groupement  $HP_2O_7$  est constitué par deux tétraèdres  $PO_3(OH)$  qui partagent respectivement les atomes d'oxygène communs O(1) et O(16), ils possèdent ainsi une conformation légèrement décalée avec un angle  $\angle P-O-P$  mesurant  $133,91^\circ(190)$ . Ceci est dû principalement à l'effet chélate du groupement de pyrophosphate aux ions  $Co^{2+}$ . Le système inorganique de l'anion  $(HP_2O_7)^{3-}$  présente comme prévu trois types de liaisons P-O : les plus longues correspondent au pont POP et mesurent  $d(P-O_{int})=1,61(31) \text{ \AA}$ , les liaisons intermédiaires faisant intervenir le groupement hydroxyle  $d(P-OH)=1,54(44) \text{ \AA}$  et les liaisons terminales  $d(P-O_{ter})=1,52(31) \text{ \AA}$  classées comme étant les plus courtes des trois liaisons. Les valeurs moyennes des liaisons P-O variant de  $1,50(3)$  à  $1,59(3) \text{ \AA}$  ainsi que les angles  $\angle O-P-O$  correspondants sont comparables avec les structures à base de diphosphate acides [23, 28, 29]. Le Tableau V.4 résume les différentes distances interatomiques et les principaux angles des groupements de diphosphate. Le réseau inorganique est constitué par l'arrangement atomique de ses polyèdres de coordination  $CoN_2O_4/CoO_6$  et  $(PO_3)_2(OH)$  qui partagent leurs sommets via les atomes d'oxygène et génèrent ainsi une couche bidimensionnelle à structure ouverte. La projection de la structure (Figure V.3) selon l'axe c, montre qu'elle peut aussi être décrite en termes de chaînes en zigzag maintenues parallèles les unes aux autres et liées à travers des liaisons hydrogène de type  $N-H...O$  et  $O-H...O$ , d'où la formation d'une charpente tridimensionnelle. L'absence d'un enchaînement direct entre les anions est due à l'existence des molécules d'eau dans la sphère de coordination du métal et des groupements hydroxyles liés au phosphore.



**Figure V.3.** Vue en perspective de la chaîne en zigzag formée par le système inorganique  $[Co_2(HP_2O_7)_2]^{2-}$ .

**Tableau V.5.** Distances (Å) et Angles de liaisons (°) du groupement phosphite.

<b>[(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(HP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>]</b>				
<b>P1</b>	<b>O1</b>	<b>O15</b>	<b>O14</b>	<b>O5</b>
<b>O1</b>	<b>1,617(3)</b>	108,02(167)	106,13(7)	103,31(175)
<b>O15</b>	2,529(46)	<b>1,512(4)</b>	112,26(19)	114,20(2)
<b>O14</b>	2,512(40)	2,515(43)	<b>1,519(4)</b>	111,91(19)
<b>O5</b>	2,45(39)	2,531(42)	2,508(41)	<b>1,501(3)</b>
<b>P2</b>	<b>O2</b>	<b>O3</b>	<b>O10</b>	<b>O16</b>
<b>O2</b>	<b>1,526(4)</b>	111,10(2)	110,91(19)	106,68(172)
<b>O3</b>	2,499(52)	<b>1,506(4)</b>	115,40(2)	108,85(172)
<b>O10</b>	2,496(43)	2,542(43)	<b>1,500(3)</b>	103,50(159)
<b>O16</b>	2,510(41)	2,524(48)	2,438(4)	<b>1,599(32)</b>
<b>P3</b>	<b>O4</b>	<b>O9</b>	<b>O13</b>	<b>O16</b>
<b>O4</b>	<b>1,532 (4)</b>	112,40(2)	110,0(2)	105,36(206)
<b>O9</b>	2,509(46)	<b>1,502(3)</b>	115,20(2)	103,00(160)
<b>O13</b>	2,492(59)	2,534(40)	<b>1,501(4)</b>	109,83(170)
<b>O16</b>	2,485(52)	2,422(40)	2,532(43)	<b>1,595(26)</b>
<b>P4</b>	<b>O1</b>	<b>O6</b>	<b>O7</b>	<b>O11</b>
<b>O1</b>	<b>1,590(3)</b>	105,90(2)	110,39(19)	104,10(17)
<b>O6</b>	2,507(52)	<b>1,550(5)</b>	109,80(2)	109,90(2)
<b>O7</b>	2,527(41)	2,491(55)	<b>1,497(4)</b>	116,10(2)
<b>O11</b>	2,429(39)	2,497(46)	2,540(44)	<b>1,498(3)</b>

Les distances P–O sont mentionnées tout au long de la diagonale du tableau.

Les six angles O–P–O sont au-dessus de la diagonale.

Les six distances O–O sont au-dessous de la diagonale.

### III.1.2. Environnement cationique

La molécule d'hydrazine se comporte comme un ligand terminal monodenté liant l'atome de Co(3) aux deux atomes d'azote N(2) et N(3). La neutralité et la stabilité du réseau inorganique est assurée par les ponts d'hydrogène que le cation hydrazinium (N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sup>+</sup> fournit au système cristallin. La diamine protonée engage tous ses atomes d'azote (N1, N2, N3 et N4) dans des liaisons hydrogène permettant ainsi la formation d'un total de onze liaisons hydrogène, qui interagissent avec les atomes d'oxygène étant tous des accepteurs de ponts hydrogène et appartenant aux deux groupements de diphosphate. Le Tableau V.6 rassemble les longueurs des liaisons et des angles du cation hydrazinium. Ces valeurs sont pratiquement comparables avec celles d'autres systèmes à base d'hydrazine [30-32].

**Tableau V.6.** Distances (Å) et Angles (°) sélectionnés du cation hydrazinium ( $N_2H_5^+$ ).

Distances	N1–N2	1,488 (7)
	N1–H1n1	0,8706
	N2–H1n2	0,8698
	N3–N4	1,460(7)
	N3– H1n3	0,8704
	N4– H1n4	0,8705
	N4– H2n4	0,8701
	N4– H3n4	0,8700
Angles	N2–N1–H1n1	109,480
	N2–N1–H2n1	109,520
	N2–N1–H2n1	109,520
	N1–N2–H1n2	123,170
	N3–N4–H2n4	109,530
	N3–N4–H3n4	109,510
	H1n4–N4–H3n4	109,420

### III.1.3. Liaisons hydrogène

Les molécules d'eau, intervenant dans l'unité asymétrique de la phase de diphosphate, contribuent à la cohésion et la stabilité du réseau cristallin. Ceci se traduit par la coordination établie avec les atomes de Co(1) et Co(2) et aussi à travers la génération des ponts hydrogène avec le système inorganique. La cohésion de la structure cristalline, illustrée dans la Figure V.4, est principalement assurée par un réseau complexe de ponts hydrogène modérés et faibles. L'édifice cristallin comporte 5 donneurs et 11 accepteurs de type N–H...O et O–H...O. L'ensemble de liaisons hydrogène est relatif aux molécules d'hydrazine, aux groupements de diphosphate et aux molécules d'eau. Les atomes d'azote du cation ( $N_2H_5^+$ ) sont tous des donneurs de liaisons hydrogène, quant aux accepteurs, ils correspondent aux atomes d'oxygène provenant du groupement pyrophosphate.

Chaque groupement de diphosphate est lié au moyen de quatre liaisons hydrogène à trois atomes d'azote voisins formant ainsi une structure infinie (chaîne) d'anions  $(HP_2O_7)^{3-}$  suivant l'axe c. Une forte interaction par pont hydrogène mesurant 2,594 (5) Å, a été observée entre les atomes d'oxygène terminaux : O6 du P(4) et O14 du P(1) du système inorganique. De plus qu'elle joue le rôle du ligand, la molécule d'eau est considérée comme donneur de liaisons hydrogène sur son atome O8 avec les atomes d'oxygène terminaux des anions diphosphate avec une valeur de 2,775(5) Å. Le cation hydrazinium s'engage au moyen de ses protons dans la formation de onze ponts hydrogène compris entre 2,711(6) et 3,275(6) Å, selon le critère de force des liaisons hydrogène [33, 34] portant sur les distances N...O, on en déduit que le réseau tridimensionnel est stabilisé par des liaisons hydrogène faibles.

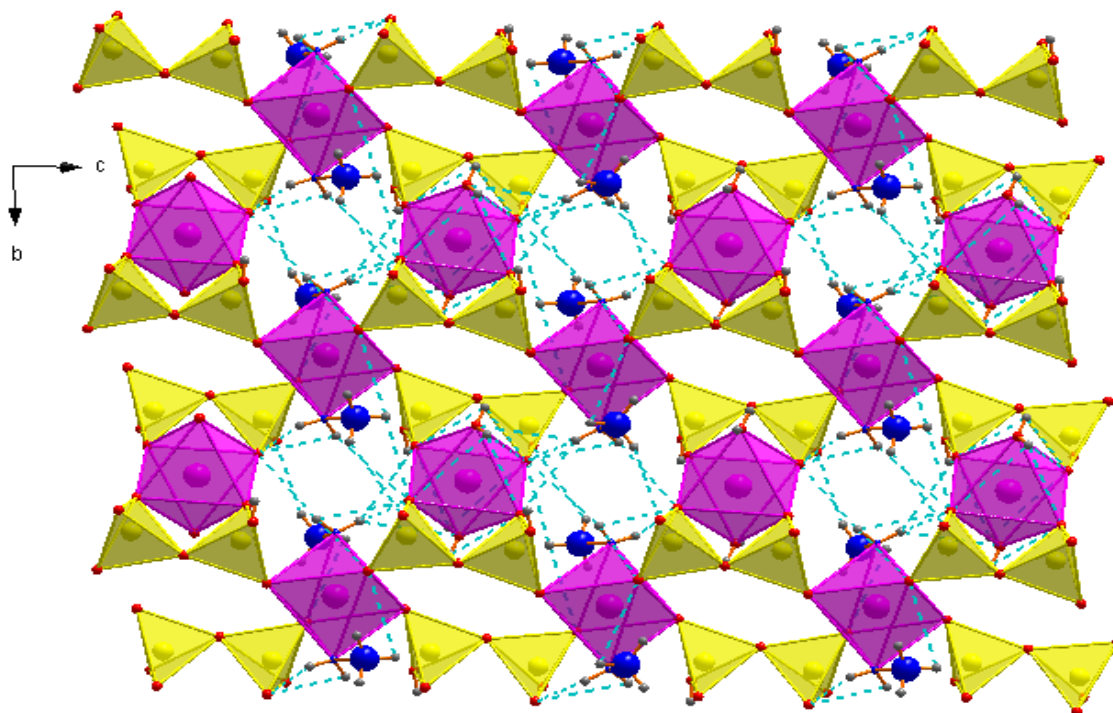


Figure V.4. Réseau de liaisons hydrogène du composé  $[(H_2O)_2Co_2(N_2H_5)_2(HP_2O_7)_2]$ .

Tableau V.7. Bilan sélectionné des liaisons hydrogène (Å, °) dans la phase

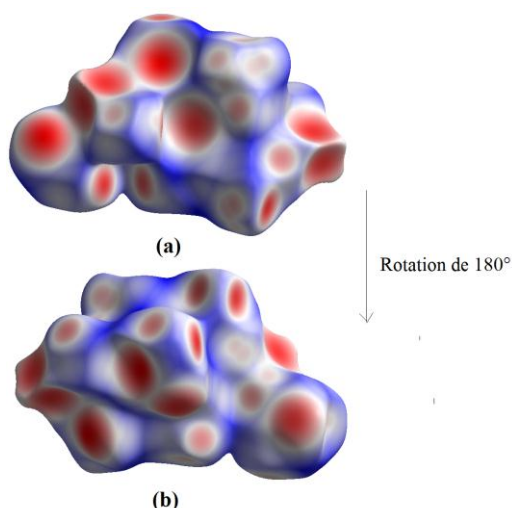
$[(H_2O)_2Co_2(N_2H_5)_2(HP_2O_7)_2]$ .

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
$N1-H1n1\cdots O3^v$	0,87	2,24	3,033 (6)	151,19
$N1-H1n1\cdots O4^{vi}$	0,87	2,38	2,903 (7)	118,68
$N1-H2n1\cdots O10$	0,87	1,99	2,711 (6)	139,03
$N4-H2n4\cdots O2^{viii}$	0,87	2,28	2,785 (6)	117,30
$N4-H2n4\cdots O6^{ix}$	0,87	2,48	2,803 (8)	102,96
$N4-H3n4\cdots O5$	0,87	2,21	2,720 (6)	117,48
$N2-H1n2\cdots O15$	0,87	2,39	2,964 (6)	123,58
$N3-H1n3\cdots O3$	0,87	2,27	2,922 (6)	131,19
$O8-H1o8\cdots O11^{iii}$	0,50 (4)	2,28 (4)	2,775 (5)	168 (6)
$O6-H1o6\cdots O14^{vi}$	0,58 (6)	2,01 (6)	2,594 (5)	175 (9)

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

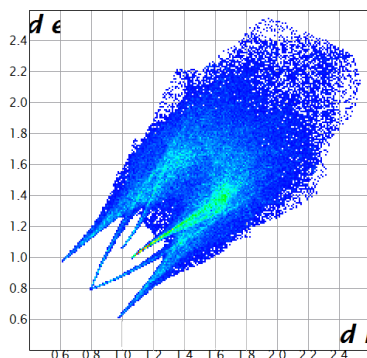
#### III.4. Analyse de la surface de Hirshfeld.

La surface de Hirshfeld du composé  $[(H_2O)_2Co_2(N_2H_5)_2(HP_2O_7)_2]$  a été construite en utilisant la distance de contact normalisée ( $d_{norm}$ ) dans l'intervalle de 0,5-1,5 Å. La représentation dépeinte dans la Figure V.5, montre de profondes taches circulaires rouges qui traduisent l'intensité de l'interaction. Une rotation de 180° de la Figure V.5(a) indique les mêmes nuances de couleurs. Le rouge vif révèle les plus fortes, et donc, les plus courtes liaisons hydrogène, tandis que la Figure V.5(b) dévoile les taches rouges moins prononcées dues aux liaisons hydrogène faibles.



**Figure V.5.** Représentation  $d_{norm}$  de la Surface de Hirshfeld du composé de diphosphate.

Afin d'analyser et de comparer la proportion et la nature des interactions des différentes entités du réseau cristallin, des cartes bidimensionnelles « empreintes digitales » du composé  $[(H_2O)_2Co_2(N_2H_5)_2(HP_2O_7)_2]$  ont été calculées et présentées. Le graphique 2D, illustré dans la Figure V.6, montre la totalité des contacts contribuant à la SH entourant le composé  $[(H_2O)_2Co_2(N_2H_5)_2(HP_2O_7)_2]$ .



**Figure V.6.** Empreintes digitales du composé  $[(H_2O)_2Co_2(N_2H_5)_2(HP_2O_7)_2]$  montrant la totalité des contacts interatomiques.

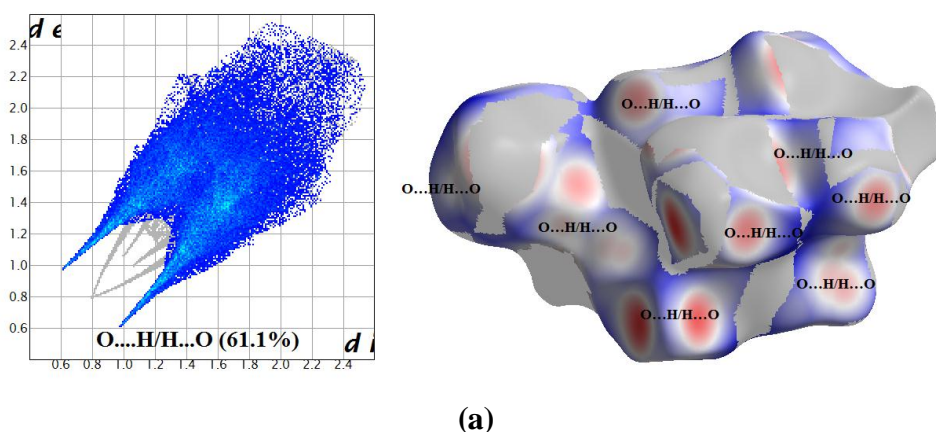
La décomposition des empreintes digitales est produite en appliquant un filtre afin de permettre l'identification des différentes interactions de la SH autour de l'unité asymétrique. L'interaction en question apparaîtra en couleur sur l'empreinte 2D ainsi que sur la Surface de Hirshfeld 3D, et le reste est nuancé en gris.

Le pourcentage de contribution, présenté dans la Figure V.7, montre les différents types de contacts à la surface totale de Hirshfeld. Le pourcentage des interactions de type O...H/H...O est considéré comme étant le plus élevé avec un apport de 61,1%, suivi des contacts de type H...H qui participent avec 12,2% et Co...O/O...Co avec 11,6%. Les autres contributions sont

citées dans l'ordre décroissant : O...O (7,5%), P...O/O...P (6,3%), Co...H/H...Co (0,9%), P...H/H...P (0,3%) et N...O/O...N (0.1%).

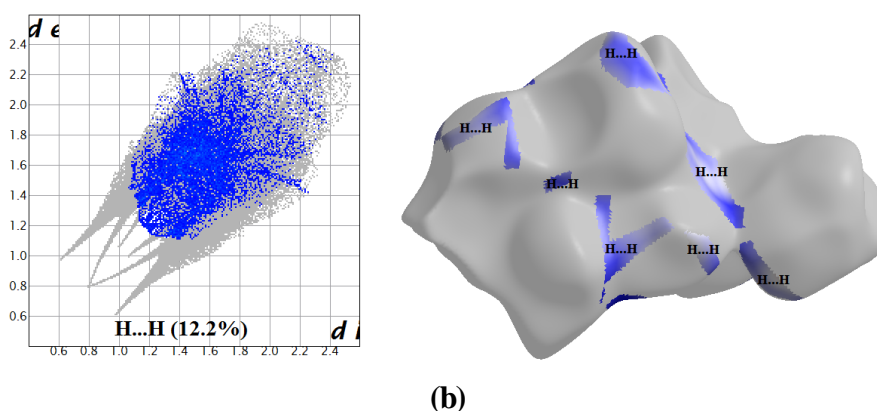
### Contacts de type O...H/H...O

Représentant plus que la moitié de la totalité des contacts intermoléculaires (61,1%) présents dans la structure cristalline de  $[(\text{H}_2\text{O})_2\text{Co}_2(\text{N}_2\text{H}_5)_2(\text{HP}_2\text{O}_7)_2]$ , les plus proches contacts O...H/H...O, situés à l'extrémité de la zone de points en forme de griffes symétriques, sont à environ 1,58 Å (Figure V.7.(a)). La griffe supérieure du graphique est attribuée aux donneurs d'hydrogène, tandis que la griffe inférieure correspond aux accepteurs d'hydrogène.



### Contacts de type H...H

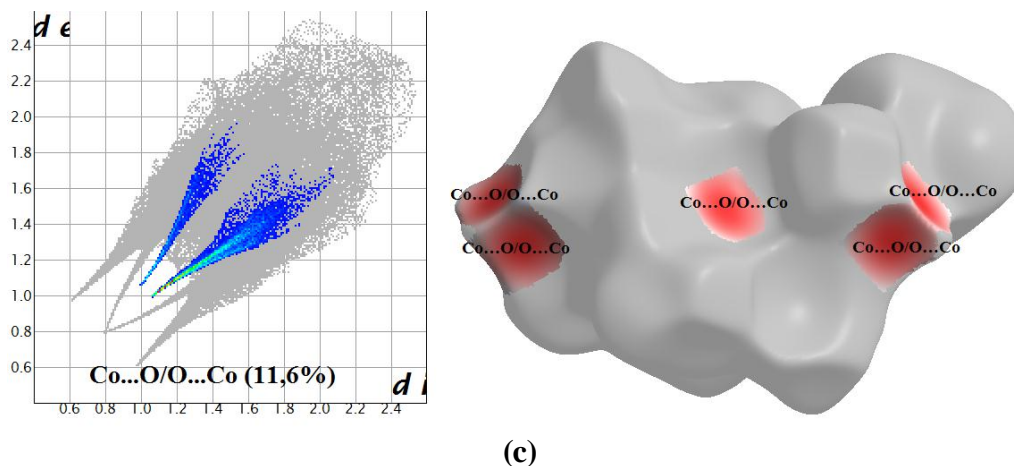
Ce type de contact contribue à la surface totale autour de la molécule  $[(\text{H}_2\text{O})_2\text{Co}_2(\text{N}_2\text{H}_5)_2(\text{HP}_2\text{O}_7)_2]$  avec un pourcentage de 12.2% (Figure V.7.(b)) de l'ensemble des interactions intermoléculaires entourant la molécule. Ces contacts se reflètent au milieu du diagramme 2D comme points dispersés. De plus, le diagramme des empreintes digitales du composé  $[(\text{H}_2\text{O})_2\text{Co}_2(\text{N}_2\text{H}_5)_2(\text{HP}_2\text{O}_7)_2]$  indique la présence des plus courts contacts H...H à environ 2,36 Å.



### Contacts de type Co...O/O...Co

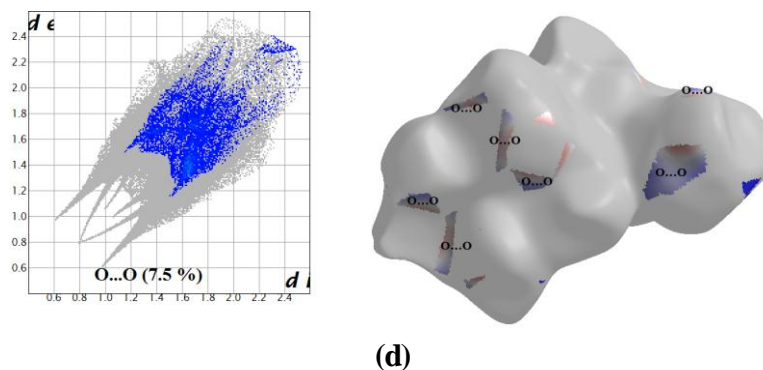
La Figure V.17(c), présente le *graphique 2D* de tous les contacts Co...O/O...Co contribuant à la surface totale autour du composé  $[(\text{H}_2\text{O})_2\text{Co}_2(\text{N}_2\text{H}_5)_2(\text{HP}_2\text{O}_7)_2]$  et représentent environ 11.6%

de la totalité des contacts interatomiques au sein de la structure cristalline. Ces contacts apparaissent dans les cartes d'empreintes digitales sous la forme de deux griffes très fines symétriques et se situant à l'intérieur des deux autres griffes correspondant aux contacts de type O...H/H...O.



### Contacts de type O...O

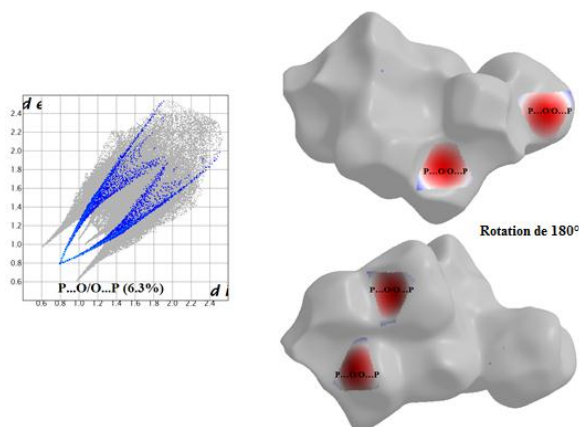
La Figure V.7.(d), exhibe un graphique répertoriant les contacts entre les atomes d'oxygène situés de part et d'autre de la surface. La distribution des points issus de la relation entre ( $d_i$  et  $d_e$ ) et résultant des contacts O...O représente 7,5% de l'ensemble des contacts intermoléculaires présents dans le cristal  $[(H_2O)_2Co_2(N_2H_5)_2(HP_2O_7)_2]$ . Ce graphique, présente une distribution symétrique de points autour de la diagonale, le contact le plus court est observé pour une distance de 2,6 Å.



### Contacts de type P...O/O...P :

Le graphique 2D dépeint dans la Figure V.7.(e), illustre les distances des contacts P...O/O...P qui représente 6,3% de la surface Hirshfeld totale entourant le composé  $[(H_2O)_2Co_2(N_2H_5)_2(HP_2O_7)_2]$ .





(e)

**Figure V.7.** Empreintes digitales dévoilant les pourcentages des différents contacts ayant contribué à la zone totale de la SH dans le composé  $[(\text{H}_2\text{O})_2\text{Co}_2(\text{N}_2\text{H}_5)_2(\text{HP}_2\text{O}_7)_2]$ .

#### IV. Etude des modes de vibration par spectroscopie infrarouge

L'étude par spectroscopie infrarouge du composé  $[(\text{H}_2\text{O})_2\text{Co}_2(\text{N}_2\text{H}_5)_2(\text{HP}_2\text{O}_7)_2]$ , nous permet de déterminer les caractéristiques vibrationnelles de l'ensemble des bandes IR observées dans notre phase. Le dénombrement des modes de vibration se fait par combinaison de la symétrie moléculaire du composé et application de la théorie des groupes. L'attribution des différentes bandes du spectre infrarouge est effectuée principalement sur la base des résultats du dénombrement des modes de vibration obtenus et à partir des données de la bibliographie.

##### IV.1. Dénombrement de modes normaux de vibration par la méthode du site

L'étude cristallographique a montré que la phase du diphosphate cristallise dans le système triclinique avec  $P\bar{1}$  son groupe d'espace. La structure cristalline du composé étudié consiste en un empilement des couches perpendiculaire à l'axe a, résultant de la connexion des octaèdres  $\text{CoO}_4\text{N}_2/\text{CoO}_4(\text{OH})_2$  aux deux tétraèdres  $\text{HP}_2\text{O}_7$  par la mise en commun des sommets oxygène. La maille élémentaire contient deux unités formulaires, dont le nombre total d'atomes est de 84 par maille élémentaire, ceci conduit par l'analyse de la théorie des groupes à 252 modes de vibration optiques. La structure cristalline comporte des entités chimiques distinctes  $(\text{HP}_2\text{O}_7)^{3-}$ ,  $(\text{N}_2\text{H}_5)^+$ ,  $(\text{H}_2\text{O})$  et  $\text{Co}(3)$  tous situées sur les sites 2i de Wyckoff ayant la symétrie  $C_1$ . Les cations métalliques, qu'on considère isolés, sont respectivement centrés sur les sites 1c et 1g de Wyckoff et adoptent la symétrie  $C_i$ . Le Tableau V.8 rassemble le groupe moléculaire et le groupe du site des différentes entités propres à la phase de diphosphate.



**Tableau V.8.** Groupe moléculaire et groupe de site des entités constituant la phase de diphosphate.

Entité moléculaire	Groupe moléculaire (GM)	Groupe de site (GS)
(HP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sup>3-</sup>	C <sub>s</sub>	C <sub>1</sub>
(N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sup>+</sup>	C <sub>s</sub>	C <sub>1</sub>
H <sub>2</sub> O	C <sub>2v</sub>	C <sub>1</sub>
Co <sub>(1)</sub>	—	C <sub>i</sub>
Co <sub>(2)</sub>	—	C <sub>i</sub>
Co <sub>(3)</sub>	—	C <sub>1</sub>

**a) Mode de vibration de l'ion (HP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sup>3-</sup>**

Le groupement de pyrophosphate possède une conformation un peu éclipsée avec un angle POP non linéaire. A l'état isolé, la symétrie de l'anion (HP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sup>3-</sup> est décrite par le groupe moléculaire C<sub>s</sub>. Ce groupement contient 10 atomes correspondants à 26 modes normaux de vibration. Le calcul du nombre de représentation irréductible se fait par la méthode d'invariance des noyaux par les différentes opérations de symétrie et par élimination de la contribution des mouvements de translation et de rotation de l'ensemble de l'ion, d'où les caractères vibratoire, dépeint dans le Tableau V.9 de l'ion libre de diphosphate.

**Tableau V.9.** Table de caractère du groupe ponctuel C<sub>s</sub> et détermination des caractères de vibration de l'ion.

C <sub>s</sub>	E	σ <sup>xy</sup>		
A'	1	1	x, y, R <sub>z</sub>	x <sup>2</sup> , y <sup>2</sup> , z <sup>2</sup> , xy
A''	1	-1	z, R <sub>x</sub> , R <sub>y</sub>	yz, xz
N <sub>j</sub>	10	4		
(2cosα ± 1)	3	1		
χ(Γ <sub>3N</sub> )	30	4		

Pour 30 degrés de liberté, la représentation réductible Γ<sub>3N</sub>(HP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sup>3-</sup> s'écrit donc :

$$\Gamma_{3N}(\text{HP}_2\text{O}_7)^{3-} = 17A' + 13A''$$

L'élimination des contributions associées aux trois mouvements de translation et de rotation nous donne les modes internes de vibration de l'ion de diphosphate :

$$\Gamma_{\text{rot}}(\text{HP}_2\text{O}_7)^{3-} = A' + 2A'' \quad \Gamma_{\text{tran}}(\text{HP}_2\text{O}_7)^{3-} = 2A' + A'' \quad \Gamma_{\text{vib}}(\text{HP}_2\text{O}_7)^{3-} = 14A' + 10A''$$

**b) Mode de vibration du cation (N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sup>+</sup>**

Le calcul des modes de vibration de l'hydrazinium a été déjà établi dans le chapitre précédent, d'où les résultats suivants :

$$\Gamma_{3N} = 12A' + 9A'' \quad \Gamma_{\text{rot}}(\text{N}_2\text{H}_5)^+ = A' + 2A'' \quad \Gamma_{\text{trans}}(\text{N}_2\text{H}_5)^+ = 2A'' + 2A'$$

La représentation irréductible associée aux mouvements de vibration est :

$$\Gamma_{\text{vib}}(\text{N}_2\text{H}_5)^+ = 9A' + 6A''$$

**c) Mode de vibration de la molécule d'eau H<sub>2</sub>O**

La molécule d'eau H<sub>2</sub>O, à l'état libre est régie par le groupe ponctuel C<sub>2v</sub>. Les 3 degrés de liberté traduisent les 9 modes de vibration fondamentales non dégénérés.

La représentation totale des modes de vibration s'écrit :

$$\Gamma_{3N}(\text{H}_2\text{O}) = 3A_1 + A_2 + 3B_1 + 2B_2$$

Etant donné que les mouvements de translation et de rotation de la molécule (H<sub>2</sub>O) sont :

$$\Gamma_{\text{Tran}}(\text{H}_2\text{O}) = A_1 + B_1 + B_2 \quad \Gamma_{\text{Rot}}(\text{H}_2\text{O}) = A_2 + B_1 + B_2$$

La représentation irréductible des 3 modes internes de vibration s'écrit :

$$\Gamma_{\text{vib}}(\text{H}_2\text{O}) = 2A_1 + B_1$$

**d) Modes de vibration de toutes les entités dans le cristal**

La répartition des modes de vibration des différentes entités (HP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sup>3-</sup>, (N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sup>+</sup> et (H<sub>2</sub>O) de la phase cristalline dans le groupe C<sub>i</sub> s'obtient par une 1<sup>ère</sup> corrélation entre le groupe moléculaire et le groupe de site, suivi d'une 2<sup>ème</sup> corrélation assurée entre le groupe de site et le groupe facteur de la maille. La construction de ces diagrammes de corrélation nous permet d'aboutir aux dénombrements des modes de vibration internes et externes dans le cristal.

**Modes de vibration internes dans le cristal**

Le Tableau V.10 présente le diagramme de corrélation des modes normaux de vibration internes, construit à partir de la symétrie des entités dans le cristal.

*Tableau V.10. Diagramme de corrélation des modes internes des entités constituantes du cristal.*

Groupement	G.M.	G.S.	G.F.
(HP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sup>3-</sup>	C <sub>s</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>i</sub>
	14A' —————> 24A <----- 10A'' <-----		24Ag 24Au
(N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sup>+</sup>	C <sub>s</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>i</sub>
	9A' —————> 15A <----- 6A'' <-----		15Ag 15Au
H <sub>2</sub> O	C <sub>3v</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>i</sub>
	2A <sub>1</sub> —————> 3A <----- B <sub>1</sub> <-----		3Ag 3Au

Les modes de vibration internes des groupements (HP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sup>3-</sup>, (N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sup>+</sup> et H<sub>2</sub>O se répartissent sur la base des représentations irréductibles du groupe facteur C<sub>i</sub> comme suit :

$$\Gamma_{\text{m.i}}(\text{HP}_2\text{O}_7)^{3-} = 24\text{Ag} + 24\text{Au} \quad \Gamma_{\text{m.i}}(\text{H}_2\text{O}) = 3\text{Ag} + 3\text{Au} \quad \Gamma_{\text{m.i}}(\text{N}_2\text{H}_5)^+ = 15\text{Ag} + 15\text{Au}$$

Il existe 2 séries des groupements (HP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sup>3-</sup>, (N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sup>+</sup> et H<sub>2</sub>O ayant la même symétrie, il faut donc multiplier les résultats obtenus 2 pour faire le bilan. La sommation des différents modes de vibration conduit aux modes de vibration internes dans le cristal :

$$\Gamma_{\text{m.i}}(\text{cristal}) = 84\text{Ag} + 84\text{Au}$$

L'analyse du diagramme de corrélation nous renseigne sur l'évolution des modes de vibration de chaque entité dans le cristal. Le dénombrement du groupement isolé  $(HP_2O_7)^{3-}$  donne deux modes normaux de type  $A'$  et  $A''$ , qui se transforment par effet de site à un mode de vibration de type A. ceci dérive un total de 24 modes A actifs à la fois en infrarouge et en diffusion Raman. Les modes de vibration A génèrent par effet de couplage un total de 48 modes internes (24Ag, 24Au). D'après la table des caractères, les vibrations de type Au sont actifs en IR alors que ceux du type Ag sont actifs en diffusion Raman.

A l'état isolé, le cation d'hydrazine  $(N_2H_5)^+$  adopte deux modes normaux ( $A'$ ,  $A''$ ) qui se transforment par effet de site en un seul mode simple A. le résultat de la corrélation faite entre le groupe de site et le groupe facteur produit un éclatement du mode A en 30 modes de vibrations dont seulement 15 modes sont pris comme étant actifs en spectroscopie infrarouge. La molécule  $(H_2O)$  présente 3 vibrations fondamentales actives en IR. Les deux modes  $A_1$  conduisent à 4 modes internes 2Ag et 2Au tandis que le mode  $B_1$  produit 2 modes internes Ag et Au, les derniers sont actifs en IR.

#### Modes de vibration externes : Rotation

Les modes externes de rotation concernent uniquement les entités  $(HP_2O_7)^{3-}$ ,  $(N_2H_5)^+$  et  $(H_2O)$ . Le Tableau V.11 résume le résultat des corrélations assurées entre le G.M, G.S et G.F des modes externes de rotation.

Tableau V.11. Diagramme de corrélation des modes externes de rotation.

Groupement	G.M.	G.S.	G.F.
$(HP_2O_7)^{3-}$	$C_s$ $A'$ $2A''$	$C_1$ $3A$	$C_i$ $3Ag$ $3Au$
$(N_2H_5)^+$	$C_s$ $A'$ $2A''$	$C_1$ $3A$	$C_i$ $3Ag$ $3Au$
$H_2O$	$C_{3v}$ $A_2$ $B_1$ $B_2$	$C_1$ $3A$	$C_i$ $3Ag$ $3Au$

La répartition des modes de vibration externes de rotation conduit à un total de 24 modes classés comme suit :  $\Gamma_{rot}(cristal) = 9Au + 9Ag$

#### Modes de vibration externes : Translation

La structure cristalline contient trois types de cobalt ( $Co^{2+}$ ) considérés comme étant rigide, d'où seulement trois modes de translation (x,y,z) existent dans le site. Le diagramme de corrélation

dépeint au Tableau V.12 résume les modes de translations des entités  $[(\text{HP}_2\text{O}_7)^{3-}]$ ,  $[(\text{N}_2\text{H}_5)^+]$ ,  $[\text{H}_2\text{O}]$ ,  $[\text{Co}^{2+}]$ .

**Tableau V.12.** Diagramme de corrélation des modes externes de translation.

Groupement	G.M.	G.S.	G.F.
$(\text{HP}_2\text{O}_7)^{3-}$	$\text{C}_s$	$\text{C}_1$	$\text{C}_i$
	$2\text{A}'$	$3\text{A}$	$3\text{Au}$
	$\text{A}''$		$3\text{Ag}$
$(\text{N}_2\text{H}_5)^+$	$\text{C}_s$	$\text{C}_1$	$\text{C}_i$
	$2\text{A}'$	$3\text{A}$	$3\text{Au}$
	$\text{A}''$		$3\text{Ag}$
$(\text{H}_2\text{O})$	$\text{C}_{3v}$	$\text{C}_1$	$\text{C}_i$
	$\text{A}_1$	$3\text{A}$	$3\text{Ag}$
	$\text{B}_1$		$3\text{Au}$
	$\text{B}_2$		
$\text{Co}^{2+(1)}$		$\text{C}_i$	$\text{C}_i$
		$3\text{Au}$	$3\text{Au}$
$\text{Co}^{2+(2)}$		$\text{C}_i$	$\text{C}_i$
		$3\text{Au}$	$3\text{Au}$
$\text{Co}^{2+(3)}$		$\text{C}_1$	$\text{C}_i$
		$3\text{A}$	$3\text{Ag}$
			$3\text{Au}$

Le dénombrement des modes externes de translation nous donne :

$$\Gamma_{\text{tran}}(\text{cristal}) = 24\text{Au} + 12\text{Ag}$$

Le décompte du dénombrement donne 36 translations dont 33 modes externes de translation et 3 modes acoustiques. En retranchant les modes acoustiques ( $\Gamma_{\text{acoustique}} = 3\text{Au}$ ), le dénombrement des modes externes de translation s'écrit comme suit :

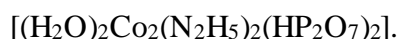
$$\Gamma_{\text{tran}}(\text{cristal}) = 21\text{Au} + 12\text{Ag}$$

Par combinaison des différentes modes internes et externes, les modes normaux de vibration se répartissent entre deux représentations irréductibles du groupe facteur  $\text{C}_i$ .

$$\Gamma_{\text{vib}}(\text{cristal}) = 123\text{Au} + 123\text{Ag}$$

L'ensemble des résultats, dépeint au Tableau V.13, aboutissent à 252 modes optiques actifs, divisés en 168 modes de vibration internes et 84 modes de vibration externes (36 rotations et 48 translations). Parmi ces modes internes, seulement 84 modes sont considérés comme étant actifs en spectroscopie IR.

**Tableau V.13.** Résultat du dénombrement des modes de vibration du composé



	Modes actifs	Modes internes	Modes de translation	Modes de rotation	Modes acoustique	Activité
Au	129	84	27	18	3	IR
Ag	123	84	21	18	0	Raman
Somme	252	168	48	36	3	
			84			

## IV.2. Interprétation du spectre d'absorption infrarouge

Le spectre d'absorption infrarouge (Figure V.8) de la phase de diphosphate est représenté dans la région 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ . L'interprétation et l'attribution des différentes fréquences observées ont été réalisées sur la base des travaux reportés dans la littérature sur les composés de diphosphate [35-38].

### IV.2.1. Modes de vibration internes du groupement de diphosphate

Les vibrations caractéristiques des pyrophosphates correspondent aux groupements  $\text{PO}_3$ ,  $\text{PO}_2$ ,  $\text{POP}$  et  $\text{POH}$ , en plus des vibrations liées au réseau des liaisons hydrogène [39-42]. Les modes de vibration du groupement  $\text{HP}_2\text{O}_7$  apparaissent dans la région de moyennes fréquences (700-1200  $\text{cm}^{-1}$ ) du spectre IR. Ces vibrations peuvent être classées dans un ordre décroissant des fréquences :  $\nu_{\text{as}}(\text{O}-\text{P}-\text{O}) > \nu_{\text{s}}(\text{O}-\text{P}-\text{O}) > \nu_{\text{as}}(\text{P}-\text{O}-\text{P}) > \nu_{\text{s}}(\text{P}-\text{O}-\text{P}) > \delta(\text{O}-\text{P}-\text{O}) > \delta(\text{P}-\text{O}-\text{P})$ . Ce classement s'explique par le fait que les longueurs des liaisons P-O terminales sont plus courtes que les liaisons P-O internes du pont POP.

Les massifs situés aux alentours de 1220-900  $\text{cm}^{-1}$  sont dues à la vibration de valence symétrique antisymétrique du groupement ( $\text{PO}_2$ ), tandis que la bande intense apparaissant à 1170  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux vibrations asymétriques  $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_2)$ . Les modes de vibration localisés respectivement aux environs de 1000  $\text{cm}^{-1}$  et 1080  $\text{cm}^{-1}$  sont attribués à la vibration de valence symétrique et asymétrique du groupement  $\nu(\text{PO}_3)$ . Les fréquences d'absorption comprises entre 980 et 990  $\text{cm}^{-1}$  appartiennent aux modes de valences antisymétriques du pont  $\nu_{\text{as}}(\text{POP})$ , l'assignement des bandes observées à 760 et 690  $\text{cm}^{-1}$  correspond à l'élongation symétrique du pont  $\nu_{\text{s}}(\text{POP})$ . L'existence des bandes aux environs de 780  $\text{cm}^{-1}$  montre le mode d'élongation caractéristique de la liaison (P-OH).

L'apparition des vibrations symétriques et antisymétriques du pont POP dans le spectre d'absorption IR, montre l'existence d'un angle POP non linéaire, ce qui est conforme aux résultats d'analyse structurale précédemment reportés.

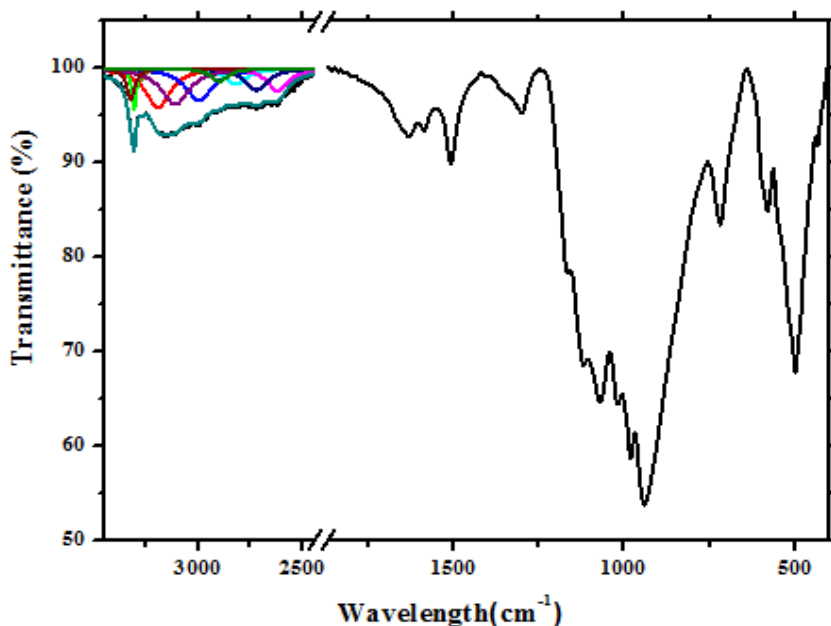


Figure V.8. Spectre infrarouge de  $[(H_2O)_2Co_2(N_2H_5)_2(HP_2O_7)_2]$ .

#### IV.2.2. Modes de vibration internes de la molécule H<sub>2</sub>O

A l'état libre, la molécule H<sub>2</sub>O ayant le groupe moléculaire C<sub>2v</sub> possède 3 modes normaux de vibration internes non dégénérés (2A+B). Ces modes dont les fréquences d'absorption varient entre 3657, 1595 et 3756 cm<sup>-1</sup>, correspondent respectivement à la vibration d'élongation symétrique de la liaison (O-H), à la vibration de déformation angulaire δ(H-O-H) et à la vibration d'élongation antisymétrique de la liaison (O-H) [43]. À l'état liquide ou de glace, ces bandes apparaissent sous forme de massifs très large d'où les vibrations de valence symétrique et antisymétrique deviennent indiscernables, dans ce cas on parle que de la vibration de valence [44].

Etant polaire, la molécule d'eau a la potentialité d'établir des liaisons hydrogène avec le réseau cristallin du système étudié. Ceci se traduit par une élongation de sa liaison (O-H) due au transfert de charge qui entraîne le déplacement du nombre d'onde vers les basses fréquences. Ce glissement est souvent accompagné d'une variation de profil de la bande spectroscopique ainsi d'une augmentation de l'intensité des bandes. [45]. En général. Plus la liaison hydrogène est forte, plus l'effet sur les vibrations des molécules d'eau est important. Cependant, quand le groupement (O-H) de la molécule H<sub>2</sub>O ne s'engage dans aucune liaison hydrogène, sa vibration de valence est caractérisée par des bandes fines centrées à 3700 cm<sup>-1</sup>.

La phase de diphosphate comprend deux molécules d'eau cristallographiquement différentes ayant la même symétrie de site C<sub>1</sub>. Les deux molécules établissent des ponts hydrogène avec

les groupements de diphosphate voisins, ceci engendre une modification des fréquences de valence et de déformation de ses bandes d'absorption en IR. Généralement, les bandes d'élongation se déplacent vers les fréquences les plus basses, tandis que la vibration de déformation angulaire se déplace vers des fréquences plus élevées. La fréquence d'absorption observée à  $3250\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de valence de la molécule d'eau engagée dans des liaisons hydrogène, tandis que la bande centrée à  $1650\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à sa vibration de déformation.

#### IV.2.3. Modes de vibration internes de l'hydrazine

Les bandes d'absorption situées à  $3200$  et  $3300\text{ cm}^{-1}$  correspondent respectivement aux vibrations de valence asymétrique et symétrique de la liaison  $\nu(\text{N-H})$  du cation hydrazinium  $(\text{N}_2\text{H}_5)^+$ , alors que sa vibration de déformation apparaît vers  $1620\text{ cm}^{-1}$  [46]. La bande observée à  $1280\text{ cm}^{-1}$  est attribuée au mode de déformation qui se produit en dehors du plan et qui correspond au balancement (wagging) du groupement  $(-\text{NH}_2)$  [47]. La bande d'absorption de faible intensité, pointant à  $1005\text{ cm}^{-1}$ , est associée à la vibration d'élongation de la liaison  $\nu(\text{N-N})$ , ce qui confirme la protonation de la molécule d'hydrazine dans la structure inorganique [48].

#### V. Analyse thermique

La cohésion de la phase cristalline  $[(\text{H}_2\text{O})_2\text{Co}_2(\text{N}_2\text{H}_5)_2(\text{HP}_2\text{O}_7)_2]$  est principalement assurée par un réseau complexe de liaisons hydrogène, l'existence de ces ponts entre le groupement de diphosphate  $(\text{HP}_2\text{O}_7)$  et les molécules  $(\text{H}_2\text{O})$  explique la forte stabilité de la structure. Étant donné que l'élimination des molécules d'eaux coordonnées aux centres métalliques est difficile, l'analyse thermique ATD/ATG du composé a montré que la déshydratation du système de diphosphate ne se produit qu'à des températures relativement élevées. En général, le traitement thermique à haute température des phosphates acides permet la formation de nouveaux phosphates condensés ayant des architectures variées.

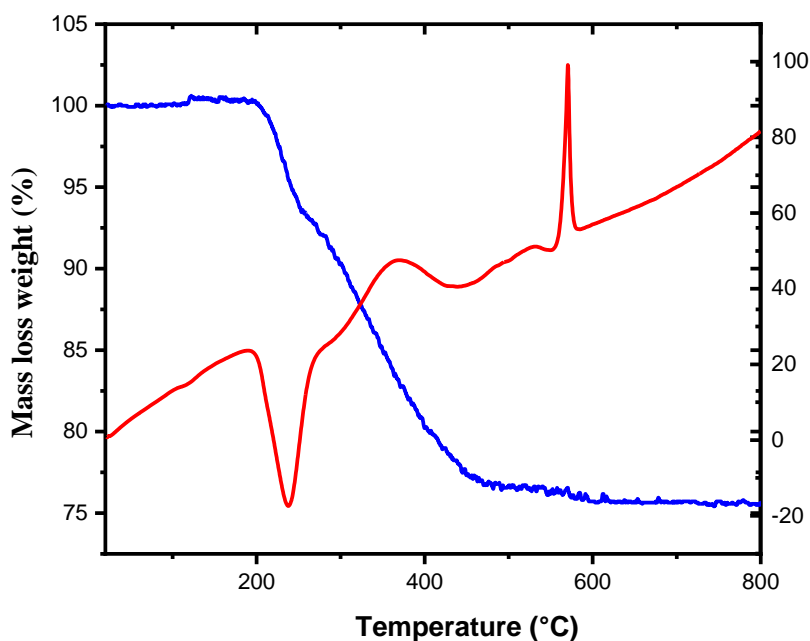
Généralement, les composés comportant un groupement hydroxyle dans leurs extrémités sont susceptibles de former de nouveaux ponts POP par une réaction de polymérisation qui s'accompagne de l'élimination d'une molécule d'eau. L'étude du comportement thermique du composé a été réalisée par l'analyse thermogravimétrique (ATG) couplée à l'analyse thermique différentielle (ATD), cette étude nous permet d'associer les variations de masse à des phénomènes endothermique ou exothermique en fonction de la température. Les mesures ont été effectuées de l'ambiante jusqu'à  $1000^\circ\text{C}$  avec une vitesse de chauffage de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  sous air. Le thermogramme, illustré sur la Figure V.9, présente un total de 25% perte de masse compris entre  $220$ - $580^\circ\text{C}$  correspondant à la dégradation des molécules d'hydrazine et au départ

des molécules d'eau engagées dans des liaisons hydrogène avec le système inorganique. Le 1<sup>er</sup> signal de la variation de masse, assuré entre 200-280°C, avec un total expérimental de l'ordre de 7% correspond au départ des molécules d'eau (valeur calculée 6,5%). Cette déshydratation s'accompagne d'un pic endothermique vers 240°C. le 2<sup>ème</sup> niveau de perte (valeur expérimentale 12%), situé entre 280-440°C, est attribué à la dégradation de l'amine (valeur calculée 11,6%). Ce phénomène est couplé à un faible flux exothermique à l'environ de 380°C. le dernier palier de perte de masse, se produit entre 480-600°C, avec un total expérimental de 6% qui traduit la formation d'un diphosphate de cobalt (valeur théorique 6,3%). Cette formation pointe à 580°C avec un pic exothermique à signal fort.

Le Tableau suivant, rassemble l'ensemble des pertes de masse observée et calculée ainsi les températures correspondantes.

**Tableau V.14.** Bilan du comportement thermique de la phase  $[(H_2O)_2Co_2(N_2H_5)_2(HP_2O_7)_2]$

Domaine de température (°C)	Pic ATG	Pic ATD	Perte de masse observée (%)	Perte de masse calculée (%)
220-280	220	240	7	6,5
280-440	300	480	12	11,6
480-600	500	580	6	6,3



**Figure V.9.** Allure du thermogramme de la phase  $[(H_2O)_2Co_2(N_2H_5)_2(HP_2O_7)_2]$ .



## VII. Conclusion

La phase du diphosphate de cobalt  $[(\text{H}_2\text{O})_2\text{Co}_2(\text{N}_2\text{H}_5)_2(\text{HP}_2\text{O}_7)_2]$ , a été élaborée par voie humide à température ambiante, en utilisant l'hydrazine comme ligand. L'étude structurale par la diffraction des rayons X, a montré que le composé cristallise dans le système triclinique de groupe d'espace  $P\bar{1}$ . L'arrangement atomique de la structure consiste en un empilement de couches perpendiculaires le long de la direction  $[100]$  des entités inorganiques, résultantes de la jonction des octaèdres  $\text{CoO}_4(\text{OH})_2/\text{CoO}_4\text{N}_2$  avec deux tétraèdres  $\text{HP}_2\text{O}_7$  via les sommets des atomes d'oxygène. L'absence d'un enchaînement direct entre ces anions est due à l'existence des molécules d'eau liées à l'atome du cobalt et du groupement hydroxyle lié au phosphore. La cohésion de l'édifice cristallin est assurée par les liaisons hydrogène, ce qui engendre la formation d'un réseau tridimensionnel à couches ouvertes. L'analyse de Surface de Hirshfeld révèle que l'empilement cristallin du système de diphosphate est caractérisé par un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène. Les principales contributions sont assurées par les interactions  $\text{O}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{O}$ ,  $\text{H}\cdots\text{H}$  et  $\text{Co}\cdots\text{O}/\text{O}\cdots\text{Co}$ , qui représentent 85% des contributions totales aux surfaces de Hirshfeld. L'étude vibrationnelle nous a permis d'élucider la présence des entités caractéristiques de notre système, ceci se traduit par l'apparition des bandes de vibration symétriques et antisymétriques du pont POP dans le spectre d'absorption IR. Le comportement thermique de la phase cristalline révèle une grande stabilité thermique, ceci est justifié par sa température de déshydratation qui ne se produit qu'à des hautes températures permettant ainsi la formation d'un nouveau type de phosphate condensé appartenant aux cyclotétraphosphates.

## Références bibliographiques

- [1] Corbridge, DE., *Bulletin de Minéralogie*, **1971**, 94, 271-199.
- [2] Durif, A., *Crystal Chemistry of condensed phosphates*, *Plenum Press*, **1995**.
- [3] Van Wazer, JR., *Phosphorus and its Compounds*, **1958**.
- [4] Corbridge, Charles, DE., Pearson, MS., Walling, C., *Interscience Publishers*, **1966**.
- [5] Sadaba, I., Lima, S., Valente, AA., Granados, ML., *Carbohydrate research*, **2011**, 346, 2785-2791.
- [6] Fukuoka, H., Matsunaga, H., Yamanaka., S., *Materials research bulletin*, **2003**, 38, 991-1001.
- [7] Ternane, R., Ferid, M., Guyot, Y., Ayadi, MT., Boulon, G., *Journal of Alloys and Compounds*, **2008**, 464, 327-331.
- [8] Nishimura, S., Nakamura, N., Natsui, R., Yamada, A., *Journal of the American Chemical Society*, **2010**, 132, 13596-13597.
- [9] Wang, S., Jiang, X., Du, G., Guo, Z., Jang, J., Kim, SJ., *Materials Letters*, **2011**, 65, 3265-3268.
- [10] Llusar, M., García, A., Gargori, C., Galindo, R., Badenes, J. A., Monrós, G., *Journal of the European Ceramic Society*, **2012**, 32, 765-776.
- [11] Llusar, M., Zielinska, A., Tena, M. A., Badenes, J. A., Monrós, G., *Journal of the European Ceramic Society*, **2010**, 30, 1887-1896.
- [12] Sato, T., Saito, M., Sato, C., Yin, S., *Functional Materials Letters*, **2009**, 2, 157-161.
- [13] Haromy, TP., Knight, WB., Dunaway MD., Sundaralingam, M., *Acta Crystallographica Section C*, **1984**, 40, 223-226.
- [14] Mathew, M., Schroeder, LW., Brown, WE., *Journal of Crystallographic and Spectroscopic Research*, **1993**, 23, 657-661.
- [15] Rigaku, OD., CrysAlis PRO, Rigaku Oxford Diffraction, Yarnton, **2015**, England.
- [16] Agilent, CrysAlis PRO. Agilent Technologies, Yarnton, **2010**, England.
- [17] SIR97: Altomare, A, Burla M C, Camalli M, Cascarano G L, Giacovazzo C, Guagliardi A, Moliterni, AGG., Polidori, G., Spagna, R., *Journal of Applied Crystallography*, **1999**, 115-119.
- [18] Farrugia, L. J. *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32, 837-838.
- [19] Petříček, V., Dušek, Palatinus, M., *Zeitschrift für Kristallographie*, **2014**, 229, 345-352.
- [20] Alaoui TA., Ouarsal, R., Lachkar, M., ElBali, B., Bolte, M., *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, **2002**, 58, i91-i92.
- [21] Essehli, R., Lachkar, M., Svoboda, I., Fuess, H., ElBali, B., *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, **2005**, 61, i61-i63.

- [22] ElBali, B., Bolte, M., *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, **2002**, 58, i32-i33.
- [23] Harcharras, M., Goubitz, K., Ennaciri, A., Assaaoudi, H., Schenk, H., *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, **2003**, 59, i57-i58.
- [24] Guesmi, A., Driss, A., *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, **2002**, 58, i108-i110.
- [25] Capitelli, F., Harcharras, M., Assaaoudi, H., Ennaciri, A., Moliterni, AG., *Zeitschrift für Kristallographie*, **2003**, 218, 345-350.
- [26] Wildner M., *Zeitschrift für Kristallographie*, **1992**, 202, 51-70.
- [27] Brown, ID., Altermatt, D., *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, **1985**, 41, 244-247.
- [28] Assaaoudi H., Ennaciri A., Harcharras M., ElBali B., Reinauer F., Glaum R., Rulmont A., Spirlet, MR., *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, **2002**, 58, i79-i81.
- [29] Essehli, R., El Bali, B., Lachkar, M., Svoboda, I., Fuess, H., *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, **2006**, 62, m538-m541.
- [30] Gajapathy, D., Govindarajan, S., Patil, KC., Manohar, H., *Polyhedron*, **1983**, 2, 865-873.
- [31] Govindarajan, S., Aruna, ST., *Inorganic Hydrazine Derivatives*, **2014**, 171-218.
- [32] Patil, KC., Rattan, TM., *Applications of Inorganic Hydrazine Derivatives. Inorganic Hydrazine Derivatives*, Wiley Online Library, **2014**, 219-252.
- [33] Brown, ID., *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography*, **1976**, 32, 24-31.
- [34] Blessing, RH., *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, **1986**, 42, 613-621.
- [35] Gharbi, A., Jouini, A., *Journal of Chemical Crystallography*, **2004**, 34, 727-734.
- [36] Kaoua, S., Krimi, S., Pechev, S., Gravereau, P., Chaminade, JP., Couzi, M., El Jazouli, A., *Journal of Solid-State Chemistry*, **2013**, 198, 379-385.
- [37] Capitelli, F., Khaoulaf, R., Harcharras, M., Ennaciri, A., Habyby, SH., Valentini, V., Mattei, G., Bertolasi, V., *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, **2005**, 220, 25-30.
- [38] Essehli, R., Lachkar, M., Svoboda, I., Fuess, H., El Bali, B., *Acta Crystallographica Section E*, **2005**, 61, i32-i34.
- [39] Essehli, R., ElBali, B., Lachkar, M., Svoboda, I., Fuess, H., *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, **2006**, 62, m538-m541.

- [40] Ternane, R., Ferid, M., Guyot, Y., Trabelsi, AM., Boulon, G., *Journal of Alloys and Compounds*, **2008**, 464, 327-331.
- [41] Hanuza, J., Jezowska, B., Lukaszewicz, K., *Journal of Molecular Structure*, **1972**, 13, 391.
- [42] Serghini, MI., Rghioui, L., Nejjar, R., Benarafa, L., Saidi IM., Lorriaux, A., Wallart, F., *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **2004**, 60, 2043.
- [43] Eisenberg, D., Kauzmann, W., *The structure and properties of water*, Oxford University, **1969**.
- [44] Benedict, WS., Gailar, N., Plyler, EK., *The Journal of Chemical Physics*, **1956**, 24, 1139-1165
- [45] Rossman, GR., *Vibrational spectroscopy of hydrous components*, **1988**, 193-206.
- [46] Gajapathy, D., Govindarajan, S., Patil, KC., Manohar, H., *Polyhedron*, **1983**, 2, 865-873.
- [47] Patil, KC., Rattan, TM., *Inorganic Hydrazine Derivatives: Synthesis, Properties and Applications*. John Wiley & Sons, **2014**.
- [48] Gajapathy, D., Govindarajan, S., Patil, K. C., Manohar, H., *Polyhedron*, **1983**, 2, 865-873.

**Chapitre VI**  
**Synthèse et caractérisation des**  
**phases hybrides de sulfate**

## I. Introduction

Comme précédemment mentionné, les structures hybrides sont obtenues par l'association de deux entités de nature différente organique et inorganique. La synergie assurée par ces deux systèmes de base permet d'avoir un nouveau matériau spécifique et polyfonctionnel [1]. L'avènement de ces systèmes a donné lieu à plusieurs classifications [2], une nouvelle classification a été élaborée en fonction de la matrice d'accueil et de la molécule insérée/greffée. On parlera du matériau hybride organique-inorganique lorsqu'il y a incorporation de composés inorganiques au sein d'une matrice organique et inversement pour les matériaux hybrides inorganiques-organiques auxquels nous nous sommes intéressés durant notre travail de thèse [3-8] et dans lesquels il y a une incorporation de composés organiques au sein de la matrice inorganique.

Les matériaux inorganiques-organiques à base de sulfate, construits à partir de métaux de transition et de bases organiques aminées, ont été principalement décrits dans la littérature sous forme de structures cristallines supramoléculaires appartenant à des familles bien connues [9-11]. Ce concept de chimie supramoléculaire ou de chimie au-delà de la molécule, basé sur des processus de reconnaissances moléculaires associés à l'intervention de liaisons faibles, a permis une nouvelle avancée dans la structuration et la polyfonctionnalité des matériaux synthétisés, qu'ils soient purement organiques ou hybrides organiques-inorganiques. Ceci est dû à la structuration d'entités organiques et inorganiques, s'opérant à l'échelle supramoléculaire, permettant ainsi l'obtention des réseaux étendus interpénétrés organiques-inorganiques [12].

Dans ce contexte, on a réussi la synthèse par voie douce de deux phases hybrides (I) et (II) à base de sulfate, de métaux de transition et de bases organiques. Ces dernières agissent en tant qu'agents permettant la structuration de la charpente inorganique dans le cas de la phase (I) et en tant que ligands liés via des atomes d'azote aux centres métalliques pour former des unités  $MO_xN_y$  dans la structure de la phase (II).

L'analyse structurale, des deux phases de sulfate hybride, a été faite au moyen de la diffraction des rayons X sur monocristal. La présence des entités moléculaires caractéristiques a été confirmée par la spectroscopie infrarouge. L'étude de la stabilité et du comportement thermique du composé a été réalisée par les analyses thermogravimétrique (ATG) et thermique différentielle (ATD) tandis que l'évaluation des propriétés antioxydantes a été entreprise sur les deux composés de la phase (I) en utilisant les tests DPPH, FRAP et PM.

Le 1<sup>er</sup> axe de ce chapitre portera sur la synthèse et la caractérisation de la phase (I) hybride de sulfate à base de Co et Ni, tandis que le 2<sup>ème</sup> axe traitera la synthèse et l'étude cristallographique de la phase (II) hybride à base de Ni et Zn.

## II. Préparation de la phase hybride (I)

La synthèse des deux phases hybrides  $(C_6H_{16}N_2)[M(H_2O)_6]_{0.5}SO_4 \cdot H_2O$  avec  $M = Co, Ni$ , a été effectuée par un mélange direct des précurseurs à température ambiante. Une quantité de 5 mmol de l'acide phosphoreux  $H_3PO_3$  a été dissoute dans 10 mL d'eau distillée suivi d'un ajout de 1,5 mmol des sulfates métalliques  $MSO_4 \cdot 6H_2O$ . On maintient l'agitation sans chauffage pendant 1h puis on ajoute une quantité de 0.5 mmol de l'amine organique 1,4-diaminocyclohexane (DACH). Le mélange réactionnel, tenu sous agitation pendant 6 h, est concentré par évaporation lente à l'air libre. Au bout de deux semaines, de jolis cristaux sous forme de losanges ont été triés et séchés.

## III. Détermination structurale par diffraction des rayons X

### III.1. Détermination des structures

L'étude structurale des deux composés  $(C_6H_{16}N_2)[M(H_2O)_6]_{0.5}SO_4 \cdot H_2O$  a été entreprise sur des monocristaux de taille convenable et à température ambiante. Les données de diffraction des rayons X ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre Agilent Gemini S équipé d'un détecteur bidimensionnel carré du type CCD, en utilisant la radiation monochromatique  $K_\alpha$  du Mo ( $\lambda = 0,7173 \text{ \AA}$ ). L'analyse des données acquises a été effectuée à l'aide du programme CrysAlis Pro [13]. La résolution structurale a été faite par la méthode de charge flipping en utilisant le programme olex2.solve [14] et l'affinement de la structure a été réalisé à l'aide du logiciel Olex2.refine [15] en utilisant la minimisation de Gauss Newton. Tous les atomes non hydrogène ont été affinés de manière anisotrope et les atomes d'hydrogène ont été inclus dans le modèle à des positions calculées, affinés par un modèle rigide avec leur valeur  $U_{iso}$  à 1,2  $U_{eq}$  de leurs atomes parents. Les données cristallographiques, les conditions d'enregistrement des intensités diffractées ainsi que les résultats d'affinement des deux sulfates hybrides sont consignées dans le Tableau VI.1. Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermique équivalents avec leurs écarts types ainsi que les facteurs d'agitation thermique anisotropes sont rapportés dans l'annexe I. Les coordonnées atomiques fractionnaires et les paramètres de déplacement isotropes ( $U_{iso}$ ) ou équivalents ( $U_{eq}$ ) sont rapportés dans l'annexe.

**Tableau VI.1.** Données cristallographiques, conditions de mesure et détails de l'affinement de la structure  $(C_6H_{16}N_2)[M(H_2O)_6]_{0.5}SO_4 \cdot H_2O$  ( $M = Ni, Co$ ).

Formule chimique	$C_3H_{16}NNi_{0.5}O_8S$	$C_3H_{16}NC_{0.5}O_8S$
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/n$	$P2_1/n$
Masse molaire (g/mol)	254,23	253,23
Température (K)	293	293
Paramètres de la maille ( $\text{\AA}$ , °)	$a = 6,2586(3)$	$a = 6,2897(2)$

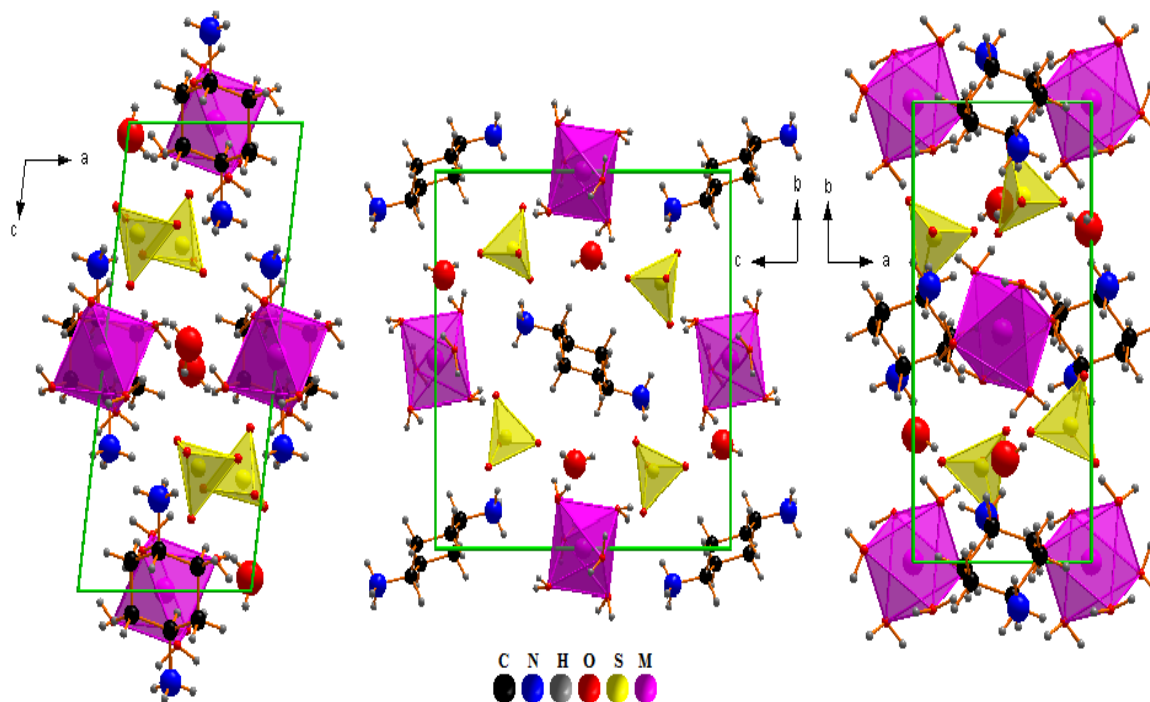
	b = 12,3009(5) c = 13,2451(6) $\beta$ = 98,047(5)	b = 12,3716(6) c = 13,1996(4) $\beta$ = 98,091(3)
Volume de la maille ( $\text{\AA}^3$ )	1009,65(8)	1016,89(7)
Multiplicité Z	4	4
Coefficient d'absorption $\mu(\text{mm}^{-1})$	1,244	1,126
F(000)	541,6	541,6
Diffractomètre	Agilent Gemini S	
$\theta_{\text{min}} - \theta_{\text{max}}$ ( $^\circ$ )	2,3-27,6	2,3-27,9
Variation des indices	$h = -8 \rightarrow 6$ $k = -15 \rightarrow 16$ $l = -17 \rightarrow 11$	$h = -8 \rightarrow 8$ $k = -8 \rightarrow 14$ $l = -16 \rightarrow 8$
Nombre de réflexions mesurées	4132	3245
Nombre de réflexions indépendantes	2186	1958
Nombre de réflexions avec $[I > 2\sigma(I)]$	1893	1678
Nombre de paramètres variables	180	131
Facteurs de reliabilité finaux $[I > 3\sigma(I)]$	$R_1 = 0,047$ $WR_2 = 0,064$	$R_1 = 0,037$ $WR_2 = 0,099$
S( $F^2$ )	2,83	1,01
$(\Delta/\sigma)_{\text{max}}$	0,035	0,012
$(\Delta\rho)_{\text{max}}$ et $(\Delta\rho)_{\text{min}}$ ( $e, \text{\AA}^{-3}$ )	0,44 -1,13	0,47- 0,42

### III.2. Description et discussion des structures

L'étude structurale a montré que les deux phases hybrides  $(\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2)[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]_{0,5}\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$ ) sont isostructurales et cristallisent dans le système monoclinique avec  $P2_1/n$  comme groupe d'espace. Les composantes de l'unité asymétrique des deux composés comprennent un groupement sulfate, la moitié du groupement  $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6$ , la moitié de la base organique  $(\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2)^{2+}$  et une molécule d'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ). À l'exception des métaux Co et Ni, qui occupent respectivement des positions spéciales de Wyckoff (2b, 2a), tous les autres atomes sont situés dans des positions générales (4e) de Wyckoff. L'arrangement atomique des deux sulfates hybrides est constitué des entités inorganiques-organiques, maintenues isolées les unes des autres et dont la cohésion est assurée par des liaisons hydrogène assemblant ainsi un réseau tridimensionnel de ponts hydrogène de type  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$  et  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ . Les différentes projections, dépeintes dans la Figure VI.1, montrent que la structure est construite d'une charpente inorganique, comprenant le groupement  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot \text{SO}_4]$ , ornée par l'amine organique diprotonée (DACH) qui se trouve au centre de la partie inorganique. Les deux molécules d'eau



(H<sub>2</sub>O), non coordonnées au système, participent aussi à la cohésion et la stabilité du réseau de sulfate par génération de liaisons hydrogène.



**Figure VI.1.** Vue en perspective des entités constituantes de la phase des sulfates hybrides  $(C_6H_{16}N_2)[M(H_2O)_6]_{0.5}SO_4 \cdot H_2O$  avec  $(M = Co, Ni)$ .

### III.3. Environnement du métal de transition M (M = Co, Ni)

Les cations divalents indépendants M(1) et M(2), correspondant respectivement aux atomes Co et Ni, adoptent une géométrie octaédrique avec une symétrie  $C_i$ . Chacun de ces cations métalliques est entouré par six atomes d'oxygène appartenant tous à six molécules d'eau différentes. Les distances moyennes  $d(M-O)$  sont respectivement de l'ordre de 2,076 Å et 2,055 Å dans  $[(C_6H_{16}N_2)M(H_2O)_6]_{0.5}SO_4 \cdot H_2O$  [M = Co et Ni]. Ces valeurs sont comparables aux résultats rapportés pour d'autres phases à base de sulfate et de métaux de transition :  $Co_4(SO_4)(OH)_6(C_2N_2H_8)_{0.5} \cdot 3H_2O$  [2,072 Å] [16],  $(S-C_5H_{14}N_2)[Ni(H_2O)_6](SO_4)_2$  [2,051 Å] [17],  $(C_7H_7N_2)_2[M^{II}(H_2O)_6](SO_4)_2 \cdot 4H_2O$  [2,065 Å] [18],  $(C_4N_2H_{12})[Ni_3F_2(SO_4)_3(H_2O)_2]$  [2,055 Å] [19],  $(C_8H_{12}N)_2[M(H_2O)_4(SO_4)_2] \cdot 2H_2O$  [2,075 Å] [20],  $(C_5H_7N_2)_2[Co(H_2O)_6]_3(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$  [2,088 Å] [21] et  $(NH_3(CH_2)_2NH_3)[Co(SO_4)_2(H_2O)_4]$  [2,09 Å] [22]. La valeur des angles  $\angle O-M-O$  varie respectivement de  $[89,35(9)-179,98(88)^\circ]$  et de  $[89,61(125)-179,97(125)^\circ]$  dans la structure hybride à base de Co et Ni  $[(C_6H_{16}N_2)M(H_2O)_6]_{0.5}SO_4 \cdot H_2O$ . La déformation des octaèdres est estimée par calcul de la distorsion des distances selon la formule de Shannon [23]. Les valeurs calculées  $ID(Co) = 0,022$  et  $ID(Ni) = 1,5 \times 10^{-7}$  montrent que la distorsion de l'octaèdre du Co est significativement plus grande que celle du Ni.

L'ensemble des distances interatomiques et des angles décrivant les polyèdres  $M(H_2O)_6$  sont consignés dans le Tableau VI.2.

**Tableau VI.2.** Distances (Å) M–O et Angles de liaisons (°) O–M–O.

<b>(C<sub>6</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>)[Co(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sub>0.5</sub>SO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O</b>						
<b>Co1</b>	<b>O5</b>	<b>O7</b>	<b>O11</b>	<b>O5</b>	<b>O7</b>	<b>O11</b>
<b>O5</b>	<b>2,076(2)</b>	89,76(16)	86,20(13)	180,0(6)	90,54(10)	89,33(9)
<b>O7</b>	2,980(35)	<b>2,119(2)</b>	92,69(15)	90,54(10)	180,0(3)	89,54(11)
<b>O11</b>	2,907(35)	2,943(33)	<b>2,076(2)</b>	90,67(9)	89,54(11)	180,0(12)
<b>O5</b>	4,151(38)	2,952(35)	2,941(38)	<b>2,115(2)</b>	89,46(11)	90,67(9)
<b>O7</b>	2,952(35)	4,237(33)	2,943(33)	2,980(35)	<b>2,119(2)</b>	89,54(11)
<b>O11</b>	2,941(38)	2,966(35)	4,119(35)	2,907(35)	2,943(33)	<b>2,060(2)</b>
<b>(C<sub>6</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>)[Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sub>0.5</sub>SO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O</b>						
<b>Ni1</b>	<b>O2</b>	<b>O9</b>	<b>O10</b>	<b>O2</b>	<b>O9</b>	<b>O10</b>
<b>O2</b>	<b>2,088(18)</b>	90,53(9)	90,46(8)	180(9)	89,47(9)	90,46(8)
<b>O9</b>	2,901(25)	<b>2,033(17)</b>	90,65(7)	89,54(8)	180(9)	89,35(7)
<b>O10</b>	2,926(27)	2,891(27)	<b>2,033(16)</b>	90,46(8)	89,35(7)	180(9)
<b>O2</b>	4,177(26)	2,901(25)	2,902(28)	<b>2,088(18)</b>	90,53(9)	89,54(8)
<b>O9</b>	2,928(29)	4,066(28)	2,858(29)	2,901(25)	<b>2,033(17)</b>	90,65(7)
<b>O10</b>	2,926(27)	2,891(27)	4,065(29)	2,902(28)	2,858(29)	<b>2,033(18)</b>

Les distances M–O sont mentionnées tout au long de la diagonale du tableau.

Les angles O–M–O sont au-dessus de la diagonale.

Les distances O–O sont au-dessous de la diagonale.

La distance  $M \cdots M$  entre les deux atomes du métal de transition les plus proches est de l'ordre de 6,288(2) Å et 6,306(2) Å pour le Co et le Ni. Ces valeurs s'avèrent plus longues aux distances obtenues dans la structure  $(C_8H_{12}N)_2[M(H_2O)_4(SO_4)_2] \cdot 2H_2O$  et qui correspondent respectivement à 6,250(2) et 6,131(2) Å des atomes de Co et Ni. Cette différence peut être justifiée par la nature des ligands entourant le métal. En fait, le maintien des polyèdres  $M(H_2O)_6$  isolés est assuré par les ponts hydrogène générés à partir des molécules d'eau coordonnant avec le métal, d'où la distance métal-métal devient plus longue. La somme des valences de liaison, calculée à partir de la méthode de Brown [24], a été déterminée en considérant les liaisons M–O dans les deux structures cristallines. Le Tableau dépeint ci-dessous, présente les valeurs obtenues lors du calcul et dont le résultat coïncide avec l'état d'oxydation du  $M^{2+}$ , ce qui confirme l'équilibre de charge attendu.

**Tableau VI.3.** Bilan des liaisons de valence de la phase hybride(I).

<b>(C<sub>6</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>)[Co(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sub>0.5</sub>SO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O</b>								
<b>Co1–</b>	<b>O5</b>	<b>O7</b>	<b>O11</b>	<b>O5</b>	<b>O7</b>	<b>O11</b>	<b>S<sub>i</sub></b>	<b>Σ<sub>th</sub></b>
d <sub>ij</sub>	2,076	2,119	2,076	2,115	2,119	2,055		
s <sub>ij</sub>	0,35	0,31	0,37	0,35	0,31	0,37	2,06	2
<b>(C<sub>6</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>)[M(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sub>0.5</sub>SO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O</b>								

Ni1-	O2	O9	O10	O2	O9	O10		
d <sub>ij</sub>	2,088	2,033	2,033	2,088	2,033	2,033	S <sub>i</sub>	Σth
s <sub>ij</sub>	0,30	0,36	0,36	0,30	0,36	0,36	2,04	2

### III.4. Environnement du groupement (SO<sub>4</sub>)<sup>2-</sup>

L'unité asymétrique présente un seul atome de soufre de symétrie C<sub>1</sub> qui adopte une géométrie tétraédrique par formation des liaisons covalentes avec les atomes d'oxygène avoisinants. Les angles ∠O–S–O et les distances S–O, O–O constituent les principales caractéristiques géométriques du tétraèdre SO<sub>4</sub>. Comme indiqué au Tableau VI.4, les longueurs des liaisons S–O varient entre 1,461(2) et 1,484(15) Å avec une distance moyenne mesurant 1,468 Å. tandis que les angles de liaison sont compris entre 108,64(12) et 110,07(12)°. Ces valeurs sont similaires aux valeurs établies dans d'autres phases hybrides à base de sulfate [20-22, 25-29].

**Tableau VI.4.** Distances (Å) et Angles de liaisons (°) du groupement sulfate.

<b>C<sub>6</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>[Co(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sub>0.5</sub>SO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O</b>				
<b>S2</b>	<b>O4</b>	<b>O6</b>	<b>O8</b>	<b>O10</b>
<b>O4</b>	<b>1,472(2)</b>	109,83(12)	109,307(13)	108,55(13)
<b>O6</b>	2,401(29)	<b>1,463(19)</b>	109,36(12)	110,01(13)
<b>O8</b>	2,397(29)	2,393(30)	<b>1,470(2)</b>	109,98(14)
<b>O10</b>	2,381(32)	2,395(28)	2,401(31)	<b>1,461(2)</b>
<b>(C<sub>6</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>)[Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sub>0.5</sub>SO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O</b>				
<b>S1</b>	<b>O1</b>	<b>O3</b>	<b>O5</b>	<b>O6</b>
<b>O1</b>	<b>1,467(16)</b>	110,31(10)	109,65(9)	109,38(10)
<b>O3</b>	2,408(23)	<b>1,467(16)</b>	108,49(9)	109,94(10)
<b>O5</b>	2,412(22)	2,395(22)	<b>1,484(15)</b>	109,04(9)
<b>O6</b>	2,398(27)	2,407(26)	2,407(26)	<b>1,471(16)</b>

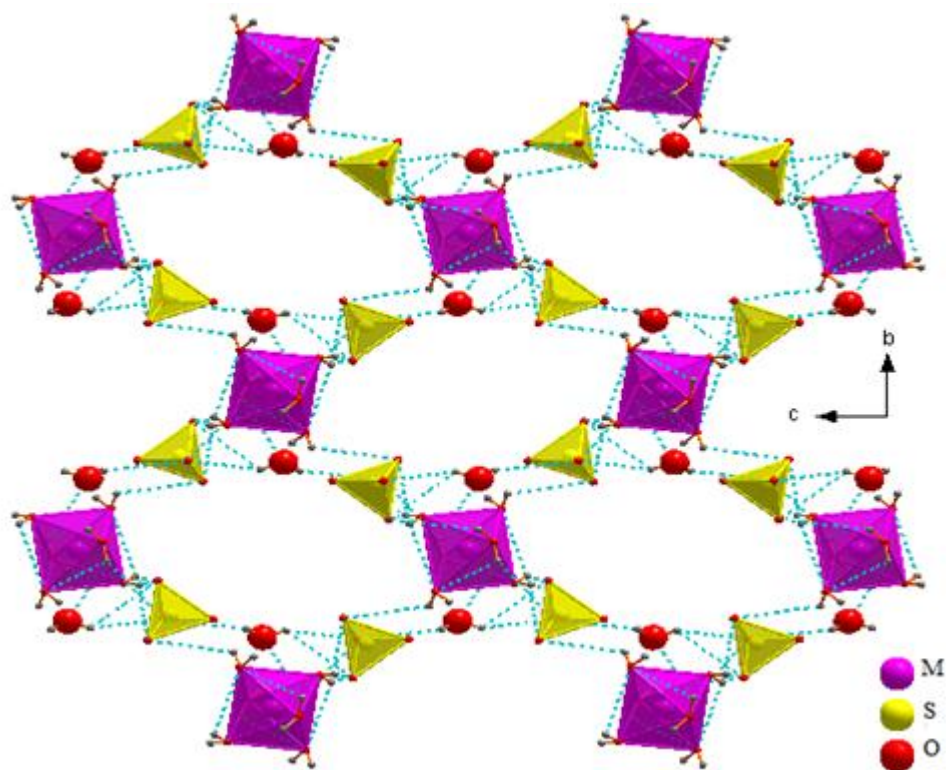
Les distances S–O sont mentionnées tout au long de la diagonale du tableau.

Les angles O–S–O sont au-dessus de la diagonale. Les distances O–O sont au-dessous de la diagonale.

### III.4. Environnement des molécules d'eau (H<sub>2</sub>O)

Les molécules d'eau, intervenant dans l'unité asymétrique, contribuent à la cohésion et la stabilité du réseau cristallin. Ceci se traduit par la coordination établie avec les cations métalliques M(1) et aussi à travers la génération des ponts hydrogène avec le système inorganique. Les molécules d'eau Ow<sub>(3)</sub>, Ow<sub>(5)</sub>, Ow<sub>(7)</sub> et Ow<sub>(11)</sub> jouent le rôle de donneurs de liaison hydrogène pour les oxygènes de l'anion sulfate. Cependant les atomes Ow<sub>(3)</sub> et Ow<sub>(4)</sub>, en plus de leur rôle donneur, jouent aussi le rôle d'accepteur avec Ow<sub>(5)</sub> et Ow<sub>(7)</sub>. Les groupements isolés de l'entité inorganique sont maintenus stables dans la structure par formation des liaisons hydrogène provenant respectivement des atomes d'oxygène du groupement sulfate et des molécules d'eau libres, décrivant ainsi une structure à cavité

constituée par la stricte alternance des polyèdres  $M(H_2O)_6$  et  $(SO_4)$ . Il en résulte une structure tridimensionnelle (Figure VI.2) renfermant un total de 8 chaînons selon le plan (bc).

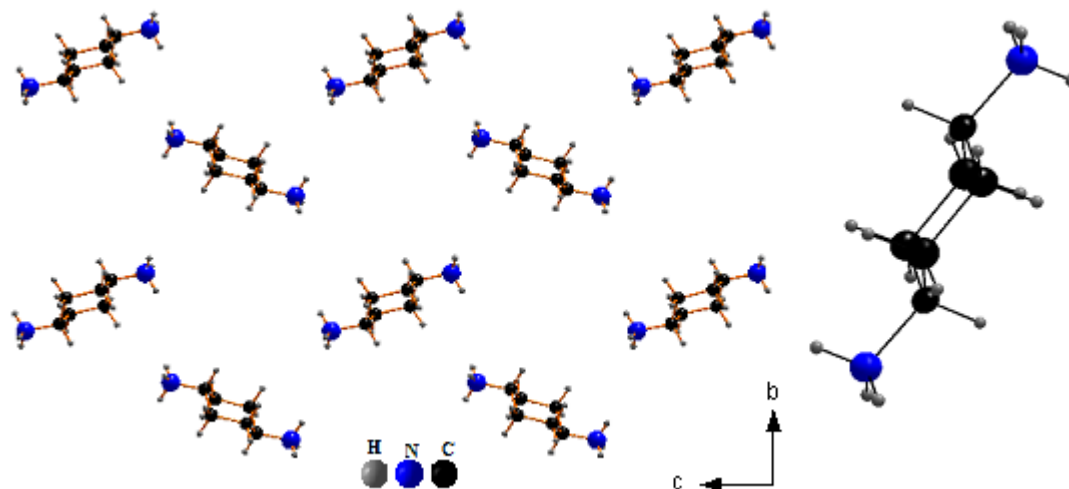


**Figure VI.3.** Vue en perspective des cavités formées par les liaisons hydrogène du réseau inorganique.

### III.5. Environnement du cation organique $(C_4N_2H_{16})^{2+}$

Le trans 1,4-diméthylcyclohexane (DACH) est une diamine primaire à encombrement stérique. Cette molécule a été récemment testée au tant qu'agent permettant l'amélioration de la capacité d'absorption de  $CO_2$  de l'amine tertiaire à travers la formation de bicarbonates [30]. Certaines études ont montré que cette diamine peut être considérée comme agent de captage de  $CO_2$  et des gaz acides grâce à son groupement amine, qui lui confère la possibilité de former des polymères [31-33]. L'entité organique diprotonée adopte la conformation chaise et possède un centre d'inversion au milieu de la molécule. Ceci est dépeint dans la Figure (VI.4) qui montre aussi que le cation se rassemble sous forme des chaînes en zigzag le long du plan (bc). L'atome d'azote est entouré par trois atomes d'hydrogène et un atome de carbone assemblant ainsi un tétraèdre déformé. Les cations organiques, maintenus isolés les uns des autres, résident au milieu du système inorganiques et assurent ainsi la cohésion du réseau inorganique à travers la génération des liaisons hydrogène de type  $N-H \cdots O$ , ceci engendre la connexion d'un réseau tridimensionnelle à huit chaînons. Les distances interatomiques et les angles de liaisons du

cation  $(C_4N_2H_{16})^{2+}$ , consignés dans le Tableau V.5, sont en bon accord avec ceux trouvés dans des structures hybrides à base de 1,4-diaminocyclohexane [34-38].



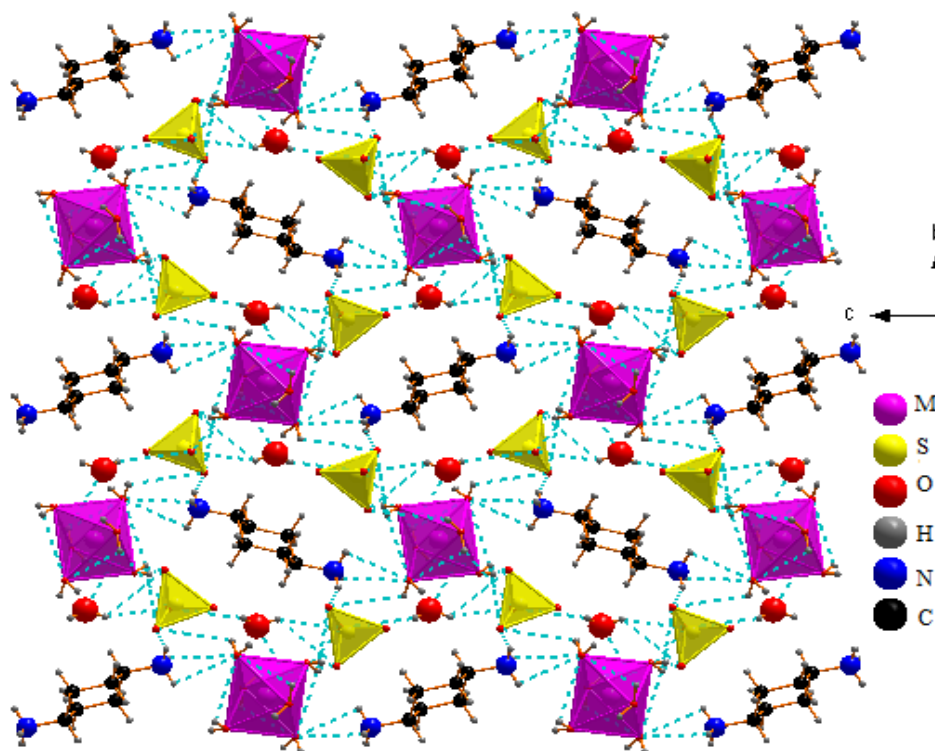
**Figure VI.4.** Conformation chaise et projection perspective des cations organiques de  $(C_6H_{16}N_2)^{2+}$ .

**Tableau VI.5.** Distances (Å) et angles de liaisons (°) dans le cation  $(C_6H_{16}N_2)^{2+}$ .

$(C_6H_{16}N_2)[Co(H_2O)_6]_{0.5}SO_4 \cdot H_2O$				
Distance (Å)	C12–C13		C12–C14	C13–C14
	1,526(4)		1,527(4)	1,519(4)
Angles (°)	C14–C12–C13	C13–C14–C12	C14–C13–C12	C12–C14–N9
	110,5(2)	111,7(2)	110,2(2)	109,4(2)
$(C_6H_{16}N_2)[Ni(H_2O)_6]_{0.5}SO_4 \cdot H_2O$				
Distance (Å)	C10–C11		C10–C12	C11–C12
	1,528(5)		1,519(5)	1,534(6)
Angles (°)	C10–C11–C12	N1–C10–C11	C11–C10–C12	C10–C12–C11
	110,1(3)	109,2(3)	111,9(3)	109,7(3)

### III.6. Liaisons hydrogène

La cohésion des entités isolées de la phase hybride  $(C_6H_{16}N_2)[M(H_2O)_6]_{0.5}SO_4 \cdot H_2O$ , représentée dans la Figure VI.5, est principalement assurée par un réseau complexe de ponts hydrogène modérés et faibles. La structure cristalline comprend cinq donneurs et cinq accepteurs de type  $N-H \cdots O$  et  $O-H \cdots O$ . L'ensemble des liaisons hydrogène est relatif aux groupements sulfates, aux molécules d'eau et aux molécules de la diamine organique.



**Figure VI.5.** Réseau de liaisons hydrogène du système hybride  $(C_6H_{16}N_2)[M(H_2O)_6]_{0.5}SO_4.H_2O$ .

Les molécules d'eau maintenues libres dans la structure,  $Ow_{(3)}$  et  $Ow_{(4)}$ , se lient au système inorganique en établissant respectivement des liaisons hydrogène avec les atomes d'oxygène  $O_3$  et  $O_6$  du groupement sulfate des deux phases isostructurales. Ceci engendre la formation d'une chaîne infinie le long de l'axe  $c$  (Figure III.6), tandis que les autres atomes d'oxygène coordonnés aux cations métalliques  $M^{2+}$  sont eux aussi impliqués dans un réseau de liaisons hydrogène comprenant les atomes d'oxygène ( $O_5, O_7$  et  $O_{11}$ ) du  $Co(H_2O)_6$  et ( $O_2, O_9$  et  $O_{10}$ ) du  $Ni(H_2O)_6$ . Le réseau formé dans cette architecture génère une structure des couches parallèles au plan  $(bc)$ . La molécule organique de 1,4-diaminocyclohexane partage au moyen de ses protons ( $H_{9a}, H_{9b}$  et  $H_{9c}$ ) trois liaisons hydrogène, qui s'interagissent tous avec les atomes d'oxygène provenant du groupement sulfate. Les valeurs de ce type  $N-H \cdots O$  de liaisons hydrogène varie entre 2,793(3) et 2,919(2) Å pour la phase de  $(C_6H_{16}N_2)[Co(H_2O)_6]_{0.5}SO_4.H_2O$  et entre 2,860(5) et 3,098(4) Å pour le système  $(C_6H_{16}N_2)[Ni(H_2O)_6]_{0.5}SO_4.H_2O$ . Ces valeurs sont considérées modérées selon le critère de force de liaison hydrogène portant sur les distances  $N \cdots O$  [39, 40]. Le bilan des distances et angles décrivant les liaisons hydrogène des deux phases de sulfate hybride est dépeint au Tableau VI.6.

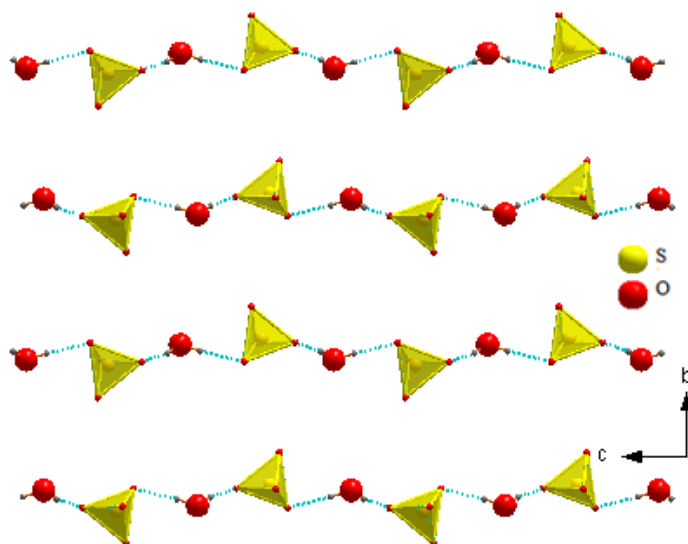
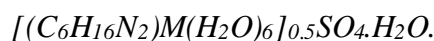

 Figure VI.6. Chaînes formées suite à des liaisons hydrogène entre  $(\text{SO}_4)^{2-}$  et  $(\text{H}_2\text{O})$ .

 Tableau VI.6. Paramètres géométriques ( $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ ) des liaisons hydrogène du composé hybride


$(\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2)[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_{0.5}\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$				
$D-\text{H}\cdots A$	$D-\text{H}$	$\text{H}\cdots A$	$D\cdots A$	$D-\text{H}\cdots A$
O3—H3a $\cdots$ O6	0,65 (3)	2,16 (3)	2,791 (3)	163 (4)
O5—H5a $\cdots$ O3 <sup>iv</sup>	0,90 (4)	1,93 (4)	2,803 (4)	162 (4)
O5—H5b $\cdots$ O4	0,86 (4)	1,90 (4)	2,749 (3)	172 (4)
O7—H7a $\cdots$ O6 <sup>vi</sup>	0,76 (5)	2,02 (5)	2,737 (3)	158 (5)
O7—H7b $\cdots$ O3 <sup>vii</sup>	0,97 (5)	1,80 (5)	2,752 (3)	168 (4)
N9—H9a $\cdots$ O8 <sup>viii</sup>	1,10 (4)	1,72 (4)	2,793 (4)	163 (3)
N9—H9b $\cdots$ O10 <sup>ix</sup>	0,86 (3)	2,13 (3)	2,870 (3)	143 (3)
N9—H9c $\cdots$ O4 <sup>vi</sup>	0,82 (4)	2,11 (4)	2,919 (4)	171 (3)
O11—H11a $\cdots$ O8 <sup>viii</sup>	0,79 (4)	1,93 (4)	2,695 (3)	163 (4)
O11—H11b $\cdots$ O4 <sup>ix</sup>	0,76 (3)	2,06 (3)	2,810 (3)	169 (4)

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

$(\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2)[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]_{0.5}\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$				
$D-\text{H}\cdots A$	$D-\text{H}$	$\text{H}\cdots A$	$D\cdots A$	$D-\text{H}\cdots A$
N1—H1n1 $\cdots$ O1 <sup>iii</sup>	0,77 (5)	2,16 (5)	2,923 (4)	172 (4)
N1—H2n1 $\cdots$ O4 <sup>iii</sup>	0,97 (4)	2,50 (4)	3,098 (4)	120 (3)
N1—H2n1 $\cdots$ O5	0,97 (4)	2,09 (4)	2,860 (5)	135 (3)
O7—H1c7 $\cdots$ O1	0,78 (4)	2,05 (4)	2,820 (4)	174 (5)
O8—H1c8 $\cdots$ O1 <sup>iv</sup>	0,91 (5)	1,85 (5)	2,752 (4)	171 (5)
O4—H1o4 $\cdots$ O3 <sup>v</sup>	1,05 (6)	1,74 (6)	2,744 (4)	157 (4)
O6—H1o6 $\cdots$ O3 <sup>vi</sup>	0,66 (5)	2,19 (5)	2,806 (4)	157 (7)
O4—H2o4 $\cdots$ O6 <sup>vii</sup>	1,12 (9)	1,80 (9)	2,763 (5)	142 (6)
O8—H2o8 $\cdots$ O6 <sup>viii</sup>	1,10 (5)	1,76 (6)	2,782 (4)	151 (4)
O6—H2o6 $\cdots$ O5 <sup>ix</sup>	0,92 (8)	1,97 (8)	2,851 (5)	159 (6)



O7—H2o7...O2 <sup>iv</sup>	0,985 (3)	1,702 (3)	2,680 (4)	171.7 (2)
----------------------------	-----------	-----------	-----------	-----------

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

(vi)  $-x+3/2, y+1/2, -z+1/2$ ; (vii)  $x, y-1, z$ ; (viii)  $x-1, y-1, z$ ; (ix)  $-x+1, -y+1, -z$ .

#### IV. Etude par spectroscopie infrarouge de la phase (C<sub>6</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>)[M(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sub>0.5</sub>SO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O

L'étude spectroscopique par absorption infrarouge des deux sulfates hybrides nous permet de déterminer les modes de vibration caractéristiques de chaque entité constituante de la phase cristalline. La connaissance de la symétrie moléculaire du composé et l'application de la théorie des groupes nous suggère le dénombrement des modes normaux de vibration par la méthode de site. L'attribution des différentes bandes du spectre infrarouge est effectuée principalement sur la base des données de la littérature.

##### IV.1. Dénombrement de modes normaux de vibration par la méthode du site

L'étude structurale du composé (C<sub>6</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>)[M(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sub>0.5</sub>SO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O, montre qu'il cristallise dans le système monoclinique avec un groupe d'espace  $P2_1/n$ . le réseau cristallin des sulfates hybrides se résume en un arrangement isolé des entités organiques-inorganiques, qui se maintiennent par formation des ponts hydrogène entre l'ensemble des unités de la phase, générant ainsi une structure tridimensionnelle des liaisons hydrogène.

La maille élémentaire contient quatre unités formulaires, dont le nombre total d'atomes est de 118 par maille élémentaire, ceci conduit par l'analyse de la théorie des groupes à 354 modes de vibration optiques et acoustiques.

La symétrie de la maille cristalline, décrite par le groupe facteur (C<sub>2h</sub>), est constituée des entités distinctes de (C<sub>6</sub>N<sub>2</sub>H<sub>16</sub>)<sup>2+</sup>, [(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>, (H<sub>2</sub>O) centrées sur les sites de Wyckoff (4e) de symétrie C<sub>1</sub> et du métal M1 avec (M=Ni, Co) situé respectivement sur les sites 2a et 2b et adoptant la symétrie C<sub>i</sub>. Le Tableau VI.7 présente le groupe moléculaire et le groupe de site des différentes entités relatives au composé de sulfate hybride.

**Tableau VI.7.** L'ensemble de groupe moléculaire et groupe de site des entités chimiques de la phase hybride de sulfate.

Entité moléculaire	Groupe moléculaire (GM)	Groupe de site (GS)
(SO <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup>	T <sub>d</sub>	C <sub>1</sub>
(C <sub>6</sub> N <sub>2</sub> H <sub>16</sub> ) <sup>2+</sup>	C <sub>2h</sub>	C <sub>1</sub>
H <sub>2</sub> O	C <sub>2v</sub>	C <sub>1</sub>
Co	—	C <sub>i</sub>
Ni	—	C <sub>i</sub>

##### e) Mode de vibration de l'ion (SO<sub>4</sub>)<sup>2-</sup>

Plusieurs études bibliographiques reportées sur les phases de sulfate, ont montré que cet anion à l'état isolé est régi par la symétrie T<sub>d</sub> [41-44]. L'ion de sulfate contient 5 atomes qui



correspondent à 9 modes normaux de vibration. En appliquant la méthode d'invariance des noyaux par les différentes opérations de symétrie et en éliminant la contribution des mouvements de translation et de rotation, on construit la table de caractère vibratoire de l'ion sulfate, illustré dans le Tableau ci-dessous.

**Tableau VI.8.** Table de caractère du groupe ponctuel  $T_d$  et détermination des caractères de vibration de l'ion  $(SO_4)^{2-}$ .

$T_d$	E	8C3	3C2	3S4	$6\sigma_d$	
A <sub>1</sub>	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$ $2z^2 - x^2 - y^2 ; x^2 - y^2$ $(R_x, R_y, R_z)$ $(x, y, z)$ $(xy, xz, yz)$
A <sub>2</sub>	1	1	1	-1	-1	
E	2	-1	2	0	0	
T <sub>1</sub>	3	0	-1	1	-1	
T <sub>2</sub>	3	0	-1	-1	1	
N <sub>j</sub>	5	2	1	1	3	
$2\cos\alpha \pm 1$	3	0	-1	-1	1	
$\Gamma_{3N}$	15	0	-1	-1	3	

La représentation réductible de l'ion sulfate se présente comme suit :

$$\Gamma_{3N}([SO_4]^{2-}) = A_1 + E + T_1 + 3T_2$$

Parmi les 15 degrés de liberté, on retranche les représentations irréductibles associées aux mouvements de translation et aux mouvements de rotation :

$$\Gamma_{rot}([SO_4]^{2-}) = T_1 \quad \Gamma_{trans}([SO_4]^{2-}) = T_2$$

Ceci conduit aux modes internes de vibration distribué en un mode simplement dégénéré, un mode doublement dégénéré et deux modes triplement dégénéré.

$$\Gamma_{vib}([SO_4]^{2-}) = A_1 + E + 2T_2$$

#### f) Mode de vibration de la molécule d'eau H<sub>2</sub>O

Comme déjà établie dans les chapitres précédents, on sait qu'à l'état libre, la molécule d'eau H<sub>2</sub>O est régie par le groupe ponctuel C<sub>2v</sub>. Ses 3 degrés de liberté se traduisent par 9 modes de vibration fondamentales non dégénérés.

La représentation totale des modes de vibration s'écrit :

$$\Gamma_{3N}(H_2O) = 3A_1 + A_2 + 3B_1 + 2B_2$$

Etant donné que les mouvements de translation et de rotation de la molécule (H<sub>2</sub>O) sont :

$$\Gamma_{Tran}(H_2O) = A_1 + B_1 + B_2 \quad \Gamma_{Rot}(H_2O) = A_2 + B_1 + B_2$$

La représentation irréductible des 3 modes internes de vibration s'écrit :

$$\Gamma_{vib}(H_2O) = 2A_1 + B_1$$

#### g) Les modes de vibration du cation (C<sub>6</sub>N<sub>2</sub>H<sub>16</sub>)<sup>2+</sup>

A l'état isolé, le cation organique diprotoné  $(C_6N_2H_{16})^{2+}$  adopte la symétrie  $C_{2h}$  et possède 72 modes normaux de vibration. Le Tableau VI.9 présente la table de caractère qui correspond au groupe  $C_{2h}$ , obtenue par application de la méthode d'invariance par les différentes opérations de symétrie.

**Tableau VI.9.** Table de caractère du groupe ponctuel  $T_d$  et détermination des caractères de vibration du cation  $(C_6N_2H_{16})^{2+}$ .

$C_{2h}$	E	C2	i	$\sigma_h$		
$A_g$	1	1	1	1	$R_z$	$x^2, y^2, z^2, xy$ $xz, yz$
$B_g$	1	-1	1	-1	$R_x, R_y$	
$A_u$	1	1	-1	-1	z	
$B_u$	1	-1	-1	1	x, y	
Nj	24	0	0	8		
$2\cos\alpha \pm 1$	3	-1	1	1		
$\Gamma_{3N}$	72	0	0	8		

La représentation réductible s'écrit :  $\Gamma_{3N}(C_6N_2H_{16})^{2+} = 20A_g + 16B_g + 16A_u + 20B_u$

Selon la Table des caractères, les représentations irréductibles associées aux mouvements de rotation et de translation sont :

$$\Gamma_{Rot}(C_6N_2H_{16})^{2+} = A_g + 2B_g \quad \Gamma_{Trans}(C_6N_2H_{16})^{2+} = A_u + 2B_u$$

La représentation irréductible des modes internes du cation organique se présente comme :

$$\Gamma_{Vib}(C_6N_2H_{16})^{2+} = 19A_g + 14B_g + 15A_u + 18B_u$$

#### h) Modes de vibration de toutes les entités dans le cristal

L'étude des modes de vibration, nous exige la construction du diagramme de corrélation des différentes entités relatives à la phase hybride de sulfate. Pour se faire, une 1<sup>ère</sup> corrélation est établie entre le groupe moléculaire et le groupe de site correspondant, suivi d'une 2<sup>ème</sup> corrélation établie cette fois ci entre le groupe de site et le groupe facteur. Ces diagrammes de corrélation permettent d'aboutir aux dénombrements des modes de vibration internes et externes des entités  $(SO_4)^{2-}$ ,  $(C_6N_2H_{16})^{2+}$ ,  $(H_2O)$  dans le cristal. On considère aussi les translations du cation  $M^{2+}$  pris comme rigide et correspondant aux translations x, y et z des atomes dans le site.

#### Modes internes de vibration

On construit le diagramme de corrélation des modes normaux de vibration internes à l'aide des tables de caractère et à partir de la symétrie des entités dans le cristal.

**Tableau VI.10.** Diagramme de corrélation des modes internes des entités constituantes du cristal.

Groupement	G.M.	G.S.	G.F.
(SO <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup>	T <sub>d</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>2h</sub>
	A <sub>1</sub>	9A	9A <sub>g</sub>
	E		9B <sub>g</sub>
	2T <sub>2</sub>		9A <sub>u</sub>
			9B <sub>u</sub>
(C <sub>6</sub> N <sub>2</sub> H <sub>16</sub> ) <sup>2+</sup>	C <sub>2h</sub>	C <sub>i</sub>	C <sub>2h</sub>
	19A <sub>g</sub>	33A <sub>g</sub>	33A <sub>g</sub>
	14 B <sub>g</sub>		33B <sub>g</sub>
	15A <sub>u</sub>	33A <sub>u</sub>	33A <sub>u</sub>
18 B <sub>u</sub>	33B <sub>u</sub>		
H <sub>2</sub> O	C <sub>2v</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>2h</sub>
	2A <sub>1</sub>	3A	3A <sub>g</sub>
	B <sub>1</sub>		3B <sub>g</sub>
			3A <sub>u</sub>
			3B <sub>u</sub>

Les modes de vibration internes des groupements (SO<sub>4</sub>)<sup>2-</sup>, (C<sub>6</sub>N<sub>2</sub>H<sub>16</sub>)<sup>2+</sup> et H<sub>2</sub>O se répartissent sur la base des représentations irréductibles du groupe facteur C<sub>2h</sub> :

$$\Gamma_{m,i}(\text{SO}_4)^{2-} = 9A_g + 9B_g + 9A_u + 9B_u \quad \Gamma_{m,i}(\text{C}_6\text{N}_2\text{H}_{16})^{2+} = 33A_g + 33B_g + 33A_u + 33B_u$$

$$\Gamma_{m,i}(\text{H}_2\text{O}) = 3A_g + 3B_g + 3A_u + 3B_u$$

La structure hybride de sulfate renferme 4 séries de molécules H<sub>2</sub>O ayant la même symétrie, ceci revient à multiplier les résultats obtenus pour la molécule H<sub>2</sub>O par 4 pour établir le bilan dans le cristal. La somme directe des modes de vibration internes dans le cristal se projette à un total de :  $\Gamma_{m,i}(\text{cristal}) = 54A_g + 54B_g + 54A_u + 54B_u$

Les modes de vibration du groupement sulfate de type A<sub>1</sub> et E, étant inactifs en IR dans le cas du groupement isolé, deviennent actifs pour un groupement soumis au champ cristallin. Le mode simple de vibration de type A<sub>1</sub> conduit à 4 modes internes A<sub>g</sub>, B<sub>g</sub>, A<sub>u</sub> et B<sub>u</sub> dont seulement 2 sont actifs en IR (A<sub>u</sub> et B<sub>u</sub>).

La vibration bidimensionnelle E conduit à 8 modes internes 2A<sub>g</sub>, 2B<sub>g</sub>, 2A<sub>u</sub> et 2B<sub>u</sub> avec 4 modes actifs en IR (2A<sub>u</sub> et 2B<sub>u</sub>). Chaque mode T<sub>2</sub> actif en IR dans le cas d'un groupement isolé s'éclate en trois modes actifs en IR pour un groupement intégré. Les vibrations T<sub>2</sub> donnent 24 modes internes 6A<sub>g</sub>, 6B<sub>g</sub>, 6A<sub>u</sub> et 6B<sub>u</sub> dont 12 modes actifs en absorption IR (6A<sub>u</sub> et 6B<sub>u</sub>). L'analyse du diagramme de corrélation du groupement isolé (C<sub>6</sub>N<sub>2</sub>H<sub>16</sub>)<sup>2+</sup> présente un éclatement du mode A<sub>g</sub> en deux modes (A<sub>g</sub> et B<sub>g</sub>) alors que celui correspondant au mode B<sub>u</sub> se transforme en A<sub>u</sub> + B<sub>u</sub>.

L'évolution des modes de vibration de la molécule d'eau conduit à 8 modes internes  $2A_g$ ,  $2B_g$ ,  $2A_u$  et  $2B_u$ , qui correspondent à l'éclatement du mode simple  $A_1$  considéré comme actif en IR. Le mode simple  $B_1$ , actif en IR, présente 4 modes internes dont seulement 2 sont actifs en IR ( $A_u$  et  $B_u$ ). Les effets de couplage sont inobservables dans le cas de la molécule ( $H_2O$ ), ceci se traduit par un spectre IR comportant 3 bandes larges qui appartiennent aux enveloppes des vibrations de couplage. De plus, l'existence des liaisons hydrogène engendre une modification de la nature des constantes de force, ce qui influence les fréquences de vibration qui seront décalées, d'où les deux bandes de vibration de valence symétrique et antisymétrique de la molécule d'eau deviennent inobservables.

### Modes de vibration externes : Rotation

Ce type de mode de vibration comprend les vibrations du  $(SO_4)^{2-}$ ,  $(C_6N_2H_{16})^{2+}$  et  $(H_2O)$ . Le cation métallique  $M^{2+}$  ne possède pas de degré de liberté de rotation. Le résultat, dépeint au Tableau VI.11, présente la corrélation établie entre le G.M. G.S et G.F des modes externes de rotation dérivant de la méthode du site.

Tableau VI.11. Diagramme de corrélation du mode externe de rotation.

Groupement	G.M.	G.S.	G.F.
$(SO_4)^{2-}$	$T_d$	$C_1$	$C_{2h}$
	$T_1$	$3A$	$3A_g$ $3B_g$ $3A_u$ $3B_u$
$(C_6N_2H_{16})^{2+}$	$C_{2h}$	$C_i$	$C_{2h}$
	$A_g$ $2B_g$	$3A_g$	$3A_g$ $3B_g$
$H_2O$	$C_{2v}$	$C_1$	$C_{2h}$
	$A_2$	$3A$	$3A_g$
	$B_1$ $B_2$		$3B_g$ $3A_u$ $3B_u$

La répartition des modes externes de rotation se rassemble à un total de 66 modes s'écrivant comme suit :  $\Gamma_{Rot}(cristal) = 18A_g + 18B_g + 15A_u + 15B_u$

### Modes de vibration externes : Translation

La structure cristalline comporte un seul type de métal ( $M^{2+}$ ) considéré comme étant rigide, d'où seulement trois modes de translation ( $x,y,z$ ) existent dans le site. Le diagramme de corrélation, présenté au Tableau VI.12, résume les modes de translations des entités constituantes du cristal.

**Tableau VI.12.** Diagramme de corrélation mode externe (Translation).

Groupement	G.M.	G.S.	G.F.
(SO <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup>	T <sub>d</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>2h</sub>
	T <sub>2</sub>	3A	3A <sub>g</sub> 3B <sub>g</sub> 3A <sub>u</sub> 3B <sub>u</sub>
(C <sub>6</sub> N <sub>2</sub> H <sub>16</sub> ) <sup>2+</sup>	C <sub>2h</sub>	C <sub>i</sub>	C <sub>2h</sub>
	A <sub>u</sub>	3A <sub>u</sub>	3A <sub>u</sub>
	2B <sub>u</sub>		3B <sub>u</sub>
H <sub>2</sub> O	C <sub>2v</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>2h</sub>
	A <sub>1</sub>	3A	3A <sub>g</sub>
	B <sub>1</sub>		3B <sub>g</sub>
	B <sub>2</sub>		3A <sub>u</sub> 3B <sub>u</sub>
M <sup>2+</sup> (M: Co, Ni)		C <sub>i</sub>	C <sub>2h</sub>
		3A <sub>u</sub>	3A <sub>u</sub> 3B <sub>u</sub>

Le calcul du dénombrement des modes externes de translation nous donne :

$$\Gamma_{\text{tran}}(\text{cristal}) = 15A_g + 15B_g + 21A_u + 21B_u$$

On retranche les trois modes acoustique  $\Gamma_{\text{acoustique}} = 1A_u + 2B_u$ , la répartition des modes externes de translation devient :

$$\Gamma_{\text{Ttran}}(\text{cristal}) = 15A_g + 15B_g + 20A_u + 19B_u$$

Par combinaison des différents modes internes et externes obtenus, la représentation totale des modes de vibration dans le composé hybride (C<sub>6</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>)[M(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sub>0.5</sub>SO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O se répartie en quatre modes de représentation irréductible du groupe ponctuel C<sub>2h</sub>.

$$\Gamma_{\text{vib}}(\text{cristal}) = 87A_g + 87B_g + 89A_u + 88B_u$$

Ceci se traduit par un total de 351 modes optiques actifs, divisés en 135 modes de vibrations externes (72 translations et 66 rotations) et 216 modes internes. Le Tableau ci-dessous résume l'ensemble des résultats obtenus lors du dénombrement vibrationnel du sulfate hybride. A partir de la table des caractères, on en déduit que les modes normaux A<sub>g</sub> et B<sub>g</sub> sont actifs en spectroscopie de diffusion Raman tandis que les modes A<sub>u</sub> et B<sub>u</sub> sont actifs en infrarouge. Ce résultat confirme le principe d'exclusion Raman-infrarouge lié à l'existence d'un centre de symétrie dans le groupe C<sub>2h</sub>.

**Tableau VI.13.** L'ensemble des résultats obtenu lors du dénombrement des modes de vibration de la phase hybride.

	Modes actifs	Modes internes	Modes de translation	Modes de rotation	Modes acoustique	Activité
A <sub>g</sub>	87	54	15	18	0	Raman
B <sub>g</sub>	87	54	15	18	0	Raman
A <sub>u</sub>	90	54	20	15	1	I.R
B <sub>u</sub>	90	54	19	15	2	I.R
Somme	354	216	$\frac{69}{135}$	$\frac{66}{135}$	3	

#### IV.1. Interprétation du spectre d'absorption infrarouge

La Figure VI.7 présente le spectre d'absorption infrarouge, enregistré entre 400-4000 cm<sup>-1</sup>, de la phase hybride (C<sub>6</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>)[M(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sub>0.5</sub>SO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O. L'interprétation des différentes fréquences se fait sur la base des travaux déjà reportés sur les matériaux hybrides à base de sulfate.

#### IV.2. Modes de vibration internes du groupement sulfate (SO<sub>4</sub>)<sup>2-</sup>

L'analyse vibrationnelle par la théorie des groupes de l'ion libre (SO<sub>4</sub>)<sup>2-</sup> de symétrie T<sub>d</sub>, révèle que la représentation des modes internes de vibration se projette à un total de 9 modes traduits par A<sub>1</sub>+E+2F<sub>2</sub>. Les modes simples monodimensionnel A<sub>1</sub> et bidimensionnel E, inactifs en IR et actifs en diffusion Raman, sont associés respectivement aux mouvements symétriques d'élongation et de déformation de fréquences ν<sub>1</sub> et ν<sub>2</sub> [45]. Le mode F<sub>2</sub> tridimensionnel, étant actif en IR et en Raman, correspond aux vibrations asymétriques d'élongation et de déformation de fréquences ν<sub>3</sub> et ν<sub>4</sub> [46].

Les liaisons S-O permettent de facilement identifier les groupements sulfates par spectroscopie infrarouge. En effet, les liaisons vibrent à une fréquence bien définie dépendante à la fois, des atomes, de la liaison, mais également de son environnement. L'étude spectroscopique réalisée sur les sulfates regroupe un total de 4 fréquences fondamentales et caractéristiques de ce groupement [45-49].

- La fréquence ν<sub>1</sub> (981cm<sup>-1</sup>) correspond aux élongations symétriques du groupement (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) et traduit la régularité du tétraèdre. Selon les règles de sélection, ce mode est inactif lorsque le tétraèdre est fortement distordu.
- La fréquence ν<sub>2</sub> (451 cm<sup>-1</sup>) correspond aux déformations symétriques.
- La fréquence ν<sub>3</sub> (1104 cm<sup>-1</sup>) correspond aux élongations asymétriques du groupement (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), une levée de dégénérescence peut être observée selon l'environnement du groupement sulfate. Le triplement de cette fréquence montre que le groupement est

bidenté, son doublement désigne que le groupement est monodenté, tandis qu'aucune dégénérescence indique un ion totalement libre (en solution).

- La fréquence  $\nu_4$  ( $613 \text{ cm}^{-1}$ ) correspond aux déformations asymétriques. Elle est active en infrarouge et en Raman.

Certains travaux relient l'intensité de la bande de vibration de valence symétrique  $\nu_1$  au degré de distorsion des ions sulfates, ceci se traduit par une grande intensité si l'ion polyatomique subit une forte distorsion [47-49]. On peut ainsi conclure que les ions sulfates présents dans notre système hybride sont presque réguliers.

L'analyse de la symétrie du site prévoit l'apparition de 18 bandes dans le spectre IR de l'ion  $(\text{SO}_4)^{2-}$  engagé dans le cristal. Ce nombre se traduit en 8 bandes correspondantes aux modes de valence et 10 bandes résultantes des modes de déformation. L'attribution des différentes bandes IR est faite sur la base des travaux réalisés sur les sulfates hybrides [25, 27, 48-52].

Les vibrations de valence du groupement de sulfate se rassemblent en deux bandes : le mode de fréquence  $\nu_1$  qui correspond à la vibration de valence symétrique paru sous forme d'un épaulement vers  $850 \text{ cm}^{-1}$ , tandis que l'absorption qui pointe à  $1034 \text{ cm}^{-1}$  désigne la vibration de valence asymétrique  $\nu_3$ . L'apparition de deux bandes larges nous renseigne sur les modes de déformation des ions sulfate. La bande d'absorption centrée à  $592 \text{ cm}^{-1}$  est relative au mouvement de déformation asymétrique  $\nu_4$  [48, 49]. Les vibrations fondamentales de l'ion  $(\text{SO}_4^{2-})$  :  $\nu_1$ ,  $\nu_3$  et  $\nu_4$  sont parfaitement visibles et les résultats sont en accord avec les études répertoriées [47-49]. La présence du mode de fréquence  $\nu_1$  confirme que les tétraèdres sont réguliers et la non dégénérescence de la fréquence  $\nu_3$  indique que les ions de sulfates sont maintenus libres dans la structure cristalline.

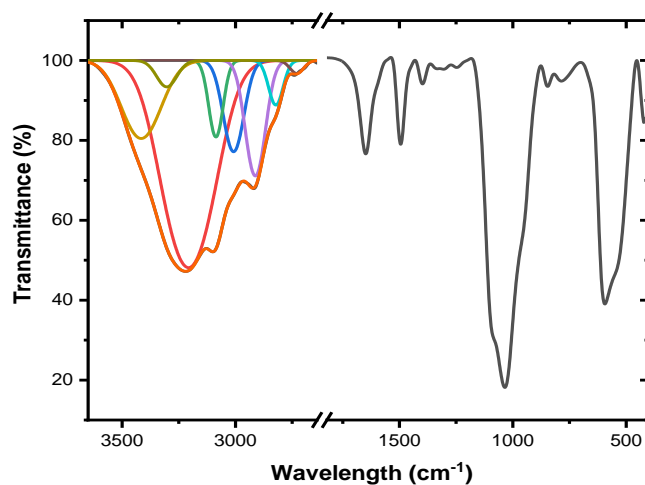


Figure VI.7. Spectre infrarouge du composé hybride  $(\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2)[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_{0.5}\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

#### IV.1.1. Modes de vibration internes de la molécule H<sub>2</sub>O

Les molécules d'eau maintenues isolées dans la structure cristalline, contiennent trois modes normaux de vibration interne non dégénérés ( $2A_1+B_1$ ). Ces vibrations sont relatives au mouvement d'élongation des deux liaisons O–H symétrique, à la vibration d'élongation antisymétrique, et à la vibration de déformation angulaire H–O–H de la molécule H<sub>2</sub>O. Les molécules d'eau établissent des ponts hydrogène avec les groupements de sulfates voisins, ceci engendre une modification des fréquences de valence et de déformation de ses bandes d'absorption en IR. Généralement, les bandes d'élongation se déplacent vers les basses fréquences, tandis que la vibration de déformation angulaire se déplace vers des fréquences plus élevées. La fréquence d'absorption observée à 3213 cm<sup>-1</sup> correspond aux vibrations de valence de la molécule d'eau engagée dans des liaisons hydrogène, tandis que la bande centrée à 1647 cm<sup>-1</sup> est attribuée à sa vibration de déformation.

#### IV.3. Modes de vibration internes du cation organique (C<sub>6</sub>N<sub>2</sub>H<sub>16</sub>)<sup>2+</sup>

L'attribution des vibrations fondamentales de la molécule organique diprotonée est établie à l'aide des travaux portés sur les composés à base de (DACH) [36, 38]. Étant donné que la structure cristalline est principalement constituée d'un réseau complexe de ponts hydrogène, le mode de vibration correspondant sera influencé par un déplacement des liaisons vers les basses fréquences accompagnées d'un élargissement des bandes d'absorption.

Les deux bandes larges centrées sur 3098 et 2919 cm<sup>-1</sup>, correspondent respectivement au mode de vibration de valence symétrique  $\nu(-NH_2)^+$  et  $\nu(-CH_2-)$ . La faible absorption située vers 1399 cm<sup>-1</sup> appartient aux modes de déformation des liaisons C–H, tandis que la moyenne intensité pointant à 1497 cm<sup>-1</sup> est relative aux vibrations de déformation des liaisons (N–H).

#### V. Etude du comportement thermique

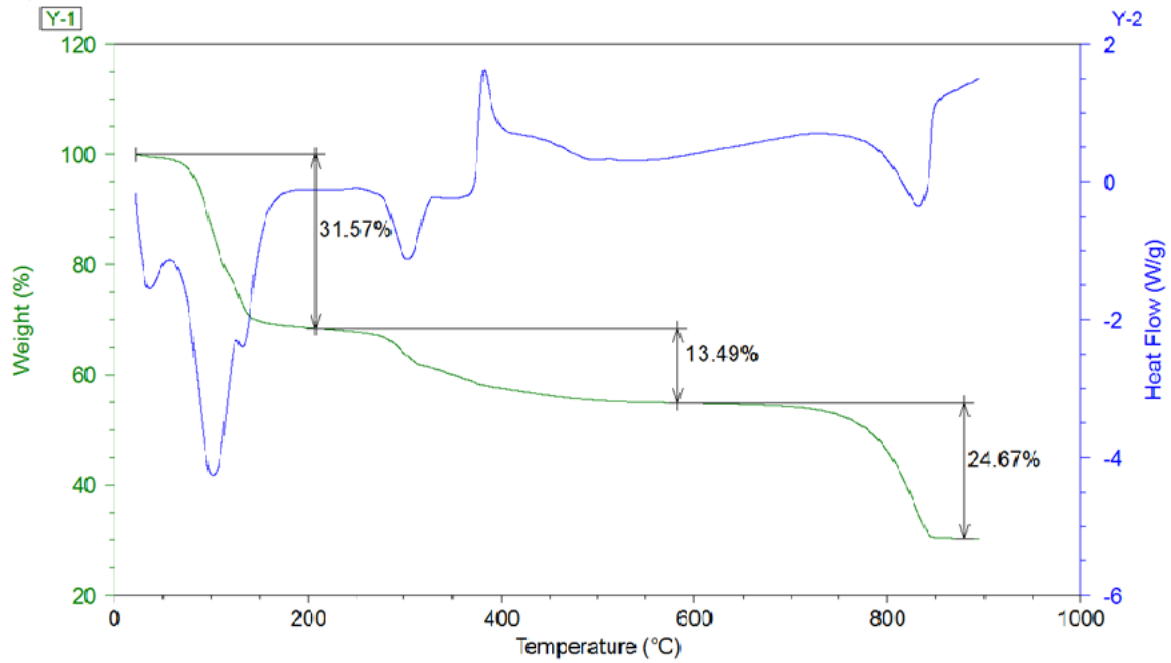
L'analyse thermique nous permet d'enregistrer et de suivre en continu les variations de masse d'un échantillon lors d'un cycle thermique. On peut également étudier les différents transferts de chaleur et repérer les réactions exothermiques ou endothermiques produites au cours du chauffage par l'analyse thermique différentielle, qui est basée sur l'étude de l'énergie dégagée ou absorbée par le matériau étudié lorsqu'il subit des transformations physiques ou chimiques. La stabilité thermique est essentiellement conditionnée par la synergie entre la partie organique et la partie inorganique.

On remarque que le comportement thermique des deux structures est légèrement différent en termes de perte de masse. La structure hybride avérée avec l'atome de Co présente 3 paliers de perte de masse, tandis que celle correspondante à l'atome de Ni révèle 5 paliers de pertes de masse. Pour cela, on va étudier le comportement thermique de chaque structure hybride. En



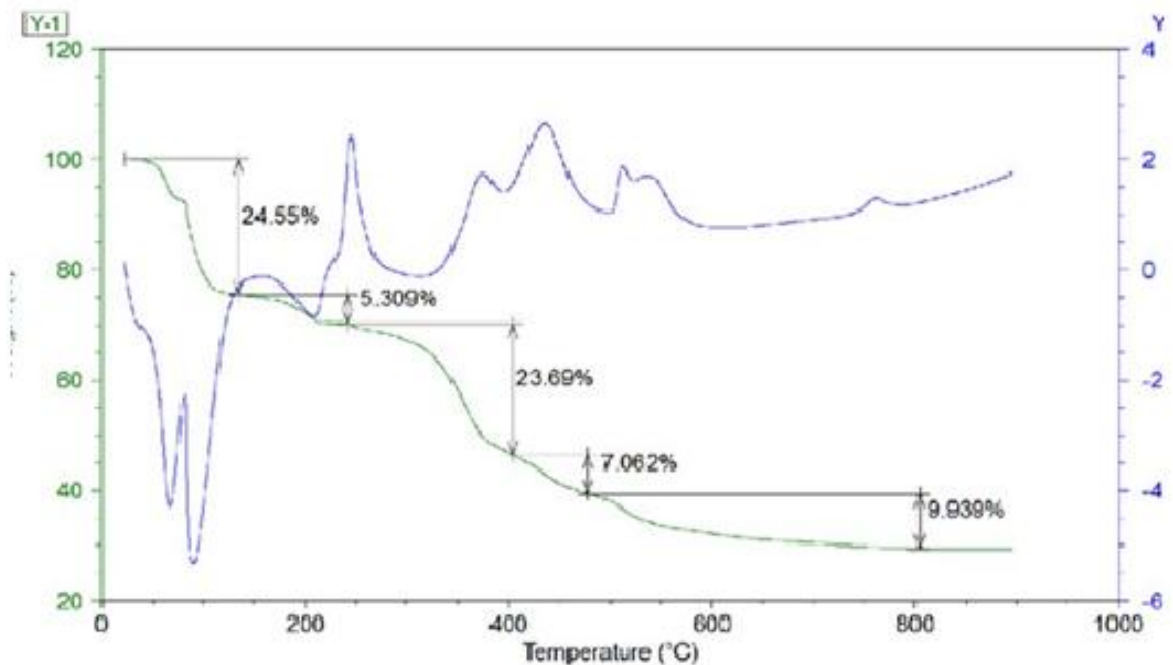
général, l'ensemble de ces pertes de masse observées est essentiellement dû à la déshydratation du système hybride de sulfate et à la décomposition de son entité organique.

Les mesures thermiques ont été effectuées de l'ambiante jusqu'à 900°C avec une vitesse de montée en température de 10°C/min sous air. La Figure VI.8, présente l'allure générale des diagrammes ATG/ATD de la phase hybride  $(C_6H_{16}N_2)[Co(H_2O)_6]_{0.5}SO_4.H_2O$ . Le comportement thermique du sulfate hybride à base de Co révèle 3 pertes de masse avec un total de 69% dans un domaine large de température compris entre 80°C et 850°C. Le 1<sup>er</sup> signal de perte de masse compris entre 80-200°C, avec un poids expérimental mesurant 31,57%, correspond à la dégradation de la molécule organique et au départ de 2,5 des molécules d'eau H<sub>2</sub>O (valeur calculée 31,5%). Ce phénomène se manifeste par un flux endothermique à deux composantes vers 100°C. Le 2<sup>ème</sup> stage de perte de masse, produit entre 250-550°C, révèle un total expérimental de 13,49% qui coïncide avec la déshydratation de la structure cristalline à travers l'élimination de 3,5 molécules d'eau (valeur calculée 12,3%). L'apparition d'un effet exothermique est manifestée par un signal pointant à 400°C. La décomposition totale de la matrice organique et des molécules d'eau restantes au sein du réseau cristallin se traduit par un dernier palier de perte de masse observé entre 650-850°C. La perte expérimentale évaluée de 24,67% est comparable à celle calculée 25%, cette variation de masse est accompagnée par un pic endothermique vers 820°C à signal moyen. L'ensemble de ces pertes de masse produit une phase anhydre de sulfate de cobalt.



**Figure VI.8.** Analyse thermique de la phase  $(C_6N_2H_{16})[Co(H_2O)_6](SO_4)_2 \cdot 2H_2O$  avec les courbes ATG (signal vert) et ATD (signal bleu).

Le comportement thermique associé au composé  $(C_6H_{16}N_2)[Ni(H_2O)_6]_{0.5}SO_4 \cdot H_2O$ , est illustré dans la Figure suivante.



**Figure VI.9.** Analyse thermique de la phase  $(C_6H_{16}N_2)[Ni(H_2O)_6]_{0.5}SO_4 \cdot H_2O$  avec les courbes ATG (signal vert) et ATD (signal bleu).

Le suivi de l'évolution thermique de la phase hybride a été réalisé par ATG-ATD de la température ambiante jusqu'à 900°C avec une rampe de température de 10°C/min sous air. La structure subit 5 niveaux de perte de masse d'un total expérimental de 70,5% correspondant principalement au départ des molécules d'eau et à la dégradation de la matrice organique. Le 1<sup>er</sup> palier de perte de masse commence à une température de 50°C et se termine vers 150°C avec un pourcentage expérimental mesurant 24,5%, cette valeur est attribuée au départ de 6,5 des molécules H<sub>2</sub>O par unité formulaire (valeur théorique 23%). Ce phénomène est accompagné d'un signal endothermique à deux composantes (55-90°C). La 2<sup>ème</sup> perte de masse pointant à un maxima de 220°C, présentant un poids expérimental de 5,3%, correspond au départ de 1,5 molécules H<sub>2</sub>O avec une valeur calculée de 5,3%. Cette déshydratation conduit à un effet exothermique vers 220°C. Le 3<sup>ème</sup> signal révèle aux environs de 250-450°C, un pourcentage expérimental de 23,7%, qu'on associe au début de la décomposition de la molécule organique avec une valeur théorique de 22,9%. Cette perte de masse est traduite par un signal exothermique (390-420°C) à deux composantes. Les deux plateaux de températures pointant à 400°C et 800°C présentent les dernières pertes de poids discontinu. Ce dernier stade est attribué à la dégradation finale de la matrice organique, qui se manifeste par libération successive d'une molécule de dioxyde avec une valeur expérimentale de 7% (perte théorique 6,7%) et d'une molécule de dioxyde de soufre avec une perte de masse évaluée de 9,9% (calcul théorique 10%). Cette décomposition thermique est couplée à deux flux exothermiques vers 500 et 700°C.

**Le Tableau IV.14.** L'ensemble des pertes de masse des deux phases hybrides de sulfate.

<b>(C<sub>6</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>)[Co(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sub>0.5</sub>SO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O</b>				
Domaine de température (°C)	Pic ATG	Pic ATD	Perte de masse observée (%)	Perte de masse calculée (%)
80-200	200	100	31,5	31,5
250-550	280	400	13,49	12,3
650-850	650	820	24,67	25
<b>(C<sub>6</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>)[Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sub>0.5</sub>SO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O</b>				
50-150	150	90	24,5	23
200-220	200	220	5,3	5,3
250-450	350	420	23,7	22,9
400-550	450	500	7	6,7
600-800	600	800	9,9	10

## VI. Etude de l'activité antioxydante

Lors du transfert des électrons, par des réactions d'oxydo-réduction, d'une substance à un agent oxydant, cela peut produire des radicaux libres qui entraînent des réactions en chaîne

destructrices. Les antioxydants sont les éléments capables de stopper ou de retarder ces réactions en chaîne en réduisant les radicaux libres.

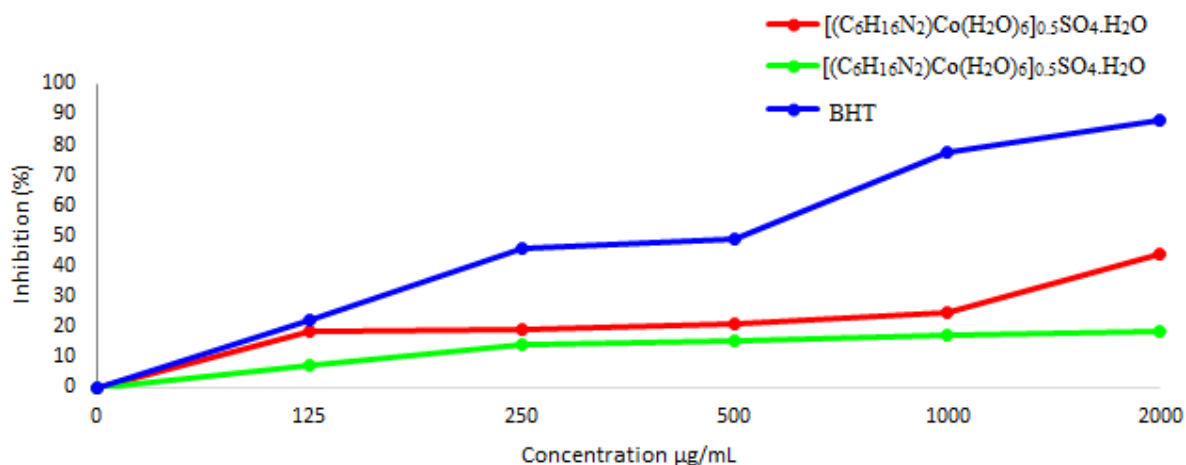
L'antioxydant est une molécule qui diminue ou empêche l'oxydation d'autres substances chimiques. Il est capable, à des faibles concentrations par rapport au substrat, d'être oxydé, prévient ou ralentit l'oxydation de ce substrat. En général, c'est une molécule qui est capable de neutraliser les formes actives de l'oxygène et permet de maintenir au niveau de la cellule et de l'organisme des niveaux non cytotoxique de radicaux libres [53].

L'activité antioxydante traduit l'efficacité d'un composé à piéger les radicaux libres, ceci revient à réaliser différents tests antioxydants afin de percevoir la capacité réelle de protection d'un composé dans un milieu biologique complexe. Le DPPH, FRAP et PM constituent les tests in vitro utilisés pour l'évaluation de cette activité.

#### IV.1. Test du DPPH

La capacité du système  $(C_6H_{16}N_2)[M(H_2O)_6]_{0.5}SO_4.H_2O$ , avec  $M = (Co \text{ et } Ni)$ , à piéger les radicaux libres DPPH a été évaluée en mesurant l'absorbance à 517 nm. La Figure VI.10, exhibe l'évolution du pourcentage d'inhibition des radicaux libres DPPH en fonction de la concentration des deux composés  $(C_6H_{16}N_2)[M(H_2O)_6]_{0.5}SO_4.H_2O$  et de l'antioxydant standard BHT.

Le pourcentage d'inhibition des radicaux DPPH abouti à une valeur maximale de 42% pour la phase  $(C_6H_{16}N_2)[Co(H_2O)_6]_{0.5}SO_4.H_2O$ , tandis que la phase  $(C_6H_{16}N_2)[Ni(H_2O)_6]_{0.5}SO_4.H_2O$  atteint 18% pour une concentration du composé hybride de 2000  $\mu\text{g/mL}$ . A cette même concentration, une inhibition radicalaire de 88% est estimée en utilisant la BHT. Le potentiel anti-radicalaire des deux phases hybrides augmente avec la concentration sans atteindre des pourcentages élevés comparé à l'antioxydant standard, cependant la phase hybride à base de cobalt présente une activité modérée par rapport à celle du Ni. La réaction assurée entre les deux composés isostructuraux et le radical libre DPPH, est basée sur le mécanisme de transfert de protons  $H^+$ . Ceci, justifie la faible activité des deux systèmes à base de sulfate qui ne présentent pas de protons labiles au sein de la structure cristalline.



**Figure VI.10.** Pourcentage d'inhibition du radical DPPH en fonction de la concentration de la concentration des deux phases isostructurales.

#### IV.2. Test de réduction du Fer (FRAP)

La capacité de réduction des deux phases hybrides a été prise en compte par la méthode de FRAP, en suivant l'évolution de l'absorbance en fonction de la concentration. La Figure VI.11, représente l'évolution de l'absorbance en fonction de la concentration des deux systèmes hybrides et de l'acide tannique. Généralement, on constate que le pouvoir réducteur des deux composés augmente avec la concentration. Pour une concentration de 1000 µg/mL, la phase  $(C_6H_{16}N_2)[Co(H_2O)_6]_{0.5}SO_4.H_2O$  atteint une absorbance maximale (DO = 0,4), tandis que celle du système  $(C_6H_{16}N_2)[Ni(H_2O)_6]_{0.5}SO_4.H_2O$ , abouti à une valeur (DO = 0,2). Le résultat de la densité optique du sulfate hybride de Ni est inférieur à celui obtenu pour l'acide tannique (DO = 0.6), par contre la valeur du système hybride à base de cobalt avoisine celle de l'antioxydant standard. D'où la phase (I) présente une capacité de réduction de  $(Fe^{3+})$  supérieur à celle de la phase (II) qui montre une difficulté à s'oxyder.

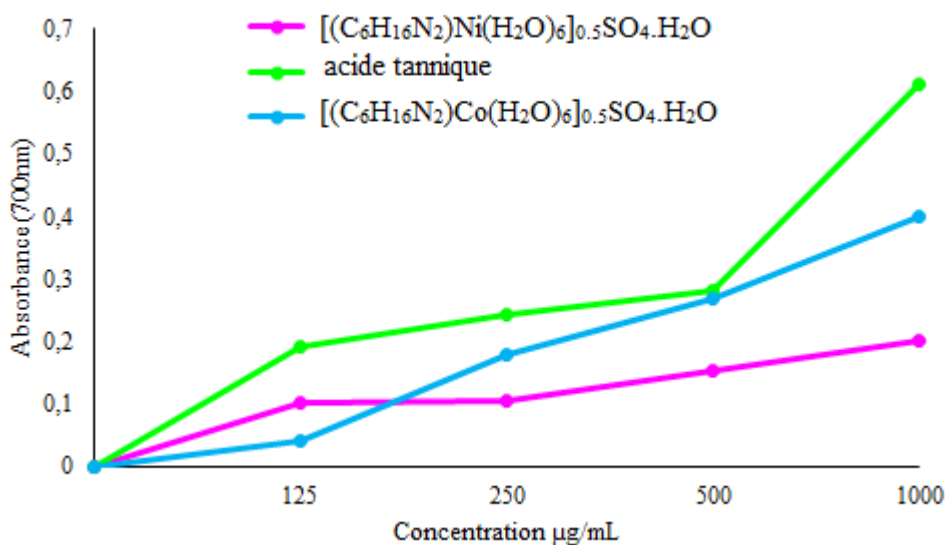
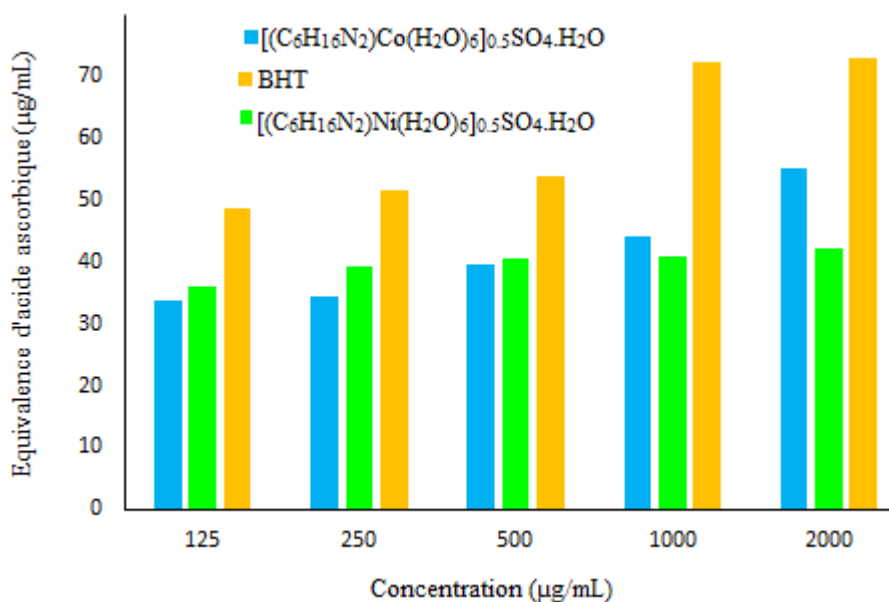


Figure VI.11. Pouvoir réducteur des deux composés hybride et de l'acide tannique.

### VI.3. Test de phosphomolybdène

La capacité totale antioxydante du système  $(C_6H_{16}N_2)[M(H_2O)_6]_{0.5}SO_4.H_2O$  a été évaluée par la méthode de phosphomolybdène à 695 nm et exprimée en équivalent d'acide ascorbique. Le résultat dépeint dans la Figure VI.12, montre que la capacité antioxydante totale des deux composés augmente avec l'augmentation de la concentration. Pour une concentration de 2000 µg/mL, la capacité totale antioxydante mesure respectivement 55 équivalents d'acide ascorbique pour la phase  $(C_6H_{16}N_2)[Co(H_2O)_6]_{0.5}SO_4.H_2O$  (I) et 42 équivalents d'acide ascorbique pour la 2<sup>ème</sup> phase isostructurales (II). Par ailleurs, pour la même valeur de concentration la capacité de réduction du BHT mesure 73 équivalents d'acide ascorbique. Tout comme le résultat de FRAP, le composé (I) révèle une valeur maximale significative en équivalent d'acide ascorbique par rapport à celle trouvée pour le composé (II). Cependant, le pouvoir de réduction des deux phases est inférieur comparativement à celui du BHT.



**Figure VI.12.** Capacité antioxydante totale du  $(C_6H_{16}N_2)[M(H_2O)_6]_{0.5}SO_4.H_2O$  et du BHT.

Le 2<sup>ème</sup> axe de ce chapitre sera consacré à la synthèse et la caractérisation structurale, spectroscopique et thermique de la phase hybride (II).

## VII. Préparation de la phase (II) $(C_8N_4H_6)[M_2(H_2O)_8](SO_4)_2.H_2O$ avec $M = Ni ; Zn$

Les monocristaux des phases hybrides  $(C_8N_4H_6)[M_2(H_2O)_8](SO_4)_2.H_2O$  ( $M = Ni, Zn$ ) ont été obtenus par préparation de deux solutions (1) et (2). On fait dissoudre une quantité de 2 mmol de sulfates métalliques  $MSO_4.6H_2O$  dans 10 mL d'eau distillée puis on ajoute 1.5 mmol de la base organique. On maintient l'agitation de cette solution (1) pendant au moins 1h sans chauffage. A ce mélange réactionnel, on ajoute la solution (2) préalablement préparée, qui contient 5 mmol d'acide phosphoreux  $H_3PO_3$  dissout dans 10 mL d'eau distillée. La solution totale est agitée pendant 5h puis laissée s'évaporer à température ambiante. Après 4 semaines, les cristaux obtenus sous forme de bâton ont été lavés, triés puis séchés à l'air libre.

## VII. Détermination structurale par diffraction des rayons X

### VII.1. Détermination des structures

L'analyse par diffraction des rayons X a été effectuée à température ambiante en utilisant un diffractomètre à quatre-cercles Gemini (oxford diffraction) équipé d'un détecteur bidimensionnel CCD en utilisant  $MoK_{\alpha}$  avec ( $\lambda = 0.7173 \text{ \AA}$ ). Les intensités enregistrées ont été traitées par le programme CrysAlisRED [54]. La résolution structurale a été faite par les méthodes directes en utilisant le programme SIR 97 [55], l'affinement a été effectué à l'aide du logiciel Jana 2000 [56] alors que les différentes représentations ont été réalisées par le

programme DIAMOND [57]. Les atomes d'hydrogène ont été maintenus dans une géométrie idéale. Les paramètres d'agitation thermique de tous les atomes d'hydrogène ont été limités à un multiple de 1.2 du paramètre isotrope équivalent de l'atome parent auquel est lié l'atome d'hydrogène. Les conditions d'enregistrement des intensités diffractées, les données cristallographiques ainsi que les résultats d'affinement sont regroupées dans le Tableau VI.15. Les coordonnées atomiques fractionnaires et les paramètres de déplacement isotopes ( $U_{iso}$ ) ou équivalents ( $U_{eq}$ ) sont rapportés dans l'annexe.

**Tableau VI.15.** Données cristallographiques, conditions de mesure et détails de l'affinement de la structure  $(C_8N_4H_6)[Zn_2(H_2O)_8](SO_4)_2 \cdot 2H_2O$ .

Formule chimique	<b>C<sub>8</sub>N<sub>4</sub>H<sub>22</sub>Zn<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>16</sub></b>
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P2 <sub>1</sub> /c
Masse molaire (g/mol)	625,19
Température (K)	301
Paramètres de la maille (Å, °)	a = 8,1215 (2) b = 11,5934 (4) c = 11,8043 (5) β = 91,878 (3)
Volume de la maille (Å <sup>3</sup> )	1110,85 (7)
Multiplicité Z	4
Coefficient d'absorption μ(mm <sup>-1</sup> )	2,40
F(000)	668
Diffractomètre	Xcalibur. AtlasS2. Gemini ultra
θ <sub>min</sub> - θ <sub>max</sub> (°)	3,5-29,6
Variation des indices	h = -10→11 k = -15→16 l = -14→16
Nombre de réflexions mesurées	17157
Nombre de réflexions indépendantes	2851
Nombre de réflexions avec [I > 2σ(I)]	2430
Nombre de paramètres variables	106
Facteurs de reliabilité finaux [I > 3σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0,049 WR <sub>2</sub> = 0,057
S(F <sup>2</sup> )	2,82
(Δ/σ) <sub>max</sub>	0,033
(Δρ) <sub>max</sub> et (Δρ) <sub>min</sub> (e.Å <sup>-3</sup> )	0,57-0,64

## VII.2. Description et discussion des structures

La détermination structurale des phases hybrides  $(C_8N_4H_6)[M_2(H_2O)_8](SO_4)_2 \cdot H_2O$  (M = Zn ; Ni), a montré que les deux composés sont isostructuraux et cristallisent dans le système monoclinique (groupe d'espace : P2<sub>1</sub>/c). Le modèle structural de l'unité asymétrique comprend un groupement de sulfate, la moitié du groupement M(O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>), la moitié de la base organique



(C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub>) et une molécule d'eau (H<sub>2</sub>O). Tous les atomes de la structure occupent la position générale (4e) de Wyckoff. L'arrangement atomique du système binucléaire peut être décrit en termes de chaînes en zigzag des entités M<sub>2</sub>[(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>(C<sub>8</sub>N<sub>4</sub>H<sub>6</sub>)] suivant les axes a et b. Les anions sulfates isolés sont maintenus dans l'espace inter chaînes. L'annexion des entités cationiques et anioniques est réalisée par un réseau complexe de liaisons hydrogène de type C–H...O et O–H...O. La Figure VI.13 présente les projections des unités cationiques qui se lient via des ponts hydrogène, permettant ainsi la formation d'une chaîne en zigzag le long de la direction [001]. L'existence des entités inorganiques (SO<sub>4</sub>)<sup>2-</sup> compensent la charge des entités cationiques au sein de la structure cristalline. Les molécules d'eau (H<sub>2</sub>O) non coordonnées participent elles aussi à la cohésion et la stabilité du réseau de sulfate hybride.

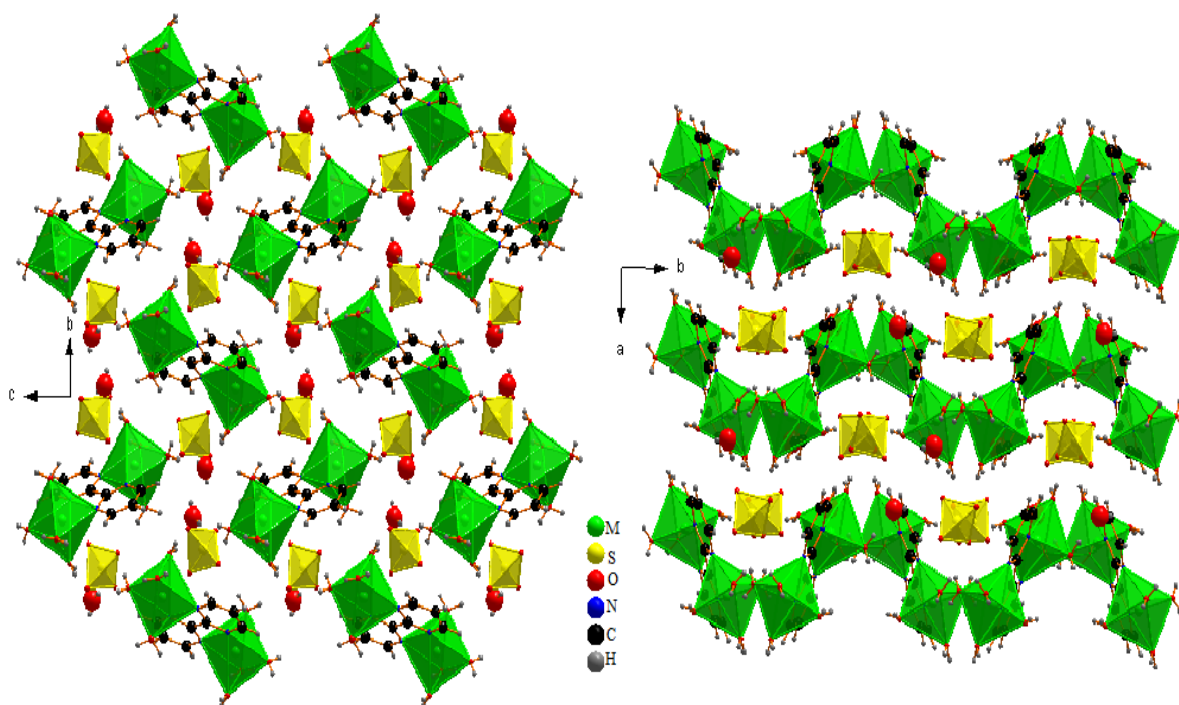
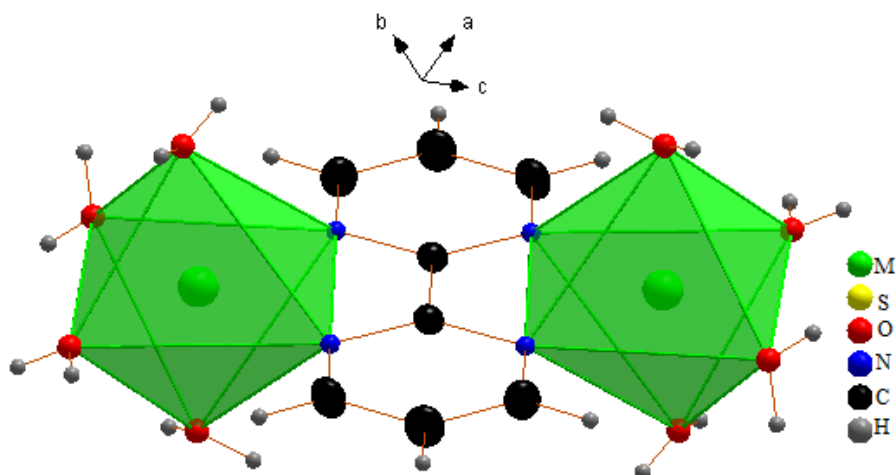


Figure VI.13. Coordination des polyèdres dans les deux composés hybrides.

### VI.3. L'environnement du métal de transition M (M= Ni, Zn)

L'entité binucléaire (Figure VI.14) consiste en deux cations divalents indépendants M(1) et M(2), qui adoptent une géométrie octaédrique de symétrie C<sub>1</sub>. Chacun de ces cations métalliques est entouré par quatre atomes d'oxygène appartenant aux molécules d'eau et deux atomes d'azote provenant de la molécule organique. Les liaisons impliquant les atomes O<sub>1</sub>, O<sub>4</sub>, N<sub>1</sub> et N<sub>3</sub> forment le plan équatorial de l'octaèdre M(O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>), tandis que les deux oxygènes O<sub>3</sub> et O<sub>8</sub> présentent ses liaisons axiales.



**Figure VI.14.** Polyèdre de coordination du composé  $(C_8N_4H_6)[M_2(H_2O)_8](SO_4)_2.H_2O$ .

Les distances interatomiques et les angles entre les liaisons dans les polyèdres  $MO_4N_2$  sont regroupés dans le Tableau VI.16. Les longueurs des liaisons sont comprises entre 2,066(4) et 2,208(2) Å avec une distance moyenne  $\langle Zn-O(N) \rangle$  de l'ordre de 2,123 Å pour la phase  $(C_8N_4H_6)[Zn_2(H_2O)_8](SO_4)_2.H_2O$ , tandis que celles de la phase  $(C_8N_4H_6)[Ni_2(H_2O)_8](SO_4)_2.H_2O$  varient entre 2,033 et 2,128 Å avec une distance moyenne  $\langle Ni-O(N) \rangle$  qui mesure 2,074 Å.

**Tableau VI.16.** Distances (Å)  $M-O$  et angles de liaisons ( $^\circ$ )  $O-M-O$ .

$(C_8N_4H_6)[Ni_2(H_2O)_8](SO_4)_2.H_2O$						
Ni	O1	O3	O4	O8	N1	N3
O1	<b>2,080(1)</b>	89,96(1)	91,89(1)	85,16(1)	176,12(1)	97,76(1)
O3	2,931(1)	<b>2,066(1)</b>	89,52(1)	173,94 (1)	90,15(1)	52,51(1)
O4	2,956(1)	2,9887(1)	<b>2,033(1)</b>	87,05(1)	91,97(1)	170,12(1)
O8	2,783(1)	4,094(1)	2,800(1)	<b>2,033(1)</b>	94,94(1)	91,70(1)
N1	4,179(1)	2,951(1)	2,974(1)	3,047(1)	<b>2,101(1)</b>	78,36(1)
N3	3,171(1)	3,031(1)	4,146(1)	2,987(1)	2,672(1)	<b>2,128(1)</b>
$(C_8N_4H_6)[Zn_2(H_2O)_8](SO_4)_2.H_2O$						
Zn	O2	O4	O7	O8	N1	N2
O2	<b>2,096(25)</b>	96,05(127)	90,71(94)	86,29(106)	173,33(94)	98,03(112)
O4	3,094(44)	<b>2,066(4)</b>	89,17(132)	88,55(14)	90,59(11)	165,83(11)
O7	2,995(33)	2,891(27)	<b>2,113(25)</b>	176,02(95)	88,97(91)	92,13(112)
O8	4,177(26)	2,934(44)	4,186(35)	<b>2,074(3)</b>	94,30 (11)	90,88(11)
N1	4,279(34)	3,026(42)	3,016(35)	3,128(34)	<b>2,191(2)</b>	75,33(9)
N2	3,250(38)	4,241(43)	3,112(40)	3,053(37)	2,688(35)	<b>2,208(2)</b>

Les distances  $M-O$  sont mentionnées tout au long de la diagonale du tableau.

Les angles  $O-M-O$  sont au-dessus de la diagonale. Les distances  $O-O$  sont au-dessous de la diagonale.

On constate que les valeurs des distances M–N sont similaires pour les deux phases hybrides alors que les distances correspondantes aux liaisons M–O présentent des différences significatives pour le composé hybride à base de Zn, qui se traduisent par une valeur de 2.114(25) Å. Les valeurs observées sont comparables aux résultats obtenus pour d'autres phases [58-63]. La mesure des angles O–M–O est respectivement comprise entre [78,36(1)-173,94(1)°] et [75,33(9)–176,02(95)°] pour la phase de (C<sub>8</sub>N<sub>4</sub>H<sub>6</sub>)[M<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>](SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O avec (M = Ni et Zn). Les métaux cristallographiquement distincts M(1) et M(2) ont des environnements chimiques similaires désignés par une coordination octaédrique. La comparaison de la distorsion des octaèdres MO<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, se fait par le calcul de l'indice de distorsion dans la structure cristalline. La déformation des octaèdres, mesurant ID(Zn) = 1,4×10<sup>-7</sup> et ID(Ni) = 5,5×10<sup>-5</sup>, montre que la distorsion pour l'octaèdre à base de Zn est inférieure à celle calculée pour l'octaèdre de Ni. Cette distorsion est essentiellement due à la faible valeur des angles N2–Zn1–N1 (75,33(8)°) imposée par la coordination du ligand 2,2'-bipyrimidine. Les polyèdres M(O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>) sont isolés les uns des autres dans les deux structures hybrides, formant ainsi l'entité cationique [M<sub>2</sub>(bipyrimidine)]<sup>4+</sup>, la plus courte distance M···M mesure 5,655(2) Å pour (C<sub>8</sub>N<sub>4</sub>H<sub>6</sub>)[Ni<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>](SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> et 5,849(5) Å pour (C<sub>8</sub>N<sub>4</sub>H<sub>6</sub>)[Zn<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>](SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Ces valeurs sont comparables entre elles et aussi similaires avec celles trouvées pour d'autres phases [64-68]. La somme des valences de liaison a été déterminée en considérant les liaisons M–O dans les deux systèmes hybrides. Le résultat illustré au Tableau VI.17, montre que les valeurs obtenues lors du calcul coïncident avec l'état d'oxydation du M<sup>2+</sup>.

**Tableau VI.17.** Calcul des liaisons de valence de la phase hybride.

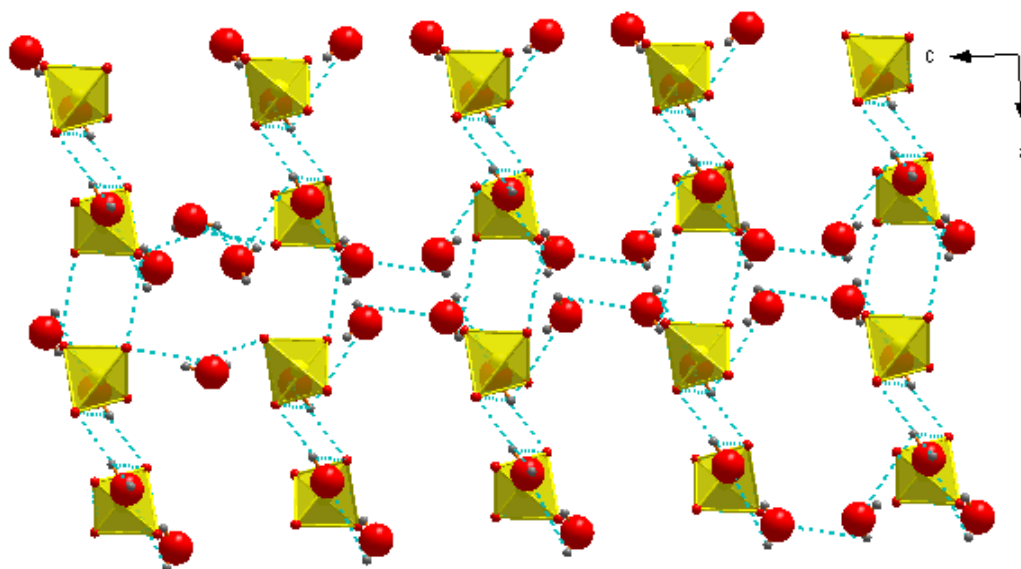
(C <sub>8</sub> N <sub>4</sub> H <sub>6</sub> )[Ni <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>8</sub> ](SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O								
Ni–	O1	O3	O4	O8	N1	N3		
d <sub>ij</sub>	2,080	2,066	2,033	2,033	2,101	2,128	S <sub>i</sub>	Σ <sub>th</sub>
s <sub>ij</sub>	0,32	0,33	0,36	0,36	0,39	0,36	2,12	2
(C <sub>8</sub> N <sub>4</sub> H <sub>6</sub> )[Zn <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>8</sub> ](SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> . H <sub>2</sub> O								
Zn–	O2	O4	O7	O8	N1	N2		
d <sub>ij</sub>	2,096	2,066	2,113	2,074	2,191	2,208	S <sub>i</sub>	Σ <sub>th</sub>
s <sub>ij</sub>	0,34	0,37	0,33	0,36	0,32	0,30	2,02	2

#### VII.4. Environnement du groupement (SO<sub>4</sub>)<sup>2-</sup>

La partie inorganique des deux phases isostructurales présente un seul atome de soufre de symétrie C<sub>1</sub>, qui adopte une géométrie tétraédrique par formation des liaisons covalentes avec les atomes d'oxygène avoisinants. Les anions tétraédriques, maintenus isolés, se lient à travers des liaisons hydrogène assurées entre le groupement sulfate et les atomes d'oxygène appartenant aux molécules d'eau. La Figure VI.15 montre l'enchaînement des tétraèdres (SO<sub>4</sub>)<sup>2-</sup> qui génère des chaînes suivant la direction [010] et des chaînes en zigzag le long de la direction

[100]. Les angles  $\angle\text{O-S-O}$  et les distances S-O, O-O constituent les principales caractéristiques géométriques du tétraèdre  $\text{SO}_4$  pour les deux phases.

Le Tableau VI.18, récapitule les longueurs des liaisons S-O qui varient entre 1,449(3)-1,483(0) Å avec une distance moyenne mesurant, 1,471 Å pour la phase  $(\text{C}_8\text{N}_4\text{H}_6)[\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{O})_8](\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et 1,467 Å pour la phase  $(\text{C}_8\text{N}_4\text{H}_6)[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_8](\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Les angles de liaison des deux systèmes sont compris entre 108,64(12)-110,07(12)°. Ces valeurs sont similaires aux valeurs rapportées dans d'autres phases hybrides à base de sulfate [25-29].



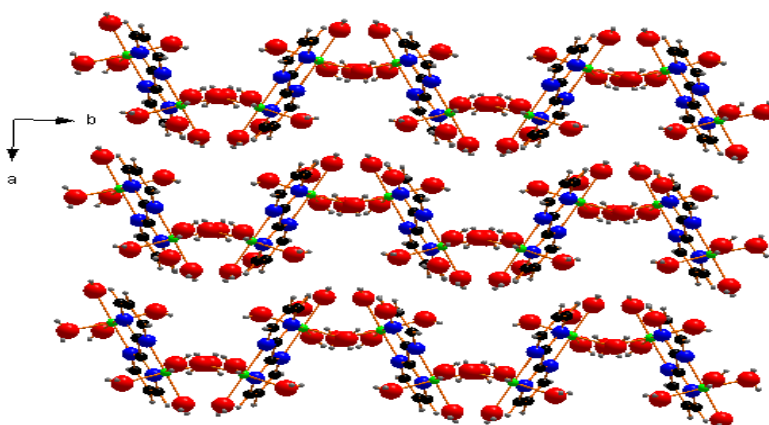
*Figure VI.15. Vue en perspective de la chaîne des tétraèdres ( $\text{SO}_4$ ) formée par des ponts hydrogène selon la direction  $[010]$ .*

*Tableau VI.18. Distances (Å) et Angles de liaisons (°) du groupement sulfate.*

$(\text{C}_8\text{N}_4\text{H}_6)[\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{O})_8](\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$				
S2	O2	O5	O6	O7
O2	<b>1,483(0)</b>	107,56(1)	109,86(1)	110,39(1)
O5	2,384(1)	<b>1,472(0)</b>	108,42(1)	110,61(1)
O6	2,419(1)	2,389(0)	<b>1,473(0)</b>	109,920(1)
O7	2,413(1)	2,408(1)	2,398(1)	<b>1,456(0)</b>
$(\text{C}_8\text{N}_4\text{H}_6)[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_8](\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$				
S1	O1	O3	O5	O9
O1	<b>1,476(2)</b>	107,91(14)	109,61(14)	110,42(14)
O3	2,384(33)	<b>1,473(2)</b>	108,61(14)	110,30(14)
O5	2,407(34)	2,390(33)	<b>1,470(3)</b>	109,94(14)
O9	2,401(33)	2,396(33)	2,389(34)	<b>1,449(3)</b>

### VII.5. Environnement du cation organique

La 2,2'-bipyrimidine (bpm) est une molécule plane hétérocyclique capable de former des complexes avec des métaux dans un large éventail de degrés d'oxydation. Ce ligand organique se lie invariablement au métal par ses deux atomes d'azote, ce qui donne un ligand bidentate solidement fixé et conduisant à des complexes stables [69]. Les composés polynucléaires ainsi formés se caractérisent par leur capacité à transmettre des interactions magnétiques entre les ions métalliques séparés par des distances supérieures à 5,5 Å. La polyvalence de ce type de ligand a permis l'étude des facteurs qui contrôlent l'interaction d'échange entre les centres métalliques [70]. Le cation (bpm) centrosymétrique se comporte comme un ligand chélate, ceci engendre la formation des entités binucléaire isolées les unes des autres  $[M_2(H_2O)_8(C_8N_2H_6)]^{4+}$  et dont la jonction est assurée par les liaisons hydrogènes fournies à partir des molécules d'eau et des atomes d'oxygène provenant du groupement sulfate. La Figure VI.16 présente la stricte alternance de ces entités cationiques qui conduit à la formation des chaînes en zigzag, stabilisées par des interactions inter et intramoléculaires de type hydrogène conférant au composé une structure supramoléculaire.



**Figure VI.16.** Projection de la chaîne en zigzag de l'entité cationique  $[M_2(H_2O)_8(C_8N_2H_6)]$ .

Dans le cycle pyrimidyl de l'unité organique, la distance des atomes de carbone centraux C(3)–C(3) [1,480(5) Å] est plus longue que celle des liaisons C=C et C–N qui varient respectivement entre 1,385(5) et 1,342(4) Å. La liaison C(3)–C(3) qui assure l'annexion entre les cycles pyrimidyl, est perpendiculaire au vecteur M···M, décrivant ainsi deux cycles chélates à cinq chaînons. Les angles de liaison entre les différents atomes de carbone et d'azote se situent entre 117,1(3)° et 121,4(3)°. Ces valeurs sont semblables à celles rapportées dans la littérature pour d'autres composés à base de 2,2'-bipyrimidine [58-67]. L'ensemble des paramètres géométriques du ligand organique sont rapportés dans le Tableau suivant.

**Tableau VI.19.** Distances (Å) et angles de liaisons (°) dans le cation organique.

	(C <sub>8</sub> N <sub>4</sub> H <sub>6</sub> )[Ni <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>8</sub> ](SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O		(C <sub>8</sub> N <sub>4</sub> H <sub>6</sub> )[Zn <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>8</sub> ](SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	
<b>Distances</b>	C1–C2	1,379(0)	C1–C2	1,371(5)
	C1–C3	1,373(0)	C1–C4	1,385(5)
	C4–C4	1,469(1)	N1–C3	1,325(4)
	N3–C2	1,343(0)	N1–C4	1,331(4)
	N1–C4	1,334(0)	N2–C2	1,342(4)
	N1–C3	1,341(0)	N2–C3	1,332(4)
<b>Angles</b>	C2–C1–C3	117,8(1)	C3–N1–C4	117,2(3)
	C2–N3–C4	116,4(1)	C2–N2–C3	116,2(3)
	C3–N1–C4	116,4(1)	C2–C1–C4	117,2(3)
	N1–C4–N3	126,3(1)	N2–C2–C1	122,1(3)
	N3–C4–C4	117,5(1)	N1–C3–C3	117,0(3)
	N1–C4–C4	116,15(1)	N2–C3–C3	117,1(3)

### VII.6. Environnement des molécules d'eau (H<sub>2</sub>O)

Les molécules d'eau, intervenant dans l'unité asymétrique, contribuent à la cohésion et la stabilité du réseau cristallin. Ceci se traduit par la coordination établie avec les cations métalliques Ni et Zn, et aussi à travers la formation des ponts hydrogène avec le système inorganique. Les atomes d'oxygène, appartenant aux molécules d'eau Ow<sub>(2)</sub>, Ow<sub>(6)</sub>, Ow<sub>(7)</sub>, Ow<sub>(8)</sub>, jouent le rôle de donneurs de liaisons hydrogène pour les oxygènes de l'anion sulfate. En plus de son rôle de donneur de liaison hydrogène, l'atome Ow<sub>(6)</sub> joue aussi le rôle d'accepteur avec Ow<sub>(8)</sub>.

### VII.7. Liaisons Hydrogène

La cohésion de la structure cristalline, dépeinte dans la Figure VI.17, est principalement assurée par un réseau complexe de liaisons hydrogène. L'édifice cristallin comporte cinq donneurs et cinq accepteurs de type C–H...O et O–H...O. L'ensemble des ponts tridimensionnels générés est essentiellement relatif aux molécules d'eau et aux groupements sulfate.

Parmi les atomes de carbone du cycle aromatique susceptibles d'être donneurs de liaisons hydrogène, deux engagent leur hydrogène dans des ponts de type C–H...O. établi entre le carbone C2 et l'atome d'oxygène O9 du groupement sulfate, les autres atomes de carbone ne participent à aucune liaison hydrogène. Les molécules d'eau renforcent la stabilité de la structure hybride par formation de ponts hydrogène avec les atomes d'oxygène du groupement inorganique. Les atomes Ow<sub>(2)</sub>, Ow<sub>(6)</sub>, Ow<sub>(7)</sub> et Ow<sub>(8)</sub> se lient au système inorganique en établissant respectivement des liaisons hydrogène avec les atomes d'oxygène O<sub>1</sub>, O<sub>3</sub>, O<sub>5</sub> et O<sub>9</sub> du groupement sulfate des deux phases isostructurales. Ceci engendre la formation d'un réseau tridimensionnel des unités organiques-inorganiques parallèles au plan (ab). Le Tableau suivant

résume les distances et angles décrivant les liaisons hydrogène des deux phases de sulfate hybride.

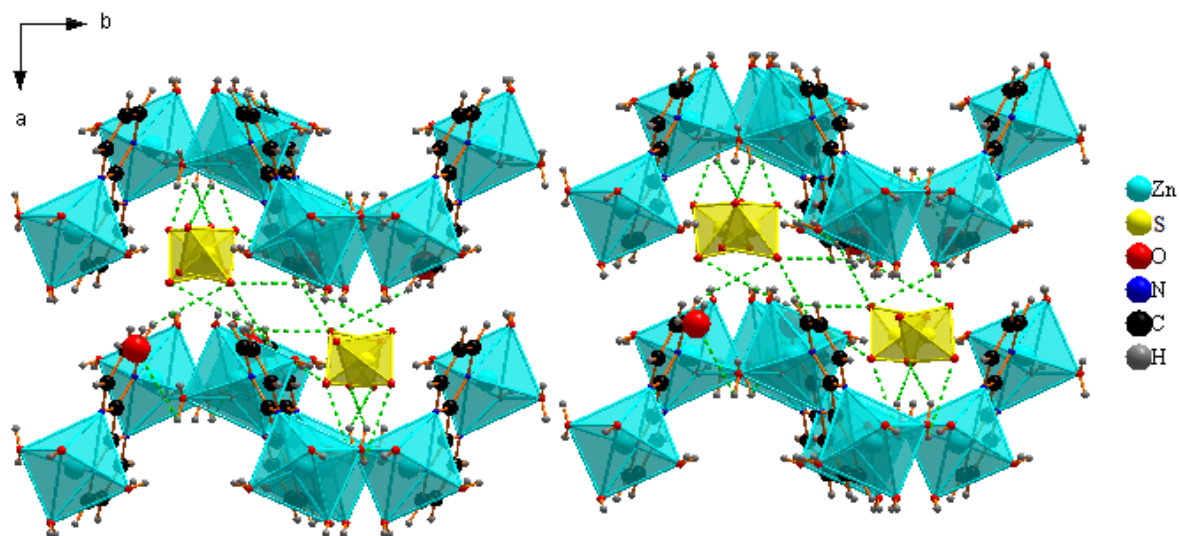


Figure VI.17. Réseau de liaisons hydrogène du composé  $(C_8N_4H_6)[Zn_2(H_2O)_8](SO_4)_2.H_2O$ .

Tableau VI.20. Paramètres géométriques (Å, °) des liaisons hydrogène du composé  $(C_8N_4H_6)[Zn_2(H_2O)_8](SO_4)_2.H_2O$ .

$(C_8N_4H_6)[Zn_2(H_2O)_8](SO_4)_2.H_2O$				
$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
C2—H1c2...O9 <sup>ii</sup>	0,96(5)	2,22(5)	3,173 (4)	174.73
O2—H1o2...O9 <sup>ii</sup>	0,70 (5)	2,07 (5)	2,735 (4)	157 (5)
O7—H1o7...O5	0,79 (5)	1,96 (5)	2,741 (4)	169 (5)
O7—H2o7...O3 <sup>iii</sup>	0,88 (6)	1,88 (6)	2,750 (4)	169 (5)
O8—H1o8...O6	0,74 (5)	2,11 (5)	2,729 (5)	142 (5)
O8—H2o8...O3 <sup>i</sup>	0,83 (6)	1,89 (6)	2,706 (4)	164 (6)
O2—H2o2...O1 <sup>iv</sup>	0,79 (6)	2,04 (6)	2,822 (4)	171 (5)
O6—H2o6...O1 <sup>ii</sup>	0,80 (6)	1,96 (6)	2,762 (4)	172 (5)
O6—H1o6...O1 <sup>v</sup>	0,68 (6)	2,22 (6)	2,877 (4)	166 (7)

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

### VIII. Etude par spectroscopie infrarouge de la phase $(C_8N_4H_6)[M_2(H_2O)_8](SO_4)_2.H_2O$ .

L'analyse du spectre d'absorption infrarouge des phases hybrides nous permet d'identifier les modes de vibration caractéristiques de chaque entité constituant la phase cristalline. Connaissant la symétrie moléculaire du composé et par application de la théorie des groupes on dénombre les modes normaux de vibration par la méthode du site. L'attribution des différentes bandes du spectre infrarouge est effectuée principalement sur la base des données de la littérature.



### VIII.1. Dénombrement de modes normaux de vibration par la méthode du site

L'étude structurale du composé  $(C_8N_4H_6)[M_2(H_2O)_8](SO_4)_2 \cdot H_2O$ , montre qu'il cristallise dans le système monoclinique avec un groupe d'espace  $P2_1/c$ . Le réseau cristallin de la structure hybride résulte d'un arrangement isolé des entités cationiques et anioniques, qui se maintiennent ensemble par génération de ponts hydrogène entre l'ensemble des unités de la phase, d'où la formation d'une structure tridimensionnelle de liaisons hydrogène. La maille élémentaire contient quatre unités formulaires, dont le nombre total d'atomes est de 120 par maille élémentaire, ceci conduit par l'analyse de la théorie des groupes à 360 modes de vibration optiques et acoustiques.

La symétrie de la maille cristalline, décrite par le groupe facteur ( $C_{2h}$ ), est constituée des entités distinctes toutes centrées sur le site 4e de Wyckoff. Les entités  $(SO_4)^{2-}$ ,  $H_2O$ , Ni et Zn adoptent la symétrie  $C_1$  tandis que la molécule organique  $C_8N_4H_6$  est régie par le groupe  $C_i$ . Le Tableau VI.21 présente le groupe moléculaire et le groupe de site des différentes entités relatives au composé de sulfate hybride.

**Tableau VI.21.** Groupe moléculaire et groupe de site des entités chimiques de la phase hybride.

Entité moléculaire	Groupe moléculaire (GM)	Groupe de site (GS)
$(SO_4)^{2-}$	$T_d$	$C_1$
$C_8N_4H_6$	$D_{2h}$	$C_i$
$H_2O$	$C_{2v}$	$C_1$
Ni	—	$C_1$
Zn	—	$C_1$

#### a) Mode de vibration de l'ion $(SO_4)^{2-}$

Comme précédemment rapporté, on sait que l'ion de sulfate contient 9 modes normaux de vibration. L'application de la méthode d'invariance des noyaux par les différentes opérations de symétrie conduit à la table de caractère vibratoire de l'ion sulfate, d'où le calcul de ses modes de vibration :  $\Gamma_{3N}([SO_4]^{2-}) = A_1 + E + T_1 + 3T_2$

L'élimination des mouvements de translation et de rotation conduit aux modes internes de vibration, qui se distribuent en un mode simplement dégénéré, un mode doublement dégénérés et deux modes triplement dégénérés.

$$\Gamma_{vib}([SO_4]^{2-}) = A_1 + E + 2T_2$$

#### b) Mode de vibration de la molécule d'eau $H_2O$

A l'état libre, la molécule d'eau  $H_2O$  est décrite par le groupe ponctuel  $C_{2v}$ . Les 3 degrés de liberté se traduisent par 9 modes de vibration fondamentales non dégénérés.

La représentation totale des modes de vibration s'écrit sous forme de :



$$\Gamma_{3N}(\text{H}_2\text{O}) = 3A_1 + A_2 + 3B_1 + 2B_2$$

Après retranchement des mouvements de translation et de rotation, la représentation irréductible des modes internes de vibration est :

$$\Gamma_{\text{vib}}(\text{H}_2\text{O}) = 2A_1 + B_1$$

**c) Les modes de vibration du cation organique**

La 2,2'-bipyrimidine adopte à l'état isolé la symétrie  $D_{2h}$  avec 48 modes normaux de vibration. Le Tableau ci-dessous présente la table de caractère qui correspond au groupe  $D_{2h}$ , obtenue par application de la méthode d'invariance par les différentes opérations de symétrie.

**Tableau VI.22.** Table de caractère du groupe ponctuel  $D_{2h}$  et détermination des caractères de vibration du cation ( $C_8N_4H_6$ ).

$D_{2h}$	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$		
$A_g$	1	1	1	1	1	1	1	1	$R_z$ $R_y$ $R_x$  z y x	$x^2, y^2, z^2$ xy xz yz
$B_{1g}$	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1		
$B_{2g}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
$B_{3g}$	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1		
$A_u$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
$B_{1u}$	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1		
$B_{2u}$	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1		
$B_{3u}$	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1		
$N_j$	18	0	0	6	0	6	18	0		
$2\cos\alpha \pm 1$	3	-1	-1	-1	-3	1	1	1		
$\Gamma_{3N}$	54	0	0	-6	0	6	18	0		

La représentation réductible s'écrit :

$$\Gamma_{3N}(C_8H_6N_4) = 9A_g + 6B_{1g} + 9B_{2g} + 3B_{3g} + 3A_u + 9B_{1u} + 6B_{2u} + 9B_{3u}$$

Les représentations irréductibles associées aux mouvements de translation et de rotation :

$$\Gamma_{\text{rot}}(C_8H_6N_4) = B_{1g} + B_{2g} + B_{3g} \quad \Gamma_{\text{trans}}(C_8H_6N_4) = B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$$

D'où la représentation des modes de vibration du cation organique se résulte en :

$$\Gamma_{\text{vib}}(C_8H_6N_4) = 9A_g + 5B_{1g} + 8B_{2g} + 2B_{3g} + 3A_u + 8B_{1u} + 5B_{2u} + 8B_{3u}$$

**d) Modes de vibration de toutes les entités dans le cristal**

L'étude des modes de vibration, implique la construction du diagramme de corrélation des différentes entités relatives à la phase hybride de sulfate. Pour se faire, une première corrélation est établie entre le groupe moléculaire et le groupe de site correspondant, suivi d'une deuxième corrélation établie cette fois ci entre le groupe de site et le groupe facteur. Ces diagrammes de corrélation permettent d'aboutir aux dénombrements des modes de vibration internes et externes des entités  $(\text{SO}_4)^{2-}$ ,  $(C_8N_4H_6)$  et  $(\text{H}_2\text{O})$  dans le cristal. Les translations des cations  $M^{2+}$

sont considérées comme rigides et correspondent aux translations x, y et z des atomes dans le site.

### Modes internes de vibration

On construit le diagramme de corrélation des modes normaux de vibration internes à l'aide des tables de caractère et à partir de la symétrie des entités dans le cristal.

**Tableau VI.23.** Diagramme de corrélation des modes internes des entités constituantes du cristal.

Groupement	G.M.	G.S.	G.F.
(SO <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup>	T <sub>d</sub> A <sub>1</sub> E 2T <sub>2</sub>	C <sub>1</sub>  9A	C <sub>2h</sub> 9A <sub>g</sub> 9B <sub>g</sub> 9A <sub>u</sub> 9B <sub>u</sub>
C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> N <sub>4</sub>	D <sub>2h</sub> 9A <sub>g</sub> 5 B <sub>1g</sub> 8B <sub>2g</sub> 2B <sub>3g</sub> 3A <sub>u</sub> 8 B <sub>1u</sub> 5B <sub>2u</sub> 8B <sub>3u</sub>	C <sub>i</sub>  24A <sub>g</sub>  24A <sub>u</sub>	C <sub>2h</sub> 24A <sub>g</sub>  24B <sub>g</sub> 24A <sub>u</sub>  24B <sub>u</sub>
H <sub>2</sub> O	C <sub>2v</sub> 2A <sub>1</sub> B <sub>1</sub>	C <sub>1</sub>  3A	C <sub>2h</sub> 3A <sub>g</sub> 3B <sub>g</sub> 3A <sub>u</sub> 3B <sub>u</sub>

Les modes de vibration internes des groupements (SO<sub>4</sub>)<sup>2-</sup>, C<sub>8</sub>N<sub>4</sub>H<sub>6</sub> et H<sub>2</sub>O se répartissent sur la base des représentations irréductibles du groupe facteur C<sub>2h</sub> :

$$\Gamma_{m.i}(\text{SO}_4)^{2-} = 9A_g + 9B_g + 9A_u + 9B_u$$

$$\Gamma_{m.i}(\text{C}_8\text{N}_4\text{H}_6) = 24A_g + 24B_g + 24A_u$$

$$\Gamma_{m.i}(\text{H}_2\text{O}) = 3A_g + 3B_g + 3A_u + 3B_u$$

Etant donné qu'il existe 5 sites pour les molécules d'eau, on doit multiplier le résultat obtenu du dénombrement de la molécule H<sub>2</sub>O par 5 pour faire le bilan. Les modes de vibration des différents groupements sont :

$$\Gamma_{m.i}(\text{cristal}) = 48A_g + 48B_g + 48A_u + 48B_u$$

Les modes de vibration du groupement sulfate de type A<sub>1</sub> et E, étant inactifs en IR dans le cas du groupement isolé, deviennent actifs pour un groupement soumis au champ cristallin. Le mode de vibration A<sub>1</sub> conduit à 4 modes internes A<sub>g</sub>, B<sub>g</sub>, A<sub>u</sub> et B<sub>u</sub> dont seulement 2 sont actifs

en IR (Au et Bu). La vibration bidimensionnelle E conduit à 8 modes internes 2Ag, 2Bg, 2Au et 2Bu avec 4 modes actifs en IR (2Au et 2Bu). Chaque mode T<sub>2</sub> actif en IR dans le cas d'un groupement isolé s'éclate en trois modes actifs en IR pour un groupement intégré. Les vibrations T<sub>2</sub> donnent 24 modes internes 6Ag, 6Bg, 6Au et 6Bu dont 12 modes actifs en absorption IR (6Au et 6Bu).

L'analyse du diagramme de corrélation du groupement isolé C<sub>8</sub>N<sub>4</sub>H<sub>6</sub> présente un éclatement du mode Ag en deux modes (Ag et Bg) alors que celui correspondant au mode Bu se transforme en Au + Bu.

L'évolution des modes de vibration de la molécule d'eau conduit à 8 modes internes 2Ag, 2Bg, 2Au et 2Bu, qui correspondent à l'éclatement du mode simple A<sub>1</sub> considéré comme actif en IR. Le mode simple B<sub>1</sub>, actif en IR, présente 4 modes internes dont seulement 2 sont actifs en IR (Au et Bu). L'existence des liaisons hydrogène engendre une modification de la nature des constantes de force, ce qui influence les fréquences de vibration qui seront décalées, d'où les deux bandes de vibration de valence symétrique et antisymétrique de la molécule d'eau deviennent inobservables.

### Modes de vibration externes : Rotation

Ce type de mode de vibration comprend les vibrations du (SO<sub>2</sub>)<sup>2-</sup>, C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub> et (H<sub>2</sub>O). Le résultat illustré au Tableau VI.24, présente la corrélation établie entre le G.M. G.S et G.F. des modes externes de rotation dérivant de la méthode du site.

**Tableau VI.24.** Diagramme de corrélation du mode externe de rotation.

Groupement	G.M.	G.S.	G.F.
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	T <sub>d</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>2h</sub>
	T <sub>1</sub>	3A	3A <sub>g</sub> 3B <sub>g</sub> 3A <sub>u</sub> 3B <sub>u</sub>
C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> N <sub>4</sub>	D <sub>2h</sub>	C <sub>i</sub>	C <sub>2h</sub>
	B <sub>1g</sub>	3A <sub>g</sub>	3A <sub>g</sub>
	B <sub>2g</sub>		3B <sub>g</sub>
	B <sub>3g</sub>		
H <sub>2</sub> O	C <sub>2v</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>2h</sub>
	A <sub>2</sub>	3A	3A <sub>g</sub>
	B <sub>1</sub>		3B <sub>g</sub>
	B <sub>2</sub>		3A <sub>u</sub> 3B <sub>u</sub>

La répartition des modes externes de rotation se rassemble à un total de 78 modes s'écrivant comme suit :  $\Gamma_{\text{Rot(cristal)}} = 21A_g + 21B_g + 18A_u + 18B_u$

**Modes de vibration externes : Translation**

La structure cristalline comporte un seul type de métal ( $M^{2+}$ ) considéré comme étant rigide, d'où seulement trois modes de translation (x,y,z) existent dans le site. Le diagramme de corrélation, présenté au Tableau VI.25, résume les modes de translations des entités constituantes du cristal.

**Tableau VI.25.** Diagramme de corrélation mode externe (Translation).

Groupe ment	G.M.	G.S.	G.F.
$SO_4^{2-}$	$T_d$	$C_1$	$C_{2h}$
	$T_2$	$3A$	$3A_g$ $3B_g$ $3A_u$ $3B_u$
$C_8H_6N_4$	$D_{2h}$	$C_i$	$C_{2h}$
	$B_{1u}$	$3A_u$	$3A_u$ $3B_u$
	$B_{2u}$		
	$B_{3u}$		
$H_2O$	$C_{2v}$	$C_1$	$C_{2h}$
	$A_1$	$3A$	$3A_g$ $3B_g$ $3A_u$ $3B_u$
	$B_1$		
	$B_2$		
$M^{2+}$ (M: Ni, Zn)		$C_1$	$C_{2h}$
		$3A$	$3A_g$ $3B_g$ $3A_u$ $3B_u$

Le dénombrement des modes externes de translation donne :

$$\Gamma_{\text{Trans cristal}} = 21A_g + 21B_g + 24A_u + 24B_u$$

On retranche les trois modes acoustiques  $\Gamma_{\text{acoustique}} = 1A_u + 2B_u$ , la répartition des modes externes de translation devient :

$$\Gamma_{\text{Tran}}(\text{cristal}) = 21A_g + 21B_g + 23A_u + 22B_u$$

La répartition des modes de représentation irréductible du groupe ponctuel  $C_{2h}$  se fait par combinaison des différents modes internes et externes obtenus lors du dénombrement. La représentation totale des modes de vibration dans le composé hybride se répartie en quatre modes de représentation irréductible.

$$\Gamma_{\text{Vib}}(\text{cristal}) = 90A_g + 90B_g + 90A_u + 90B_u$$

Ceci se traduit par un total de 360 modes optiques actifs, divisés en 165 modes de vibrations externes (87 translations et 78 rotations) et 192 modes internes. Le Tableau ci-dessous résume l'ensemble des résultats obtenus lors du dénombrement vibrationnel du sulfate hybride. A partir

de la table des caractères, on en déduit que les modes normaux  $A_g$  et  $B_g$  sont actifs en spectroscopie de diffusion Raman tandis que les modes  $A_u$  et  $B_u$  sont actifs en infrarouge. Ce résultat confirme le principe d'exclusion Raman-infrarouge lié à l'existence d'un centre de symétrie dans le groupe  $C_{2h}$ .

**Tableau VI.26.** L'ensemble des résultats obtenus lors du dénombrement des modes de vibration de la phase  $(C_8N_4H_6)[M_2(H_2O)_8](SO_4)_2.H_2O$ .

	Modes actifs	Modes internes	Modes de translation	Modes de rotation	Modes acoustique	Activité
$A_g$	90	48	21	21	0	Raman
$B_g$	90	48	21	21	0	Raman
$A_u$	90	48	23	18	1	I.R
$B_u$	90	48	22	18	2	I.R
Somme	360	192	$\frac{87}{165}$	$\frac{78}{165}$	3	

## VIII.2. Interprétation du spectre d'absorption infrarouge

Etant donné que les spectres d'absorption obtenus pour les deux phases isostructurales est le même, on dépeint dans la Figure VI.18 celui de de la phase hybride  $(C_8N_4H_6)[Ni_2(H_2O)_8](SO_4)_2.H_2O$  dans le domaine spectral  $400-4000\text{ cm}^{-1}$ . L'interprétation des différentes fréquences se fait sur la base des travaux déjà reportés dans la littérature sur les matériaux hybrides à base de sulfate.

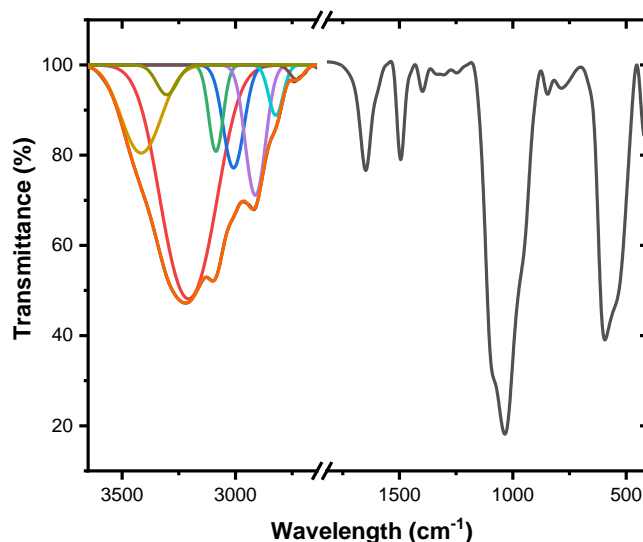
### VIII.2.1. Modes de vibration internes du groupement sulfate $(SO_4)^{2-}$

L'attribution des bandes caractéristiques du groupement de sulfate est réalisée à la lumière des travaux rapportés sur ce type de phases hybrides [24, 26, 47, 58]. On sait que ce groupement a quatre modes de fréquence ( $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  et  $\nu_4$ ) qui correspondent aux mouvements de valence et de déformations symétrique et asymétrique.

La bande intense située à  $1100\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration de valence asymétrique ( $\nu_3$ ), tandis que celle coïncidant aux environs de  $998\text{ cm}^{-1}$  correspond au mode d'élongation symétrique ( $\nu_1$ ). La présence de ces deux bandes dans le spectre d'absorption renseigne sur le degré de distorsion des tétraèdres et confirme aussi l'état de coordination des ions sulfates au sein de la structure cristalline. Les bandes absorbantes dans le domaine de fréquence de  $590$  et  $480\text{ cm}^{-1}$  sont respectivement associées aux modes de déformation symétrique ( $\nu_2$ ) et asymétrique ( $\nu_4$ ) [47, 48].

### VIII.2.2. Modes de vibration internes des molécules d'eau (H<sub>2</sub>O)

L'analyse vibrationnelle montre que les molécules d'eau contiennent trois modes normaux de vibration interne non dégénérés ( $2A_1+B_1$ ). Ces vibrations sont relatives au mouvement d'élongation des deux liaisons O–H symétrique, à la vibration d'élongation antisymétrique, et à la vibration de déformation angulaire (H–O–H). Dans les deux phases isostructurales, les molécules (H<sub>2</sub>O) établissent des réseaux étendus de liaisons hydrogène avec les groupements des sulfates voisins, ce qui conduit respectivement à un déplacement des bandes de valence et de déformation dans les basses et hautes fréquences. Le massif large observé vers 3300 cm<sup>-1</sup> appartient aux vibrations de valence de la molécule d'eau, tandis que la fréquence centrée à 1640 cm<sup>-1</sup> correspond à son mode de déformation.



*Figure VI.18. Spectre infrarouge du composé  $(C_8N_4H_6)[Ni_2(H_2O)_8](SO_4)_2.H_2O$ .*

### IV.2.3. Modes de vibration internes de la bipyrimidine

La 2,2'-bipyrimidine est une molécule hétérocyclique caractérisée par sa chélation des métaux de transition, ce qui conduit à la formation de complexes mono et polynucléaires. La délocalisation des électrons  $\pi$  et l'assemblage polynucléaire formé, étendent le champ d'application de ses composés dans les réactions de transfert d'électrons entre les centres métalliques et dans les interactions assurées par les échanges magnétiques qui s'établissent dans les systèmes polynucléaires [70-72]. Le massif large observé aux environs de 3000~3100 cm<sup>-1</sup> correspond au mode de valence des liaisons  $\nu_{(C-H)}$  du cycle aromatique, tandis que les bandes d'absorption situées dans la région 720-830 cm<sup>-1</sup> présentent le mode de déformation  $\delta_{(C-H)}$  hors plan [73]. Les fréquences d'absorption qui pointent entre 1560~1580 cm<sup>-1</sup> avec une faible

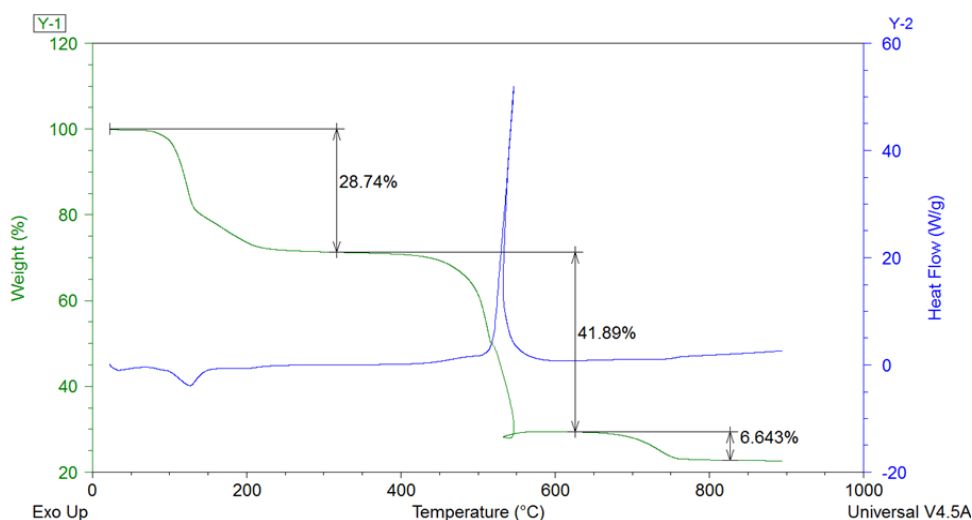
intensité, sont associées aux vibrations de valence des liaisons  $\nu_{(C-C)}$ . La présence de ce mode de vibration indique et confirme que la molécule organique joue le rôle d'un ligand chélatant au sein de la structure cristalline. Les modes de déformation planes du cycle pyrimidyl correspondent aux fréquences qui apparaissent dans la zone  $900\sim 1200\text{ cm}^{-1}$  [72-74].

### IX. Etude du comportement thermique

L'analyse du comportement thermique des structures hybrides à base de sulfate nous a permis d'étudier les différentes transformations cristallines plausibles et comprendre aussi l'éventuel transfert de matière mis en jeu lors du traitement thermique qui entraîne soit des pertes ou des gains de masses au niveau de la structure cristalline dus aux réactions chimiques. La complexation de la matrice inorganique, à base du groupement de sulfate, par la molécule de 2,2'-bipyrimidine contribue à la stabilité thermique de la phase cristalline. Les mesures thermogravimétrique (ATG) et thermique différentielle (ATD) ont été simultanément réalisées dans une gamme de température allant de l'ambiante jusqu'à  $900^{\circ}\text{C}$  avec une vitesse de chauffage de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  sous air.

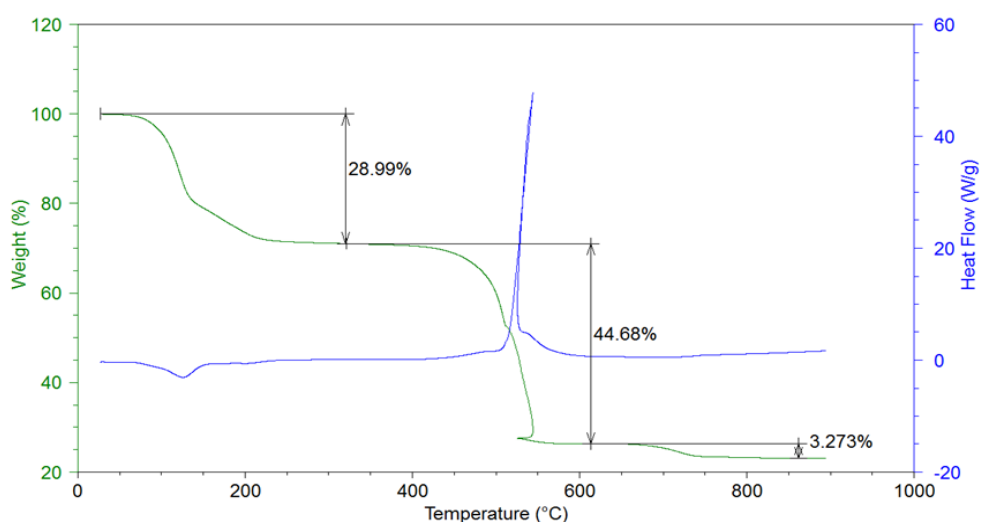
Les deux phases isostructurales, présentent le même comportement thermique. On dépeint dans la Figure VI.16, l'analyse thermique de la phase  $(\text{C}_8\text{N}_4\text{H}_6)[\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{O})_8](\text{SO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ , révélant 3 pertes de masse avec un total de 77,27% de  $100^{\circ}\text{C}$  jusqu'à  $900^{\circ}\text{C}$ . Le 1<sup>er</sup> signal de perte de masse pointe dans l'intervalle  $100\text{-}250^{\circ}\text{C}$ , avec un poids expérimental mesurant 28,74%, et correspond respectivement au départ des molécules d'eau et au début de dégradation de la molécule organique de bipyrimidine (valeur calculée 28%). Ce phénomène s'accompagne d'un faible flux endothermique vers  $120^{\circ}\text{C}$ . Le 2<sup>ème</sup> stage de perte de masse, compris entre  $400\text{-}620^{\circ}\text{C}$ , correspond à un total expérimental de 41,89% qui est dû à la dégradation totale de la matrice organique et au départ d'une molécule de sulfate (valeur calculée 40,5%). Cette variation s'accompagne d'un effet exothermique avec une forte composante, manifestée aux environs de  $580^{\circ}\text{C}$ . Le dernier palier de perte de masse observé aux plateaux entre  $630\text{-}820^{\circ}\text{C}$  correspond à la formation de l'oxyde de nickel. La perte expérimentale évaluée de 6,64% est comparable à celle calculée 7%.

La somme des pertes de masse calculées concorde avec celle observées. Ces pertes de masses correspondent respectivement à la déshydratation de la structure hybride et à la dégradation de la matrice organique, ce qui engendre la formation de l'oxyde de Nickel (NiO).



**Figure VI.19.** Analyse thermique de la phase  $(C_8N_4H_6)[Ni_2(H_2O)_8](SO_4)_2.H_2O$  avec les courbes ATG (signal vert) et ATD (signal bleu).

La Figure VI.20, illustre le 2<sup>ème</sup> thermogramme du composé  $(C_8N_4H_6)[Zn_2(H_2O)_8](SO_4)_2.H_2O$ . La 1<sup>ère</sup> perte de masse, correspond à la déshydratation du système hybride et au début de dégradation de l'entité organique. Ce changement se produit entre 80-220°C avec un total expérimental de 28,9% (valeur théorique 28,5%). Le 2<sup>ème</sup> palier de perte de masse, situé entre 360°C et 500°C (valeur expérimental 44,6%), s'associe simultanément à la décomposition totale de la bipyrimidine et la libération d'une molécule de dioxyde de soufre (pourcentage calculé 44%). Ce phénomène s'accompagne d'un flux exothermique à signal fort vers 550°C. Le dernier niveau d'analyse thermique, observé à 720°C avec une valeur expérimentale de 3,2%, traduit la formation de l'oxyde de zinc (ZnO).



**Figure VI.20.** Analyse thermique de la phase  $(C_8N_4H_6)[Zn_2(H_2O)_8](SO_4)_2.H_2O$  avec les courbes ATG (signal vert) et ATD (signal bleu).



Le Tableau suivant rassemble l'ensemble des pertes de masse des phases isostructurales.

**Tableau VI. 27.** L'ensemble des pertes de masse des sulfates hybrides.

Domaine de température (°C)	Pic ATG	Pic ATD	Perte de masse observée (%)	Perte de masse calculée (%)
<b>(C<sub>8</sub>N<sub>4</sub>H<sub>6</sub>)[Ni<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>](SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O</b>				
100-250	100	120	28,74	28
400-620	580	580	41,89	40,5
630-820	630	820	6,64	7
<b>(C<sub>8</sub>N<sub>4</sub>H<sub>6</sub>)[Zn<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>](SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O</b>				
80-220	100	100	28,99	28,5
360-550	550	550	44,68	44
680-720	780		3,27	3

## X. Conclusion

Dans ce chapitre, on a présenté la synthèse et la caractérisation de quatre sulfates hybrides élaborés par voie humide à température ambiante à partir d'un mélange direct des réactifs. La caractérisation par diffraction des rayons X montre que ces phases sont isostructurales et cristallisent toutes dans le système monoclinique. La structure cristalline du premier système [(C<sub>6</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>)M(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sub>0.5</sub>SO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O avec (M = Co, Ni), est composée d'un amas atomique des unités anioniques et cationiques qui se maintiennent stables via la génération de ponts hydrogène de type N–H···O et O–H···O, ce qui engendre la formation d'une couche supramoléculaire. Le dénombrement des modes normaux de vibration par la méthode de site a conduit à un total de 177 modes actifs. L'étude de ces modes par spectroscopie IR confirme la présence des bandes caractéristiques des différents composants du système (I). Le comportement thermique des deux phases hybrides se traduit par le départ des molécules d'eau et à la décomposition de l'entité organique (DACH). La phase hybride à base de Co se dégrade en trois étapes, tandis que celle du Ni subit cinq paliers de pertes de masse. L'évaluation de la capacité antioxydante des deux composés par les tests de DPPH, FRAP et PM, montre que le matériau relatif au Co présente un effet significatif par rapport à celui du Nickel. La 2<sup>ème</sup> étude structurale du système binucléaire (C<sub>8</sub>N<sub>4</sub>H<sub>6</sub>)[M<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>](SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O (M = Zn, Ni), montre que la connexion des entités anioniques et cationiques s'établit par un réseau complexe de liaisons hydrogène de type C–H···O et O–H···O. Leur arrangement atomique peut être décrit sous forme de chaînes en zigzag des unités M<sub>2</sub>[(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>(C<sub>8</sub>N<sub>4</sub>H<sub>6</sub>)]<sup>2-</sup> et du groupement de sulfate qui réside dans l'espace inter chaîne et compense par la suite la charge de l'édifice cristallin. La présence des molécules d'eau non coordonnées contribue à la cohésion et la stabilité des deux phases de sulfate. L'étude théorique des modes normaux a été effectuée pour les deux

structures, suivie d'une analyse vibrationnelle par spectroscopie infrarouge qui révèle les bandes d'absorption caractérisant les groupements  $(\text{SO}_4)^{2-}$ , les cations  $(\text{C}_6\text{N}_2\text{H}_{16})^{2+}$  et les molécules d'eau. Les deux composés hybrides présentent le même comportement thermique qui correspond principalement à la déshydratation de la structure et la dégradation de la molécule hétérocyclique.

### Références bibliographiques

- [1] (a) Sanchez, C., Soller-Illia, GDA., Ribot, F., Lalot, T., Mayer, CR., Cabuil, V., *Chemistry of Materials*, **2001**, 13, 3061. (b) Corriu, RJP., Leclercq, D., *Angewandte Chemie International Edition in English*, **1996**, 35, 1420. (c) Lebeau, B., Sanchez, C., *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, **1999**, 4, 11. (d) Moller, K. Bein, T., *Chemistry of Materials*. **1998**, 10, 2950.
- [2] Ogunsipe, A., Nyokong, T., *Journal of Molecular Structure*, **2004**, 689, 89.
- [3] Schiff, H., *Anna.l Chem.*, **1864**, 131, 118.
- [4] Cozzi, P.G., *Chemical Society Reviews*, **2004**, 33, 410.
- [5] Tang, C.W., Vansluke, S.A. *Applied Physics Letters*, **1987**, 51, 913.
- [6] Yu, T., Su, W., Li, W., Hong, Z., Hua, R., Li, B., *Thin Solid films*, **2007**, 515, 4080.
- [7] Wei, XQ., Lu, ZY., Zou, P., Xie, MG., *Chinese Chemical Letters*, **2003**, 14, 263.
- [8] Xie, J., Qiao, J., Wang, L., Xie, J., Qiu, Y., *Inorganica Chimica Acta.*, **2005**, 358, 4451.
- [9] Fleck, M., ohat, L., Tillmanns, E., *Solid State Sciences.*, **2004**, 6, 469.
- [10] Bataille, T., *Acta Crystallographica Section C : Crystal Structure Communications*, **2003**, 59, 459.
- [11] Rekik, W., Naili, H., Mhiri, T., Bataille, T., *Acta Crystallographica Section E : Structure Reports Online.*, **2005**, 61,629.
- [12] (a) Bencini, A., Bianchi, A., Dapporto, P., Garcia-Espanã, E., Micheloni, M., Ramirez, JA., Paoletti, P., Paoli, P., *Inorganic Chemistry*, **1992**, 31, 1902. (b) Boudon, S., De Cian, A., Fisher, J., Hosseini, MW., Lehn, JM., Wipff, G., *Journal of Coordination Chemistry*, **1991**, 23, 113.
- [13] *CrysAlisPro Software System*, version 1.171.38.41, Rigaku Corporation, Oxford, **2015**.
- [14] Dolomanov, OV, Bourhis, LJ., Gildea, RJ., Howard, JAK., Puschmann, H., *Journal of Applied Crystallography*, **2009**, 42, 339-341.
- [15] Bourhis, LJ., Dolomanov, OV., Gildea, RJ., Howard, JAK., Puschmann, H., *Acta Crystallographica*, **2015**, 71, 59-75.
- [16] Rujjwatra A., Kepert CJ., Claridge JB., Rosseinsky MJ., Kumagai H., Kurmoo, M., *Journal of the American Chemical Society*, **2001**, 123, 10584.
- [17] Hajlaoui, F., Naili, H., Yahyaoui, S., Norquist, A., Mhiri, T., Bataille, T., *Journal of Organometallic Chemistry*, **2012**, 700, 110.
- [18] Kammoun, O., Naili, H., Rekik, W., Bataille, T., *Inorganica Chimica Acta*, **2015**, 434, 209-214.

- [19] Behera, JN., Gopalkrishnan, KV., Rao, CNR., *Inorganic Chemistry*, **2004**, 43, 2636-2642.
- [20] Kammoun, O., Bataille, T., Lucas, A., Dorcet, V., Marlart, I., Rekik, W., Tahiri, H., Mhiri, T., *Inorganic Chemistry*, **2014**, 53, 2619-2627.
- [21] Bednarchuk, TJ., Kinzhybalov, V., Pietraszko, A., *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*, **2016**, 72, 432-441.
- [22] Rekik, W., Naili, H., Mhiri, T., Bataille, T., *Materials Research Bulletin*, **2008**, 43, 2709-2718.
- [23] Shannon, RD., *Acta Crystallographica*. **1976**, A32,751.
- [24] Brown, ID., Altermatt, D., *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, **1985**, 41, 244-247.
- [25] Hajlaoui, F., Yahyaoui, S., Naili, H., Mhiri, T., Bataille, T. *Polyhedron*, **2009**, 28, 2113-2118.
- [26] Yahyaoui, S., Rekik, W., Naili, H., Mhiri, T., Bataille, T., *Journal of Solid-State Chemistry*, **2007**, 180, 3560-3570.
- [27] Guerfel, T., Jouini, A., *Journal of Chemical Crystallography*, **2005**, 35, 513-521.
- [28] Kammoun, O., Rekik, W., Bataille, T., Mahmudov, K. T., Kopylovich, MN., Naili, H., *Journal of Organometallic Chemistry*, **2013**, 741, 136-140.
- [29] Rached, AB., Guionneau, P., Lebraud, E., Mhiri, T., Elaoud, Z., *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **2017**, 100, 25-32.
- [30] Li, X., Yang, Q., Pearson, P., Yu, B., Puxty, G., Xiao, D. *Fuel*, **2018**, 226, 479-489.
- [31] Beckman EJ, Edgewood P., *US Patent*, **1997**, 5631327.
- [32] Leclaire J, Canard G, Fotiadu F, Poisson G., *US Patent*, **2016**.
- [33] Puxty, G., Rowland, R., Allport, A., Yang, Q., Bown, M., Burns, R., *Environmental Science & Technology*, **2009**, 43, 6427-6433.
- [34] Wang, Y., Yu, J., Li, Y., Du, Y., Xu, R., Ye, L., *Journal of Solid-State Chemistry*, **2003**, 170, 303-307.
- [35] Xing, Y., Li, G., Meng, H., Shi, Z., Liu, Y., Wei, X., Yang, Y., Pang., *Inorganic Chemistry Communications*, **2004**, 7, 475-477.
- [36] Fernández-Armas, S., Mesa, JL., Pizarro, JL., Chung, UC., Arriortua, MI., Rojo, T., *Journal of Solid State Chemistry*, **2005**, 178, 3554-3562.
- [37] Chang, WK., Chiang, RK., Wang, SL. *Journal of Solid-State Chemistry*, **2007**, 180, 1713-1719.
- [38] Berrocal, T., Mesa, JL., Pizarro, JL., Bazán, B., Iglesias, M., Vilas, JL., Rojo, T., Arriortua, MI., *Dalton Transactions*, **2010**, 39, 834-846.

- [39] Brown, ID., *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography*, **1976**, 32, 24-31.
- [40] Blessing, RH., *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, **1986**, 42, 613-621.
- [41] Hapanowicz, RP., Condrate, RA., *Journal of Solid-State Chemistry*, **1996**, 123, 183.
- [42] Jayasree, RS., Nayar, VU., Jordanovska, V., *Journal of Solid-State Chemistry*, **1996**, 127, 51.
- [43] Mahadevan Pillai, VP., Nayar, VU., *Journal of Solid-State Chemistry*, **1996**, 127, 72.
- [44] Haile, SM., Calkins, PM., Boysen, D., *Journal of Solid-State Chemistry*, **1998**, 139, 373.
- [45] Herzberg, G., *Molecular spectra and molecular structure: Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules*, Prentice-Hall, **1939**.
- [46] Nakamoto, K., *Infrared & Raman spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley Interscience, **1984**.
- [47] Herzberg, G. Citation Classic - Molecular-Spectra and Molecular-Structure .2. Infrared and Raman-Spectra of Polyatomic-Molecules. *Current Contents - Engineering, Technology and Applied Sciences*, **1988**, 16.
- [48] Huber, K. P., Herzberg, G., *In Molecular Spectra and Molecular Structure*, Springer, Boston, **1979**.
- [49] Peak, D., Ford, R. G. & Sparks, D. L. *Journal of Colloid and Interface Science*, **1999**, 289-299.
- [50] Guerfel, T., Jouini, A. *Journal Société Chimique de Tunisie*, **2000**, 4, 887-899.
- [51] Guerfel, T., Jouini, A. *Journal Société Chimique de Tunisie*, **2000**, 4, 723-734.
- [52] Petrusevski V., Soptrajanov B., *Journal of Molecular Structure*, **1988**, 175, 349-354.
- [53] Popovici, C., Saykova, I., Tylkowski, B., *Revue de Génie Industriel*, **2009**, 4, 27.
- [54] Agilent, CrysAlis PRO. Agilent Technologies, Yarnton, England, **2010**.
- [55] (a) Altomar, A., Burla, MC., Camalli M., Cascarano GL., Giacovazzo C., Guagliardi A., Moliterni AGG, Polidori G, pagna R., *Journal of Applied Crystallography*, **1999**, 32, 115-119.  
(b) Palatinus L, Chapuis G., *Journal of Applied Crystallography*, 2007, 40, 786-790.
- [56] Petříček, V., Dušek, Palatinus, M., *Zeitschrift für Kristallographie*, **2014**, 229, 345-352.
- [57] Brandenburg K., Putz H., DIAMOND Version 3. Crystal Impact GbR, Postfach 1251, D 53002 Bonn, **2005**, Germany.
- [58] Castro, I., Sletten, J., Glærum, LK., Cano, J., Lloret, F., Faus, J., Julve, M., *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, **1995**, 19, 3207-3213.
- [59] Julve, M., De Munno, G., Bruno, G., Verdaguer, M. *Inorganic Chemistry*, **1988**, 27, 3160-3165.

- [60] Castro, I., Sletten, J., Glærum, LK., Lloret, F., Faus, J., Julve, M., *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, **1994**, 19, 2777-2782.
- [61] De Munno, G., Bruno, G., *Acta Crystallographica Section C : Crystal Structure Communications*, **1984**, 40, 2030-2032.
- [62] Martín, S., Barandika, MG., Cortés, R., Ruiz de Larramendi, JI., Urriaga, MK., Lezama, L., Rojo, T., *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2001**, 2001, 2107-2112.
- [63] Triki, S., Thétiot, F., Galán-Mascarós, J. R., Pala, J. S., Dunbar, KR., *New Journal of Chemistry*, **2001**, 25, 954-958.
- [64] Andrés, E., De Munno, G., Julve, M., Real, J. A., Lloret, F., *Journal of Chemical Society, Dalton Transaction*, **1993**, 2169-2174.
- [65] De Munno, G., Bruno, G., Julve, M., Romeo, M. *Acta Crystallographica*, **1990**, 46, 1828-1830.
- [66] De Munno, G., Julve, M., Lloret, F., Derory, A., *Journal of Chemical. Society, Dalton Transaction*, **1993**, 1179-1184.
- [67] De Munno, G., Julve, M., Lloret, F., Faus, J., Verdaguer, M. Caneschi, A. *Angewandte Chemie International Edition in English*, **1993**, 32, 1046-1048.
- [68] Morgan, LW., Pennington, WT., Petersen, JD., Ruminski, RR., Bennett, DW., Rommel, JS., *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, **1992**, 48,163-165.
- [69] Cotton F.A., Wilkinson G. *Advanced Inorganic Chemistry, a Comprehensive*, **1972**,723.
- [70] Kaim, W., Kohlmann, S., *Inorganic Chemistry*, **1987**, 26, 68-77.
- [71] Tuerstein, A., Feit, B.A., Navon, G., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1974**, 36, 1055.
- [72] Kaes, C., Katz, A., & Hosseini, M. W., *Chemical Reviews*, **2000**, 100, 3553-3590.
- [73] Breda, S., Reva, ID., Lapinski, L., Nowak, MJ., Fausto, R., *Journal of Molecular Structure*, **2006**, 786, 193.
- [74] De Munno, G., Poerio, T., Julve, M., Lloret, F., Viau, G., Caneschi, A., *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, **1997**, 4, 601-606.

## **Conclusions et perspectives**

Les travaux présentés dans ce manuscrit de thèse avaient pour objectifs l'élaboration et la caractérisation de nouveaux matériaux poreux mixtes et hybrides. Nous avons réussi la synthèse, par voie humide et hydrothermale, de six nouveaux systèmes dont deux sont qualifiés de composés mixtes à base de phosphate-diphosphate et de métaux de transition et quatre sont qualifiés de composés hybrides inorganiques-organiques préparés à partir des matrices de phosphite ou de sulfate, de métaux de transition et des molécules organiques. Les structures cristallines des phases préparées ont été déterminées par diffraction des rayons X sur monocristal. La caractérisation vibrationnelle et thermique de ces matériaux a été réalisée par spectroscopie IR et analyse thermogravimétrique-différentielle. L'étude structurale a été complétée par un dénombrement des modes normaux de vibration dans le cristal afin de prévoir le nombre de bandes d'absorption susceptibles d'apparaître dans le spectre infrarouge. Dans le cas des phases de sulfate et de phosphite, une étude de l'activité antioxydante et antimicrobienne a été aussi réalisée. Pour le système de phosphate mixte et hybride, l'étude de l'activité catalytique montre que ce composé présente un pouvoir catalytique prometteur pour l'oxydation et la dégradation du bleu de méthylène.

L'étude cristallographique du phosphite hybride  $(C_4N_2H_{14})[Co(H_2PO_3)_4] \cdot 2H_2O$  a montré que le réseau cristallin est construit par la stricte alternance des polyèdres  $CoO_6$  et  $H_2PO_3$ , qui partagent leurs sommets via des atomes d'oxygène pour former des chaînes linéaires infinies, exhibant chacune des cavités à quatre cycles. L'empilement parallèle de ces chaînes  $[Co(H_2PO_3)_4]^{2-}$  génère une séquence inorganique de type AA, au milieu de laquelle réside l'entité organique de la molécule protonée de putrescine  $[C_4N_2H_{14}]^{2+}$  par le biais des ponts hydrogène de type  $N-H \cdots O$  et  $O-H \cdots O$ . La cohésion des entités inorganique et organique conduit à la formation d'une structure poreuse et tridimensionnelle. Le dénombrement des modes normaux de vibration a été réalisé par la méthode de site. L'analyse des spectres d'absorption infrarouge montre que la phase hybride présente les bandes caractéristiques des groupements phosphites  $HPO_3$ , de l'agent de structuration organique et des molécules d'eau. L'étude vibrationnelle révèle que l'existence d'un réseau de liaisons hydrogène entraîne le glissement et l'élargissement des bandes fondamentales de la molécule d'eau. Le comportement thermique du système hybride indique un total de trois pertes de masse résultant de la déshydratation de la phase hydratée, la décomposition de la charpente organique et la formation d'un phosphate anhydre. Les résultats des tests de l'activité antioxydante montrent que le matériau présente un effet antiradicalaire inférieur à celui de l'antioxydant de référence (BHT), toutefois il révèle respectivement une activité moyenne à remarquable pour les tests de FRAP



et PM. Les tests antimicrobiens indiquent que le phosphite hybride, a une activité antifongique importante contre *Candida albicans*, avec une CMI de  $500 \mu\text{g.mL}^{-1}$ , et s'avère être inactif contre les souches *Escherichia coli*, *Staphylococcus epidermidis* et *Saccharomyces cerevisiae*.

L'étude cristallographique de deux nouveaux phosphates mixtes et hybrides a été réalisée. Le premier composé, est un complexe de coordination,  $[(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{Co}(\text{PO}_3(\text{OH}))_2]$ , constitué de la jonction alternative des octaèdres  $[\text{CoN}_2\text{O}_4]$  et des tétraèdres  $[\text{PO}_3(\text{OH})]$ , qui partagent leurs sommets d'atomes d'oxygène, pour générer une chaîne linéaire infinie le long de l'axe c et dont l'annexion de ses dimères engendre la formation d'un polymère de coordination d'ordre 2 avec une connectivité simple. L'empilement parallèle de chaque chaîne polymérique conduit à une topologie tridimensionnelle liée et stabilisée via des liaisons d'hydrogène de type  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$  et  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ . L'étude structurale a été complétée par une analyse de la surface de Hirshfeld qui montre la contribution des différentes interactions intermoléculaires à la formation des modes d'empilement à l'état solide. Les principales contributions, représentant 86%, correspondent respectivement aux interactions  $\text{O}\cdots\text{H}$ ,  $\text{H}\cdots\text{H}$  et  $\text{P}\cdots\text{O}$ . Le spectre d'absorption IR confirme la présence des entités moléculaires caractérisant le groupement phosphate et du ligand hydrazine monodenté, tandis que l'analyse thermique montre que le système mixte maintient sa stabilité jusqu'à  $200^\circ\text{C}$ , puis commence à se décomposer pour former un métaphosphate de cobalt.

L'étude structurale du deuxième composé,  $\text{Li}(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{11})_2[(\text{PO}_4)_4(\text{VO})_3]$ , montre que la phase hybride est construite à partir de couches résultantes de la jonction des entités inorganiques, qui mettent en commun les atomes d'oxygène via leurs sommets, ce qui engendre la formation d'une géométrie bidimensionnelle du composé hybride. L'agent de structuration protoné réside dans l'espace intercouches via la génération d'un réseau de liaisons hydrogène. Les ions  $\text{Li}^+$  assurent l'électroneutralité du système hybride. L'étude vibrationnelle confirme la présence des entités spécifiques du système de vanado-phosphate, tandis que l'analyse thermogravimétrique révèle les étapes de volatilisation de l'amine protonée suivie de la formation d'une classe lithiée de pyrophosphate de vanadium. L'étude de l'adsorption du bleu de méthylène a été évaluée pour les deux matériaux mixte et hybride, les résultats obtenus indiquent une efficacité catalytique prometteuse pour les deux systèmes.

L'analyse structurale du diphosphate acide  $[(\text{H}_2\text{O})_2\text{Co}_2(\text{N}_2\text{H}_5)_2(\text{HP}_2\text{O}_7)_2]$  montre que le système mixte est constitué des entités de  $[\text{Co}_2(\text{HP}_2\text{O}_7)_2]^{2-}$ , du ligand monodenté  $[(\text{N}_2\text{H}_5)_2]^{2+}$  et des molécules d'eau. Le réseau cristallin de la phase peut être décrit en termes de couches,

constituées des unités ioniques  $[\text{Co}(\text{HP}_2\text{O}_7)]^-$  et cationiques  $[(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{Co}(\text{HP}_2\text{O}_7)]^+$ , qui se maintiennent parallèle au plan (bc). La connexion entre ces entités est établie par la mise en commun des sommets des atomes d'oxygène appartenant respectivement aux octaèdres  $\text{CoO}_4(\text{OH})_2/\text{CoO}_4\text{N}_2$  et aux deux tétraèdres  $\text{HP}_2\text{O}_7$ , ce qui permet la génération d'un plan bidimensionnel de couche ouverte. La cohésion cristalline du composé est assurée par un réseau de liaisons hydrogène qui s'effectue entre les couches anioniques et cationiques. L'étude de la surface de Hirshfeld montre que l'empilement cristallin du système de pyrophosphate mixte est caractérisé par un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène. Les principales contributions sont relatives aux interactions  $\text{O}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{O}$ ,  $\text{H}\cdots\text{H}$  et  $\text{Co}\cdots\text{O}/\text{O}\cdots\text{Co}$ , et qui représentent 85% des contributions totales aux surfaces de Hirshfeld. Le spectre d'absorption IR, montre la présence des modes de vibration du ligand monodenté et les bandes de vibration symétrique et antisymétrique du pont POP qui caractérisent le groupement pyrophosphate. La phase cristalline présente une grande stabilité thermique qui se maintient au-delà de  $200^\circ\text{C}$  et induit par la suite à la formation d'un nouveau type de phosphate condensé appartenant aux cyclotétraphosphates.

La caractérisation par diffraction des rayons X montre que les quatre phases du sulfate hybride sont isostructurales deux à deux et qu'elles cristallisent toutes dans le système monoclinique. La structure cristalline du premier système  $[(\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2)\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]_{0.5}\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  avec ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$ ), consiste en un amas isolé des unités anioniques et cationiques qui se maintiennent stables par la génération des liaisons hydrogène de type  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$  et  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ . Le réseau des ponts résultant engendre la formation d'une couche hybride supramoléculaire. Le dénombrement des modes normaux décrit un total de 177 modes actifs. L'étude de ces modes de vibration par spectroscopie IR confirme la présence des bandes caractéristiques du groupement sulfate libre et des molécules organiques. Le comportement thermique des deux phases hybrides correspond au départ des molécules d'eau suivi d'une dégradation de la partie organique. La structure hybride à base de Co se dégrade en trois étapes, tandis que celle du Ni subit cinq paliers de pertes de masse. L'évaluation de la capacité antioxydante des deux phases par les tests de DPPH, FRAP et PM, montre que le matériau relatif au Co présente un effet significatif comparativement au composé du Ni. La deuxième étude structurale, a porté sur le système binucléaire  $(\text{C}_8\text{N}_4\text{H}_6)[\text{M}_2(\text{H}_2\text{O})_8](\text{SO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Zn}, \text{Ni}$ ), et montre que la jonction des entités anioniques et cationiques dans les deux systèmes isostructuraux s'établie par un réseau complexe de liaisons hydrogène de type  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$  et  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ . L'empilement cristallin des deux phases est construit à partir des chaînes en zigzag des unités  $\text{M}_2[(\text{H}_2\text{O})_8(\text{C}_8\text{N}_4\text{H}_6)]^{2-}$  et du

groupement sulfate libre qui réside dans l'espace inter chaîne et compense par suite la charge de l'édifice cristallin. La présence des molécules d'eau non coordonnées contribue à la cohésion et la stabilité des deux phases de sulfate hybride. L'étude théorique des modes normaux a été complétée par une analyse vibrationnelle par spectroscopie infrarouge révélant ainsi les bandes d'absorption caractérisant les groupements  $(\text{SO}_4)^{2-}$ , les cations  $(\text{C}_6\text{N}_2\text{H}_{16})^{2+}$  et les molécules d'eau. L'analyse thermique du composé  $(\text{C}_8\text{N}_4\text{H}_6)[\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{O})_8](\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , présente trois stages de perte de masse qui s'attribuent notamment à la déshydratation du système hydraté, à la dégradation de la molécule hétérocyclique et à la formation de l'oxyde de nickel anhydre.

Les résultats obtenus dans ce travail de thèse ouvrent les perspectives d'études suivantes :

- D'un point de vue synthèse des matériaux :
  - i) Elaborer la forme poudre de certains systèmes mixtes et hybrides déjà préparés.
  - ii) Suivi du flux thermique des poudres synthétisées afin de comprendre les phénomènes physico-chimiques régissant la synthèse des matrices à structure ouverte.
- D'un point de vue caractérisation en vue d'applications :
  - i) Compléter les résultats de l'efficacité catalytique, des matériaux testés dans la dégradation du bleu de méthylène, par l'étude de l'influence et de la cinétique des paramètres (masse d'adsorbat, pH de la solution, granulométrie...) du milieu aqueux.
  - ii) Evaluer l'activité catalytique des systèmes préparés sur d'autres types de colorants organiques.
  - iii) Etablir des tests électrochimiques de corrosion pour les phases hybrides de phosphite et de sulfate afin d'évaluer leurs pouvoir d'inhibition de la corrosion.
  - iv) Etudier la capacité de stockage énergétique des systèmes phosphatés à charpente ouverte et mesurer les performances électrochimiques du système lithié de vanado-phosphate pour évaluer son comportement d'insertion parmi les réseaux hôtes-molécules invitées.
  - v) Tester la possibilité des matrices ouvertes à transmettre des protons par analyse de leur conductivité protonique à différentes températures.

## **Annexes**

**Tableau 1 :** Coordonnées des positions atomiques et paramètres de déplacement isotropes ( $U_{iso}$ ) ou équivalents ( $U_{eq}$ ) du composé  $(C_4N_2H_{14})[Co(H_2PO_3)_4] \cdot 2H_2O$ .

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{iso}^*/U_{eq}$
Co1	0.5	0.0	0.5	0.01218 (11)
P5	-0.02030 (8)	0.22049 (6)	0.42698 (4)	0.01422 (12)
H5	-0.007 (4)	0.111 (3)	0.344 (2)	0.021 (5) *
P7	0.52560 (9)	-0.06370 (6)	0.80899 (4)	0.01853 (13)
H7	0.634 (5)	-0.223 (3)	0.790 (2)	0.033 (6) *
O2	0.2188 (2)	-0.17568 (17)	0.48203 (12)	0.0186 (3)
O3	0.4308 (2)	0.01773 (18)	0.68967 (11)	0.0221 (3)
O4	0.2349 (2)	0.22465 (16)	0.47498 (12)	0.0183 (3)
O6	-0.0899 (3)	0.4083 (2)	0.36416 (14)	0.0276 (3)
H6	-0.234 (6)	0.439 (4)	0.365 (3)	0.051 (9) *
O8	0.6876 (3)	0.0461 (2)	0.87800 (13)	0.0335 (4)
O9	0.3019 (3)	-0.1124 (2)	0.89129 (13)	0.0346 (4)
H9	0.324 (2)	-0.087 (4)	0.9627 (5)	0.0519 (6) *
O13	-0.5521 (3)	0.5209 (2)	0.35642 (15)	0.0261 (3)
H13a	-0.574 (6)	0.602 (4)	0.387 (3)	0.044 (9) *
H13b	-0.607 (5)	0.442 (4)	0.388 (2)	0.030 (7) *
N12	0.0271 (3)	0.2595 (2)	0.77025 (14)	0.0220 (3)
H12a	-0.027 (2)	0.3488 (2)	0.7196 (6)	0.0264 (4) *
H12b	0.1433 (7)	0.1909 (15)	0.7321 (7)	0.0264 (4) *
H12c	-0.0966 (17)	0.1953 (15)	0.79227 (19)	0.0264 (4) *
C10	-0.0486 (4)	0.4687 (3)	0.94033 (18)	0.0263 (4)
H10a	-0.2031 (4)	0.4179 (3)	0.95693 (18)	0.0316 (5) *
H10b	-0.0785 (4)	0.5696 (3)	0.88336 (18)	0.0316 (5) *
C11	0.1294 (4)	0.3320 (3)	0.88205 (18)	0.0264 (4)
H11a	0.1693 (4)	0.2355 (3)	0.94144 (18)	0.0316 (5) *
H11b	0.2794 (4)	0.3857 (3)	0.85960 (18)	0.0316 (5) *

**Tableau 2 :** Coordonnées des positions atomiques et paramètres de déplacement isotropes ( $U_{iso}$ ) ou équivalents ( $U_{eq}$ ) du composé  $[(N_2H_5)_2Co(HPO_4)_2]$ .

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{iso}^*/U_{eq}$
Co1	0	0	0	0.00923 (12)
P1	0.60215 (7)	-0.04778 (4)	0.26355 (5)	0.00936 (13)
O1	0.64645 (19)	-0.12978 (11)	0.43920 (16)	0.0151 (3)
O2	-0.17371 (19)	-0.07833 (10)	0.18625 (16)	0.0138 (3)
O3	0.34337 (18)	-0.08322 (10)	0.14178 (15)	0.0145 (3)
O4	0.6047 (2)	0.08400 (10)	0.32536 (16)	0.0148 (3)
N5	0.0739 (2)	0.16063 (13)	0.15688 (19)	0.0137 (4)
N6	-0.1505 (2)	0.23451 (12)	0.1462 (2)	0.0167 (4)
H1n6	-0.102117	0.307025	0.181772	0.0201*
H2n6	-0.243646	0.236625	0.035696	0.0201*

H3n6	-0.240894	0.204448	0.21469	0.0201*
H1n5	0.191 (3)	0.2007 (15)	0.121 (3)	0.0164*
H2n5	0.136 (3)	0.1466 (19)	0.2710 (6)	0.0164*
H1o1	0.547 (3)	-0.1104 (19)	0.506 (2)	0.0181*

**Tableau 3 :** Coordonnées des positions atomiques et paramètres de déplacement isotropes ( $U_{iso}$ ) ou équivalents ( $U_{eq}$ ) du composé  $Li(C_4N_2H_{11})_2[(PO_4)_4(VO)_3]$ .

	$x$	$y$	$z$	$U_{iso}^*/U_{eq}$
V001	0.65067 (4)	0.56096 (6)	0.306 (4)	0.00919 (15)
V002	0.81092 (4)	0.06187 (6)	0.315 (4)	0.00951 (14)
V003	0.82308 (4)	0.51657 (5)	0.555 (4)	0.01172 (14)
P004	0.75717 (6)	0.34774 (9)	0.715 (4)	0.0091 (2)
P005	0.74451 (6)	0.79274 (10)	0.435 (4)	0.0111 (2)
P006	0.78376 (6)	0.79242 (10)	0.685 (4)	0.0102 (2)
P007	0.72425 (6)	0.35278 (9)	0.404 (4)	0.0095 (2)
O008	0.85629 (17)	0.8778 (3)	0.731 (4)	0.0143 (7)
O009	0.71102 (16)	0.7109 (3)	0.731 (4)	0.0140 (7)
O00a	0.77784 (18)	0.3747 (3)	0.632 (4)	0.0178 (8)
O00b	0.83135 (18)	0.6856 (3)	0.630 (4)	0.0182 (7)
O00c	0.77063 (16)	0.1749 (3)	0.731 (4)	0.0137 (7)
O00d	0.77535 (16)	0.4525 (3)	0.346 (4)	0.0120 (6)
O00e	0.65608 (16)	0.3935 (3)	0.733 (4)	0.0122 (7)
O00f	0.73316 (16)	0.1811 (3)	0.387 (4)	0.0143 (7)
O00g	0.81188 (15)	0.4483 (3)	0.769 (4)	0.0118 (6)
O00h	0.75449 (19)	0.3798 (3)	0.486 (4)	0.0199 (8)
O00i	0.62311 (17)	0.4032 (3)	0.392 (4)	0.0149 (7)
O00j	0.7321 (2)	0.9209 (3)	0.637 (4)	0.0257 (8)
O00k	0.81475 (16)	0.8874 (3)	0.391 (4)	0.0168 (7)
O00l	0.67414 (16)	0.7147 (3)	0.386 (4)	0.0143 (7)
O00m	0.54910 (17)	0.6165 (3)	0.286 (4)	0.0175 (7)
O00n	0.91361 (17)	0.1163 (3)	0.334 (4)	0.0176 (7)
O00o	0.7972 (2)	0.6852 (3)	0.486 (4)	0.0260 (9)
N00p	1.0456 (2)	0.3697 (3)	0.308 (4)	0.0179 (9)
H00j	1.105 (4)	0.420 (7)	0.292 (5)	0.08 (2)*
N00q	0.9200 (2)	0.6195 (4)	0.303 (4)	0.0171 (9)
H00k	0.909 (3)	0.717 (5)	0.302 (5)	0.018 (9)*
H00l	0.871 (3)	0.580 (6)	0.313 (5)	0.029 (13)*
O00r	0.92807 (18)	0.4754 (3)	0.542 (4)	0.0251 (8)
O00s	0.6859 (2)	0.9024 (4)	0.487 (4)	0.0383 (10)
N00t	0.4732 (2)	0.5172 (4)	0.478 (4)	0.0182 (9)
H00a	0.517 (3)	0.462 (4)	0.452 (5)	0.017 (10)*
H00b	0.443 (3)	0.545 (4)	0.441 (5)	0.002 (8)*
N00u	0.5169 (3)	0.4894 (4)	0.639 (4)	0.0226 (10)
H00c	0.482 (3)	0.531 (5)	0.655 (5)	0.015 (11)*

H00d	0.583 (6)	0.444 (8)	0.693 (6)	0.10 (3)*
C00v	0.9855 (3)	0.3930 (4)	0.240 (4)	0.0198 (11)
H00m	0.925 (2)	0.333 (4)	0.252 (4)	0.005 (9)*
H00n	1.019 (2)	0.353 (3)	0.198 (4)	-0.005 (7)*
C00w	0.9637 (3)	0.5623 (4)	0.232 (4)	0.0194 (11)
H00o	1.019 (3)	0.641 (5)	0.216 (5)	0.027 (12)*
H00p	0.930 (3)	0.593 (5)	0.192 (5)	0.020 (11)*
C00x	0.9800 (3)	0.5960 (4)	0.370 (4)	0.0173 (10)
H00q	0.956 (3)	0.603 (5)	0.410 (5)	0.033 (13)*
H00r	1.031 (3)	0.640 (5)	0.366 (5)	0.019 (11)*
C00y	0.5698 (3)	0.5886 (5)	0.587 (4)	0.0216 (11)
H00e	0.613 (4)	0.512 (5)	0.565 (5)	0.039 (13)*
H00f	0.593 (3)	0.663 (4)	0.612 (4)	0.005 (8)*
C00z	0.4181 (3)	0.4162 (5)	0.529 (4)	0.0258 (12)
H00g	0.381 (3)	0.340 (5)	0.504 (5)	0.016 (10)*
H00h	0.370 (3)	0.471 (4)	0.537 (5)	0.018 (11)*
C010	0.5128 (3)	0.6480 (4)	0.522 (4)	0.0212 (11)
H01a	0.459 (3)	0.723 (4)	0.536 (5)	0.038 (12)*
H01b	0.562 (3)	0.703 (4)	0.483 (5)	0.022 (10)*
C011	1.0020 (3)	0.4298 (4)	0.379 (4)	0.0172 (10)
H01e	1.042 (6)	0.434 (9)	0.449 (6)	0.19 (3)*
H01f	0.940 (2)	0.384 (4)	0.390 (4)	0.005 (8)*
C012	0.4740 (3)	0.3591 (4)	0.596 (4)	0.0329 (14)
H01c	0.428 (3)	0.300 (5)	0.633 (5)	0.035 (12)*
Li01	0.6420 (4)	0.1732 (6)	0.566 (4)	0.0208 (18)

**Tableau 4 :** Coordonnées des positions atomiques et paramètres de déplacement isotropes ( $U_{iso}$ ) ou équivalents ( $U_{eq}$ ) du composé  $[(H_2O)_2Co_2(N_2H_5)_2(HP_2O_7)_2]$ .

	$x$	$y$	$z$	$U_{iso}^*/U_{eq}$
Co1	0	0.5	0	0.0117(3)
Co2	0	-0.5	0.5	0.0128 (3)
Co3	-0.01642 (9)	0.00958 (8)	0.25285 (4)	0.0170 (2)
P1	-0.29902 (17)	0.26658 (15)	0.11667 (7)	0.0113 (3)
P2	0.28531 (17)	-0.26188 (15)	0.37480 (7)	0.0130 (4)
P3	-0.25247 (18)	0.23309 (15)	0.42428 (7)	0.0142 (4)
P4	0.22226 (17)	0.78444 (15)	0.08155 (7)	0.0131 (4)
O1	0.2562 (5)	0.8444 (4)	-0.02395 (19)	0.0199 (11)
O2	0.4893 (5)	-0.3517 (4)	0.3518 (2)	0.0253 (11)
O3	0.1588 (5)	-0.4034 (4)	0.38610 (19)	0.0188 (11)
O4	-0.4508 (6)	0.3110 (4)	0.3997 (3)	0.0307 (13)
O5	-0.2564 (5)	0.1180 (4)	0.19075 (18)	0.0180 (10)
O6	0.4184 (6)	0.7060 (4)	0.1129 (3)	0.0260 (12)
O7	0.1026 (4)	0.6383 (4)	0.09421 (18)	0.0176 (10)
O8	0.2104 (6)	0.2703 (5)	0.0195 (3)	0.0233 (13)

O9	-0.1737 (5)	0.0571 (4)	0.37879 (19)	0.0191 (11)
O10	0.2305 (5)	-0.1016 (4)	0.30846 (19)	0.0204 (11)
N1	0.2793 (8)	0.2532 (6)	0.2788 (3)	0.045 (2)
O11	0.1435 (5)	0.9613 (4)	0.12564 (18)	0.0175 (10)
O12	-0.2054 (6)	-0.2618 (5)	0.4912 (3)	0.0304 (13)
O13	-0.1315 (5)	0.3787 (4)	0.41037 (19)	0.0181 (10)
O14	-0.5061 (4)	0.3503 (4)	0.1229 (2)	0.0183 (10)
N2	0.0894 (7)	0.2724 (6)	0.2478 (3)	0.0216 (14)
O15	-0.1755 (4)	0.4112 (4)	0.10897 (18)	0.0156 (10)
N3	-0.1245 (7)	-0.2536 (6)	0.2609 (3)	0.0228 (15)
O16	0.2759 (5)	-0.1678 (4)	0.47000 (19)	0.0254 (12)
N4	-0.2762 (6)	-0.2472 (6)	0.2038 (3)	0.0330 (16)
H1n1	0.302149	0.152105	0.312923	0.0535*
H2n1	0.284855	0.346861	0.310243	0.0535*
H3n1	0.362111	0.24954	0.231404	0.0535*
H1n4	-0.232898	-0.239553	0.146424	0.0396*
H2n4	-0.324875	-0.346698	0.214994	0.0396*
H3n4	-0.361561	-0.151495	0.215798	0.0396*
H1n2	0.117 (7)	0.323 (6)	0.203 (2)	0.0259*
H1o12	-0.184 (9)	-0.186 (5)	0.473 (4)	0.0365*
H1o8	0.269 (7)	0.306 (7)	0.039 (4)	0.028*
H1n3	-0.046 (6)	-0.323 (6)	0.240 (3)	0.0273*
H2n3	-0.171 (7)	-0.284 (7)	0.306 (2)	0.0273*
H2n2	0.023 (6)	0.328 (6)	0.282 (3)	0.0259*
H1o6	0.441 (9)	0.619 (3)	0.109 (4)	0.0312*
H2o8	0.190 (9)	0.193 (5)	0.037 (3)	0.028*
H1o4	-0.452 (9)	0.398 (3)	0.396 (4)	0.0369*
H2o12	-0.293 (4)	-0.266 (9)	0.498 (4)	0.0365*

**Tableau 5 :** Coordonnées des positions atomiques et paramètres de déplacement isotropes (Uiso) ou équivalents (Ueq) du composé  $(C_6H_{16}N_2)[Co(H_2O)_6]_{0.5}SO_4 \cdot H_2O$ .

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{iso}^*/U_{eq}$
Co1	0.5000	0.5000	0.0000	0.0234 (2)
S2	0.11695 (10)	0.70485 (6)	0.23765 (5)	0.0178 (2)
O3	0.4847 (3)	0.7756 (2)	0.47281 (16)	0.0351 (5)
H3A	0.3806	0.7496	0.4321	0.053*
H3B	0.4770	0.7538	0.5332	0.053*
O4	0.0413 (3)	0.59616 (18)	0.20453 (15)	0.0325 (5)
O5	0.2232 (4)	0.4742 (2)	0.06567 (19)	0.0396 (6)
H5A	0.1361	0.4353	0.0261	0.059*
H5B	0.1649	0.5348	0.0749	0.059*
O6	0.1087 (3)	0.71790 (18)	0.34719 (14)	0.0310 (5)
O7	0.6535 (4)	0.3693 (2)	0.08458 (17)	0.0395 (6)
H7A	0.5593	0.3229	0.0994	0.059*
H7B	0.7406	0.3366	0.0493	0.059*



O8	0.3396 (3)	0.7184 (2)	0.21770 (17)	0.0376 (6)
N9	0.0914 (4)	0.5993 (2)	0.69613 (17)	0.0289 (6)
H9A	0.0009	0.6511	0.7094	0.035*
H9B	0.2258	0.6214	0.7149	0.035*
H9C	0.0673	0.5399	0.7308	0.035*
O10	-0.0216 (4)	0.78475 (19)	0.17960 (16)	0.0372 (6)
O11	0.6073 (4)	0.6049 (2)	0.1173 (2)	0.0537 (8)
H11A	0.5154	0.6090	0.1595	0.081*
H11B	0.7272	0.5821	0.1495	0.081*
C12	-0.1754 (4)	0.5424 (3)	0.5515 (2)	0.0269 (6)
H12A	-0.2694	0.6015	0.5643	0.032*
H12B	-0.2099	0.4806	0.5914	0.032*
C13	0.2126 (5)	0.4865 (3)	0.5628 (2)	0.0281 (7)
H13A	0.1906	0.4230	0.6031	0.034*
H13B	0.3593	0.5109	0.5820	0.034*
C14	0.0580 (4)	0.5752 (2)	0.58455 (19)	0.0240 (6)
H14	0.0885	0.6405	0.5471	0.029*

**Tableau 6 :** Coordonnées des positions atomiques et paramètres de déplacement isotropes ( $U_{iso}$ ) ou équivalents ( $U_{eq}$ ) du composé  $(C_6H_{16}N_2)[Ni(H_2O)_6]_{0.5}SO_4 \cdot H_2O$ .

	$x$	$y$	$z$	$U_{iso}^*/U_{eq}$
Ni1	0.5000	0.5000	0.5000	0.02231 (16)
S2	0.61836 (7)	0.20401 (4)	0.23780 (4)	0.01740 (17)
O1	0.6061 (3)	0.21752 (13)	0.34666 (12)	0.0317 (4)
O2	0.3454 (3)	0.37505 (16)	0.41164 (14)	0.0367 (4)
H2A	0.252 (5)	0.339 (3)	0.440 (2)	0.069 (11) *
H2B	0.437 (5)	0.326 (2)	0.406 (3)	0.072 (12) *
O3	0.4841 (3)	0.28559 (13)	0.17834 (13)	0.0357 (4)
O4	0.9844 (3)	0.27817 (15)	0.47196 (14)	0.0336 (4)
H4A	0.886 (5)	0.244 (3)	0.436 (3)	0.074 (11) *
H4B	0.973 (5)	0.256 (3)	0.5305 (16)	0.054 (9) *
O5	0.5389 (3)	0.09441 (12)	0.20432 (12)	0.0312 (4)
O6	0.8438 (3)	0.21517 (14)	0.21990 (14)	0.0374 (4)
N7	0.5926 (3)	0.10005 (15)	0.69506 (14)	0.0295 (4)
H7C	0.5050	0.1536	0.7079	0.045 (5) *
H7B	0.7287	0.1201	0.7141	0.045 (5) *
H7A	0.5642	0.0410	0.7295	0.045 (5) *
C8	0.3243 (3)	0.04326 (19)	0.55111 (17)	0.0273 (5)
H8B	0.2888	-0.0184	0.5911	0.030 (4) *
H8A	0.2309	0.1031	0.5636	0.030 (4) *
O9	0.3915 (3)	0.61044 (17)	0.39087 (15)	0.0465 (5)
H9A	0.260 (3)	0.607 (3)	0.363 (2)	0.062 (10) *
H9B	0.468 (5)	0.631 (3)	0.346 (2)	0.065 (10) *
O10	0.2283 (3)	0.52363 (15)	0.56469 (15)	0.0374 (4)

H10A	0.188 (4)	0.482 (2)	0.6091 (18)	0.037 (8) *
H10B	0.139 (4)	0.575 (2)	0.550 (2)	0.057 (9) *
C11	0.5590 (3)	0.07559 (17)	0.58367 (16)	0.0238 (4)
H11	0.5899	0.1412	0.5464	0.022 (6) *
C12	0.2866 (3)	0.01369 (18)	0.43836 (18)	0.0277 (5)
H12B	0.1393	-0.0108	0.4197	0.038 (5) *

**Tableau 7 :** Coordonnées des positions atomiques et paramètres de déplacement isotropes ( $U_{iso}$ ) ou équivalents ( $U_{eq}$ ) du composé  $(C_8N_4H_6)[Ni_2(H_2O)_8](SO_4)_2 \cdot 2H_2O$ .

	$x$	$y$	$z$	$U_{iso}^*/U_{eq}$
Ni1	0.181157	0.3959	0.183237	0.0158
S1	0.27124	0.784559	0.019963	0.0177
O1	0.414344	0.323298	0.210139	0.0256
O2	0.395832	0.855497	0.083893	0.0363
O3	0.272123	0.554918	0.236438	0.0231
O4	0.117806	0.360892	0.346264	0.032
O5	0.173936	0.863245	-0.054846	0.0299
O6	0.158873	0.72955	0.100247	0.0294
O7	0.352159	0.696237	-0.047159	0.0342
O8	0.107966	0.231834	0.143625	0.0283
N1	-0.050126	0.47144	0.144601	0.017
O9	0.32328	0.093604	0.031193	0.0323
N3	0.203482	0.438839	0.007643	0.0172
C1	0.316863	0.453221	-0.176304	0.0237
C2	0.327868	0.419853	-0.063164	0.0222
C3	-0.175562	0.491044	0.214124	0.0218
C4	0.070128	0.49095	-0.037291	0.0152
H2n3	0.426507	0.382278	-0.034459	0.0267*
H1c1	0.405162	0.437961	-0.226965	0.0284*
H1c3	-0.166361	0.465535	0.292094	0.0261*
H1o3	0.248274	0.575793	0.300862	0.0316*
H2o3	0.248617	0.609962	0.199221	0.0493*
H1o1	0.483599	0.308173	0.163659	0.0465*
H1o8	0.037821	0.215459	0.11643	0.0444*
H1o4	0.05029	0.315191	0.363897	0.0521*
H2o8	0.178542	0.1921	0.115478	0.0413*
H2o1	0.458313	0.330705	0.267164	0.0282*
H1o9	0.413406	0.116462	-0.00164	0.0438*
H2o9	0.330759	0.040323	0.041867	0.0357*
H2o4	0.165092	0.374731	0.395335	0.0396*

**Tableau 8 :** Coordonnées des positions atomiques et paramètres de déplacement isotropes ( $U_{iso}$ ) ou équivalents ( $U_{eq}$ ) du composé  $(C_8N_4H_6)[Zn_2(H_2O)_8](SO_4)_2 \cdot 2H_2O$ .

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{iso}^*/U_{eq}$
Zn1	0.18622 (5)	0.60741 (3)	0.18823 (3)	0.02006 (16) *
S1	0.27156 (9)	0.21619 (7)	0.02018 (7)	0.0161 (2) *
O1	0.3952 (3)	0.1455 (2)	0.0829 (2)	0.0376 (7) *
O2	0.4222 (3)	0.6784 (2)	0.2121 (3)	0.0283 (6) *
O3	0.1733 (3)	0.1388 (2)	-0.0543 (2)	0.0319 (6) *
O4	0.1110 (4)	0.6375 (3)	0.3511 (3)	0.0401 (9) *
O5	0.1613 (3)	0.2711 (2)	0.1005 (2)	0.0313 (6) *
O6	0.3227 (4)	0.9081 (3)	0.0307 (3)	0.0346 (7) *
O7	0.2746 (3)	0.4439 (2)	0.2409 (3)	0.0259 (6) *
O8	0.1095 (4)	0.7730 (2)	0.1455 (3)	0.0308 (6) *
O9	0.3517 (3)	0.3034 (2)	-0.0463 (2)	0.0361 (6) *
N1	-0.0518 (3)	0.5279 (2)	0.1434 (2)	0.0193 (6) *
N2	0.2029 (3)	0.5615 (2)	0.0074 (2)	0.0199 (6) *
C1	-0.3180 (4)	0.4529 (3)	0.1743 (3)	0.0255 (8) *
C2	0.3267 (4)	0.5804 (3)	-0.0628 (3)	0.0253 (8) *
C3	0.0703 (4)	0.5088 (3)	-0.0375 (3)	0.0167 (6) *
C4	-0.1763 (4)	0.5095 (3)	0.2118 (3)	0.0244 (7) *
H1c1	-0.406438	0.437655	0.224273	0.0306*
H1c2	0.424374	0.618483	-0.034123	0.0303*
H1c4	-0.167634	0.535996	0.288813	0.0293*
H1o2	0.469 (6)	0.668 (4)	0.164 (4)	0.048 (14) *
H1o7	0.251 (6)	0.397 (4)	0.195 (5)	0.059 (16) *
H2o7	0.246 (6)	0.426 (4)	0.310 (5)	0.064 (15) *
H1o8	0.162 (6)	0.780 (4)	0.098 (4)	0.051 (14) *
H1o4	0.139 (2)	0.6708 (17)	0.3480 (15)	-0.044 (4) *
H2o8	0.019 (7)	0.788 (5)	0.111 (5)	0.081 (18) *
H2o2	0.467 (6)	0.676 (4)	0.272 (5)	0.063 (16) *
H2o6	0.403 (7)	0.886 (4)	0.000 (5)	0.065 (17) *
H1o6	0.335 (7)	0.963 (5)	0.052 (5)	0.08 (2) *

## Résumé

*Le travail de cette thèse a porté sur l'élaboration de nouveaux matériaux à transfert de protons et de composés sulfatés à base de métaux de transition (Co, Ni, Zn) et de molécules organiques sélectionnées. La synthèse de ces systèmes poreux, effectuée par chimie douce et voie hydrothermale, a conduit à la formation de six nouvelles phases dont quatre contiennent un système hybride inorganique-organique à base de phosphate-sulfate et deux renferment une phase mixte à base de phosphate-diphosphate. L'arrangement cristallin des matrices de phosphate et sulfate, se caractérise par la coordination des sous unités de construction qui partagent leurs sommets ou leurs arêtes pour générer soit des chaînes linéaires infinies soit des couches ouvertes avec diverses géométries. L'annexion des réseaux mixtes et hybrides conduit à la formation de réseaux tridimensionnels qui s'assurent et s'établissent par des ponts de liaisons hydrogène de types  $N-H\cdots O$  et  $O-H\cdots O$ . Les interactions intermoléculaires ont été évaluées par l'intermédiaire de la surface d'Hirshfeld pour les composés de phosphate mixte. L'étude du dénombrement des modes normaux de vibration par la méthode de site a été complétée par la spectroscopie infrarouge qui permet d'identifier et confirmer les bandes caractéristiques de chaque système chimique. L'analyse du comportement thermique des différents composés, effectuée par l'analyse ATG-ATD, montre que certaines phases possèdent une bonne stabilité thermique à haute température. L'étude de l'activité antioxydante et antimicrobienne des phases de sulfate et phosphite a été évaluée respectivement par les tests de DPPH, FRAP, PM et par la méthode de la détermination de la concentration minimale inhibitrice (CMI). L'étude de l'activité catalytique, montre que le système de phosphate mixte et hybride, présente un pouvoir catalytique prometteur pour l'oxydation et la dégradation du bleu de méthylène.*

**Mots clés :** *Matériaux à charpente ouverte, matrices hybrides inorganiques-organiques, phosphate mixtes, métaux de transition, chimie douce, synthèse hydrothermale, diffraction des rayons X sur monocristal, dénombrement des modes de vibration, analyse thermique, propriétés antioxydantes, activité catalytique.*