



Université Sidi Mohammed Ben Abdellah
Faculté des Sciences Dhar El Mahraz
- Fès -



THESE de DOCTORAT

Spécialité : Sciences des Matériaux

Présentée par

S o u a d C H A O U C H

Synthèse, étude structurale, vibrationnelle et thermique de quelques nouveaux matériaux phosphites mixtes de métaux monovalents et divalents ainsi que de matériaux hybrides

Soutenue le 9 novembre 2019

devant le jury composé de :

S. RAKIB
M. TACHIHANTE
A. MOULINE
A. RAADA
M. SGHYAR
A. OUAMMOU
M. LACHKAR

Professeur à la Faculté des Sciences de Fès
Professeur à la Faculté des Sciences de Fès
Professeur à la Faculté des Sciences de Meknès
Professeur à la Faculté des Sciences d'Errachidia
Professeur à la Faculté des Sciences de Fès
Professeur à la Faculté des Sciences de Fès
Professeur à la Faculté des Sciences de Fès

Présidente
Rapporteur
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Directeur de thèse

Remerciements

*L*e parcours de la thèse est long et parfois compliqué mais en s'y engageant, il faut battre toutes les difficultés pour réussir à accomplir le travail de manière convenable et voir ce nouveau né. Arrivant à cette fin, je désire remercier toutes les personnes qui, de façon directe ou indirecte, ont participé à cette thèse, à son déroulement et à son aboutissement.

*M*on travail de thèse a été réalisé au Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux Organométalliques et Moléculaires « LIMOM » de la Faculté des Sciences de l'Université Sidi Mohamed Ben Abdellah, dirigé par Monsieur le Professeur Mohammed LACHKAR et codirigé par Monsieur le Professeur Brahim EL BALI.

*E*n tout premier lieu, je tiens à adresser ma sincère gratitude au Directeur de cette thèse, le Professeur Mohammed LACHKAR, pour son professionnalisme, sa patience, sa confiance, ses qualités humaines exceptionnelles, sa disponibilité malgré ses multiples responsabilités, pour sa grande aptitude à résoudre les problèmes et pour son aide généreuse dans des situations difficiles afin de mener la recherche dans les meilleures conditions. Je le remercie également, pour ses précieux conseils et ses critiques constructives, pour ses encouragements et son regard toujours positif sur le travail. Il m'est difficile d'exprimer en quelques lignes ma reconnaissance à un si grand Professeur, je n'ai pas réussi à trouver tous les mots qu'il me faudrait pour traduire réellement à quel point je voudrais vous remercier ; grâce à vous, ces années de recherches ont été tellement enrichissantes, tant sur le plan scientifique que sur le plan humain. Je suis extrêmement fière d'avoir travaillé avec vous.

*J'*aimerai ensuite remercier de tout cœur Monsieur Brahim EL BALI, ancien Professeur à l'Université Sidi Mohamed Ben Abdellah de Fès et à l'Université Mohamed Premier d'Oujda, pour son engagement dans le co-encadrement de ma thèse. Sa patience, son écoute, sa gentillesse ont été des atouts précieux. Je suis impressionnée par son enthousiasme, son ouverture d'esprit et son engouement pour la recherche scientifique. Je vous dois mon plus profond respect et je vous souhaite beaucoup de bonheur et de réussite dans vos projets professionnels.

*J*e souhaite témoigner de ma reconnaissance à Monsieur Rachid OUARSAL, Professeur à l'Université Sidi Mohamed Ben Abdellah pour m'avoir transmis ses connaissances et son savoir-faire, c'est grâce à lui que j'ai fais mes premiers pas sur l'exploitation des données de la résolution structurale et particulièrement l'utilisation du logiciel Diamond.

Je m'incline respectueusement devant Monsieur El-Eulmi BENDEIF, Maître de conférences au Laboratoire de Cristallographie, Résonance Magnétique et Modélisation (CRM²) à Nancy, tout d'abord pour sa gentillesse, son optimisme et son encouragement, mais surtout pour les discussions scientifiques enrichissantes et spécialement pour ses éclaircissements portés dans le domaine de la diffraction des rayons X sur monocristal.

Je tiens à remercier chaleureusement tous les membres de mon jury de thèse pour l'immense honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'évaluer ce modeste travail, malgré leurs obligations professionnelles. Merci à Madame Souad RAKIB, Professeur à la Faculté des Sciences de Fès, d'avoir bien voulu endosser le rôle de présidente pendant la soutenance. Je suis reconnaissante aux Messieurs Abdelaziz RAADA, Professeur à la Faculté des Sciences d'Errachidia, Ali MOULINE, Professeur à la Faculté des Sciences de Meknès et Mohammed TACHIHANTE, Professeur à la Faculté des Sciences de Fès, d'avoir accepté la lourde tâche d'être rapporteurs de ma thèse. Merci d'avoir apporté un œil critique sur l'ensemble de ce travail. Ma gratitude va vers Messieurs Mohammed SGHYAR et Abdelkrim OUAMMOU, Professeurs à la Faculté des Sciences de Fès, pour avoir accepté de participer au jury de ma thèse en tant qu'examineurs.

Je remercie vivement les personnes qui ont contribué à la caractérisation de toutes les phases élaborées au cours de ce travail : les cristallographes Messieurs M. DUSEK et I. Da SILVA pour la résolution des structures cristallines ainsi que Messieurs A. C. DIAZ et M. EZEHRI pour les mesures thermiques.

*J'*adresse de chaleureux remerciements à mes parents qui m'ont tant soutenue tout au long de ma vie et qui m'ont toujours poussée à donner le meilleur de moi-même, mais avec beaucoup d'amour et de générosité. Vos prières ont beaucoup contribué à réaliser mes rêves, vos abnégations n'auront pas été vaines. Je suis heureuse que vous partagiez ces moments de joie avec moi et j'espère être toujours à la hauteur de votre confiance. Que Dieu vous garde longtemps à nos côtés.

*M*ille mots ne seraient suffisants pour exprimer à ma mère ma gratitude pour son soutien inconditionnel, son aide, son amour et surtout ses encouragements en périodes de doute. Sa présence est un immense capital qui me guide sur le bon chemin. Un immense merci à mes sœurs et mes frères qui ont toujours cru en moi. Leur soutien durant ces années m'a été d'une grande importance.

J'ai une forte pensée pour mes neveux et mes nièces. Je vous souhaite un avenir brillant, plein de joie, de bonheur, de réussite et de sérénité.

Je ne saurais oublier tous les doctorants que j'ai côtoyés au laboratoire LIMOM, *Hanane, Sanae, Sara, Aicha, Fadoua*, les *Imanes, Meryem, Ihsan, Safae...*, *Atipo, Smaiel, Abdelmoughite, Mohamed*... la liste est longue, mais toutes ces personnes ont contribué à créer une atmosphère conviviale, détendue et joviale. Nous avons partagé des moments agréables.

Une pensée spéciale à une amie particulière '*Najlaa*', avec qui j'ai partagé le plan de travail. Nous cherchons ensemble des solutions pour les obstacles qui nous bloquent lors de la réalisation de nos travaux. Nous avons pu avoir des discussions fructueuses. Dans les moments délicats, tu étais pour moi des bouffées d'oxygène. J'espère que tu puisses soutenir ta thèse le plus tôt possible et surtout réaliser ton rêve de 9 heures

Des amies, il les faut toujours, pour se reconforter le cœur, pour conseiller, pour secourir et pour partager les joies et les peines, *Najlaa, Hanane, Sanae, Sara, Aicha, Imane, Touria, Zahra, Ouafa, Meryem*, vous êtes des amies sur qui je peut compter. Vous aviez toujours eu la gentillesse de s'inquiéter de l'avancement de mon travail, ou tout simplement de prendre de mes nouvelles. Merci infiniment.

Merci à tous ceux qui, d'une manière ou d'une autre, ont participé à ma formation et à mon épanouissement scientifique.

Enfin, pour tous ceux qui de près ou de loin ont contribué à l'élaboration de ce travail et dont les noms ne figurent malheureusement pas sur ces pages, qu'ils trouvent ici le témoignage de mon estime et de ma gratitude.

Sommaire

Introduction Générale	1
------------------------------------	----------

Références bibliographiques	5
--	----------

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I. Introduction	8
------------------------------	----------

II. Bref historique sur le phosphore et quelques-uns de ses composés	8
---	----------

II-1. L'élément phosphore P	8
-----------------------------------	---

II-2. Les formes allotropiques du phosphore	10
---	----

II-2-1. Phosphore blanc	11
-------------------------------	----

II-2-2. Phosphore rouge	12
-------------------------------	----

II-2-3. Phosphore noir	13
------------------------------	----

II-3. Préparation industrielle du phosphore	14
---	----

II-4. Les oxacides de phosphore	15
---------------------------------------	----

II-4-1. Acide hypophosphoreux H_3PO_2	16
---	----

II-4-2. Acide phosphorique H_3PO_4	17
--	----

II-4-3. Acide phosphoreux H_3PO_3	19
---	----

II-4-3-1. Préparation de H_3PO_3	20
--	----

II-4-3-2. Structure de l'acide phosphoreux	21
--	----

II-4-3-3. Dissociation de l'acide phosphoreux	26
---	----

III. Etudes antérieures de quelques phosphites	26
---	-----------

III-1. Phosphites simples de cations monovalents	27
--	----

III-2. Phosphites simples de cations divalents (alcalino-terreux et métaux de transition)	30
---	----

III-3. Phosphites simples de lanthanides et de métaux trivalents	38
--	----

III-4. Phosphites mixtes	42
--------------------------------	----

III-5. Phosphites hybrides organique-inorganique	53
--	----

IV. Application des phosphites	61
---	-----------

IV-1. En agriculture	61
----------------------------	----

IV-2. Pour inhiber la corrosion	65
---------------------------------------	----

IV-3. En catalyse	68
-------------------------	----

IV-4. Pour les propriétés électrochimiques	71
--	----

Références bibliographiques	74
--	-----------

Chapitre II : Méthodes de synthèse et techniques de caractérisation

I. Conditions expérimentales et technique de synthèse	89
--	-----------

II. Techniques de caractérisation	90
--	-----------

II-1. Détermination structurale par diffraction des rayons X sur monocristal	90
--	----

II-1-1. Origine, utilité et production des rayons X	90
---	----

II-1-2. Appareillage utilisé pour l'identification des phases cristallines	91
--	----

II-1-3. Analyse structurale sur monocristal	92
---	----

II-1-3-1. Principe de la méthode	92
--	----

II-1-3-2. Choix et montage d'un monocristal	94
---	----

II-1-3-3. Collecte et réduction des données	95
---	----

II-1-3-4. Résolution de la structure	97
--	----

II-1-3-5. Affinement cristallographique	98
---	----

II-1-3-6. Les facteurs d'accord ou de reliabilité	98
---	----

II-1-3-7. Le fichier CIF (Crystallographic Information File)	99
--	----

II-2. Spectroscopie infrarouge	100
--------------------------------------	-----

II-2-1. Les différents domaines de l'infrarouge	100
---	-----

II-2-2. Appareillage et acquisition des spectres	101
II-2-3. Principe de la spectroscopie IR	102
II-2-4. Modes vibrationnels	103
II-3. Analyse Thermique Différentielle (ATD) et Analyse Thermogravimétrie (ATG).....	103
II-3-1. Analyse Thermogravimétrie (ATG)	103
II-3-2. Analyse Thermique Différentielle (ATD).....	104
II-3-3. Appareillage.....	104
Références bibliographiques	105

Chapitre III : synthèse, études structurale, spectroscopique et thermique de phosphites mixtes et neutres

I. Introduction	106
II. Méthode de préparation des phases mixtes $Rb_2[M(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$ (M = Ni, Mg), $K_2[Mg(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$ et $Cs_2[M'(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$ (M' = Co, Ni)	106
III. Etude structurale des composés $Rb_2[M(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$ (M = Ni, Mg), $K_2[Mg(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$ et $Cs_2[M'(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$ (M' = Co, Ni)	107
III-1. Etude structurale de $Rb_2[M(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$ (M = Ni, Mg) et $K_2[Mg(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$	107
III-1-1. Détermination des structures.....	107
III-1-2. Description des structures et discussion	109
III-1-2-1. Environnement du métal alcalin A(I)	110
III-1-2-2. Environnement du métal divalent M(II).....	111
III-1-2-3. Environnement du phosphore	114
III-1-2-4. Les liaisons hydrogène	116
III-2. Etude structurale des phases $Cs_2[M'(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$ (M' = Co, Ni).....	118
III-2-1. Détermination des structures.....	118
III-2-2. Description des structures et discussion	118
III-2-2-1. Environnement du métal alcalin Cs	122
III-2-2-2. Environnement du métal de transition M' (M' = Co, Ni)	123
III-2-2-3. Environnement du phosphore	125
III-2-2-4. Liaisons hydrogène	126
IV. Valence de liaison	128
IV-1. Notion de valence de liaison	128
IV-2. Distribution des sommes de valence de liaisons	129
V. Etude par spectroscopie vibrationnelle.....	131
V-1. Dénombrement des modes de vibration dans les cristaux.....	131
V-2. Analyse des modes principaux de cristaux contenant des molécules	131
V-2-1. Vibrations internes et externes	131
V-2-2. Groupe moléculaire, groupe de site et groupe facteur	132
V-2-3. Définition des modes normaux de vibration	133
V-2-4. Dénombrement des vibrations à l'aide de la théorie des groupes de symétrie	135
V-2-4-1. Méthode d'analyse du groupe facteur	135
V-2-4-2. Méthode d'analyse du groupe de site	135
V-2-5. Règles de sélection	137
V-3. Etude par spectroscopie infrarouge des phosphites étudiés $Rb_2[M(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$ (M = Mg, Ni), $K_2[Mg(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$ et $Cs_2[M'(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$ (M' = Co, Ni)	137
V-3-1. Dénombrement des modes de vibration des phosphites $Rb_2[M(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$ (M = Mg, Ni), $K_2[Mg(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$ et $Cs_2[M'(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$ (M' = Co, Ni).....	138
V-3-1-1. Différents modes de vibration du groupement HPO_3^{2-} dans le cristal.....	140
V-3-1-2. Différents modes de vibration de la molécule H_2O	141
V-3-1-3. Différents modes de vibration de toutes les entités dans le cristal	143
V-3-2. Interprétation des spectres d'absorption infrarouge des phases étudiées	148
V-3-2-1. Modes internes des groupements HPO_3^{2-}	151
V-3-2-2. Modes internes des molécules d'eau	152

VI. Etude du comportement thermique de $\text{Rb}_2[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Mg}$), $\text{K}_2[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$ et $\text{Cs}_2[\text{M}'(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$ ($\text{M}' = \text{Co}, \text{Ni}$)	155
Conclusion	158
Références bibliographiques	159

Chapitre IV : synthèse, études structurale, spectroscopique et thermique d'un composé hybride organique-inorganique à base de phosphite

I. Introduction	163
II. Elaboration de $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3][\text{ZnCl}(\text{HPO}_3)]$	164
II-1. Synthèse	164
II-2. Protonation du cation organique	164
III. Etude cristallographique du composé $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3][\text{ZnCl}(\text{HPO}_3)]$	164
III-1. Détermination structurale.....	164
III-2. Description et discussion de la structure	166
III-2-1. Partie anionique $[\text{ZnCl}(\text{HPO}_3)]^-$	168
III-2-2. Partie cationique $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$	170
III-2-3. Les liaisons hydrogène.....	172
IV. Etude par spectroscopie infrarouge	173
IV-1. Dénombrement des modes de vibration	174
IV-1-1. Dénombrement par la méthode générale du groupe facteur	174
IV-1-2. Dénombrement par la méthode du site.....	175
IV-1-2-1. Différents modes de vibration de l'ion HPO_3^{2-}	176
IV-1-2-2. Différents modes de vibration du cation $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$	176
IV-1-2-3. Différents modes de vibration de toutes les entités dans le cristal	176
IV-2. Interprétation du spectre d'absorption infrarouge de la phase hybride $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3][\text{ZnCl}(\text{HPO}_3)]$	181
Figure 6 : Spectre infrarouge du composé hybride $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3][\text{ZnCl}(\text{HPO}_3)]$	182
IV-2-1. Modes externes.....	182
IV-2-2. Modes internes des groupements HPO_3^{2-}	182
IV-2-3. Modes internes des cations $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$	183
V. Etude du comportement thermique du composé hybride organique-inorganique $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3][\text{ZnCl}(\text{HPO}_3)]$	184
Conclusion	185
Références bibliographiques	186

Chapitre V : synthèse et caractérisation d'un composé hybride organique-inorganique à base de sulfate

I. Introduction	189
II. Elaboration de $[(\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2)\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_{0.5} \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	189
II-1. Synthèse	189
II-2. Protonation du cation organique	190
III. Etude cristallographique du $[(\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2)\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_{0.5} \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	190
III-1. Détermination structurale.....	190
III-2. Description et discussion de la structure	190
III-2-1. Environnement du cation métallique	192
III-2-2. Environnement du groupement sulfate SO_4^{2-}	193
III-2-4. Environnement du cation organique $(\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2)^{2+}$	194
III-2-5. Liaisons hydrogène	195
IV. Etude par spectroscopie infrarouge du $[(\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2)\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_{0.5} \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	197

IV-1. Dénombrement des modes de vibration	197
IV-1-1. Dénombrement par la méthode générale du groupe facteur	198
IV-1-2. Dénombrement par la méthode du site	199
IV-1-2-1. Différents modes de vibration de l'ion SO_4^{2-}	199
IV-1-2-2. Différents modes de vibration du cation $C_6H_{10}(NH_3)_2^{2+}$	200
IV-1-2-3. Différents modes de vibration de la molécule H_2O	201
IV-1-2-4. Différents modes de vibration de toutes les entités dans le cristal	202
IV-2. Interprétation du spectre d'absorption infrarouge du composé hybride $[(C_6H_{16}N_2)Mg(H_2O)_6]_{0.5}.SO_4.H_2O$	206
IV-2-1. Modes internes des groupements SO_4^{2-}	207
IV-2-2. Modes internes des molécules d'eau H_2O	208
IV-2-3. Modes internes des groupements $C_6H_{10}(NH_3)_2^{2+}$	209
V. Etude du comportement thermique de la phase hybride $[(C_6H_{16}N_2)Mg(H_2O)_6]_{0.5}.SO_4.H_2O$	210
VI. Evaluation des propriétés anti-oxydantes	212
VI-1. Test de DPPH	213
VI-1-1. Principe de la méthode	213
VI-1-2. Protocole expérimental et résultats	213
VI-2. Test de FRAP	215
VI-2-1. Principe de la méthode	215
VI-2-2. Protocole expérimental et résultats	215
VI-3. Test de phosphomolybdène	216
VI-3-1. Principe de la méthode	216
VI-3-2. Protocole expérimental et résultats	216
Conclusion	217
Références bibliographiques	219
<i>Conclusion générale et perspectives</i>	222
<i>Annexe</i>	225

Introduction Générale

Le travail présenté dans cette thèse s'inscrit dans un immense axe de recherches menées, depuis plusieurs années, dans notre laboratoire (Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux Organométalliques, Moléculaires et Environnement) et qui se focalise sur l'élaboration et la caractérisation (étude structurale, spectroscopique, thermique, électrochimique et biologique) de nouveaux matériaux à base de phosphore, à savoir les phosphates, les pyrophosphates, les phosphites et les hypophosphites. L'objectif est d'apporter une contribution à leur utilisation dans de différents domaines.

Les phosphates sont les principales ressources minières du sous-sol Marocain. En effet, le Maroc possède les plus importants gisements des phosphates dans le monde, soit plus des trois quarts des réserves mondiales [1]. Le phosphate est un élément essentiel de l'économie marocaine et il constitue la première richesse nationale.

Les phosphates marocains sont caractérisés par leurs qualités marchandes, leurs diversités et par leurs teneurs élevées en P_2O_5 . L'exploitation de cette richesse minière accorde au Maroc une place particulière dans le marché international : premier exportateur des phosphates et troisième producteur après les États-Unis et la Chine. Sa production annuelle était de 27 millions de tonnes en 2017 avec une évaluation du potentiel en ressources de 50 milliards de tonnes [2].

Le groupe OCP (Office Chérifien des Phosphates) assure l'extraction, la valorisation et la commercialisation du phosphate et de ses produits dérivés. Environ la moitié du minerai est exportée comme matière première, l'autre moitié est livrée aux industries chimiques de l'OCP, pour la transformer en produits dérivés commercialisables tels que l'acide phosphorique de base, l'acide phosphorique purifié et les engrais minéraux. La roche phosphatée extraite est aussi destinée à la fabrication de phosphore élémentaire, utilisé pour produire des composés de phosphore orientés vers des applications industrielles (pesticides, détergents), pétrolière (lubrifiant), métallurgique (alliage), alimentaire et pharmaceutique (additifs alimentaires).

Conscients de l'enjeu majeur que constitue cette ressource naturelle, des efforts non négligeables ont été déployés pour développer et améliorer le positionnement stratégique du Maroc dans ce secteur. L'une des voies privilégiées est celle du renforcement de la recherche scientifique et technique.

Historiquement, l'ion phosphate PO_4^{3-} a été l'un des oxoanions les plus productifs pour l'obtention de nouvelles structures. Un certain nombre d'études se concentrant sur ces systèmes ont mis en évidence une diversité structurale et compositionnelle considérable [3-6]. Ces composés ont été investigués en raison de leurs applications potentielles en catalyse, adsorption, magnétisme, conduction et échange ionique [3]. Ensuite, la synthèse de matériaux à base de phosphore a été axée sur l'incorporation du groupe phosphite [HPO_3] à la place du groupe phosphate [PO_4] comme unité de base. On s'attend à ce que la faible charge moyenne par oxygène et les centres de coordination moins disponibles sur le groupe phosphite, par rapport à ceux du groupe phosphate, conduisent à la formation de structures intéressantes plus ouvertes, présentant des rapports métal/phosphore inhabituels.

Dans l'acide phosphoreux H_3PO_3 , seulement deux atomes d'hydrogène présentent le caractère acide car le troisième est directement lié à l'atome de phosphore, l'acide phosphoreux est donc un diacide qui donne deux types d'anions H_2PO_3^- et HPO_3^{2-} . Les sels cristallins de l'acide phosphoreux H_3PO_3 , appelés phosphites, peuvent être acide ou neutre selon le type des unités de construction : H_2PO_3^- ou HPO_3^{2-} .

De nombreux travaux ont été consacrés à l'étude de phosphites de cations métalliques monovalents, divalents et/ou trivalents ainsi qu'aux phosphites hybrides organique-inorganique, préparés dans des conditions hydro ou solvo-thermales ou bien par voie douce en solution. En fait, ces composés présentent des arrangements structuraux très différents tels que les clusters zéro-dimensionnels (0D), les chaînes ou échelles unidimensionnelles (1D), les couches bidimensionnelles (2D) et les charpentes tridimensionnelles (3D) [7-20]. Les phosphites ont connu ces dernières années un développement important sur le plan des voies de leurs synthèses, ainsi qu'aux études portant sur leurs propriétés physico-chimiques, et par la suite, leurs applications technologiques potentielles.

Les applications de ces matériaux couvrent des champs très variés. En agriculture, ils sont utilisés pour lutter contre les maladies des Oomycètes et des champignons, pour protéger les plantes contre les agents pathogènes et pour contrôler la propagation et le processus d'infection de phytopathogènes [21-31]. Ils étaient aussi utilisés en tant que catalyseurs en catalyse hétérogène [32-36] ou en photocatalyse [37], comme inhibiteurs à la corrosion [38-44] ou pour leurs propriétés optiques [45]. Ces matériaux possèdent également des propriétés électrochimiques d'où leur utilisation en tant que matériaux de batterie [46-48], comme

supercondensateurs électrochimiques [49-50], ou pour le stockage de l'énergie électrochimique [51]. Les phosphites montrent aussi leur efficacité en tant que retardateur de flamme [52].

Cette thèse de doctorat porte sur la synthèse et l'analyse de nouveaux matériaux de phosphites mixtes contenant un métal alcalin et un métal divalent ainsi que de composés hybrides organique-inorganique. La démarche que nous avons suivie débute par le développement d'une méthode de synthèse en solution aqueuse qui présente l'avantage de réduire le coût énergétique ainsi que le temps de réaction chimique. Par la suite, nous nous sommes principalement penchés, sur la caractérisation structurale et l'étude des propriétés physicochimiques et thermiques des composés synthétisés.

Ce rapport est organisé en cinq chapitres et une annexe apportant quelques informations supplémentaires.

Le premier chapitre est dédié à une synthèse bibliographique présentant brièvement des données générales sur l'élément phosphore et ses oxacides, suivie d'un état de l'art sur l'élaboration et la caractérisation de plusieurs phosphites déjà investigués et décrivant, par la suite, quelques applications des phosphites dans des domaines variés.

Le second chapitre est consacré à la description du matériel et des méthodes expérimentales ayant servi à la réalisation pratique de cette étude. Tous les composés ont été obtenus par voie douce.

Dans le troisième chapitre, nous présentons la synthèse de nouveaux phosphites neutres et mixtes de métaux alcalins et de métaux divalents de formules $K_2[Mg(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$, $Rb_2[M(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$ avec $M = Ni, Mg$ et $Cs_2[M'(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$ avec $M' = Co, Ni$, qui a été faite de manière reproductible. Les produits obtenus sont caractérisés par spectroscopie d'absorption infrarouge. Les résultats de cette analyse préliminaire sont ensuite confirmés par des études structurales par diffraction des rayons X sur monocristal. L'étude du comportement thermique de ces matériaux ainsi que l'étude vibrationnelle sont également abordées.

Le quatrième chapitre est réservé à l'étude d'un nouveau phosphite hybride organique-inorganique de formule $(C_6H_5)_2ZnCl(HPO_3)$. Sa structure a été déterminée par diffraction des

rayons X sur monocristal. Les résultats de l'analyse spectroscopique et du comportement thermique sont présentés.

L'étude structurale, spectroscopique et thermique en plus de l'évaluation des propriétés anti-oxydantes d'une nouvelle phase hybride $[(C_6H_{16}N_2)Mg(H_2O)_6]_{0.5}.SO_4.H_2O$ sont détaillées au cinquième chapitre.

Nous achevons le manuscrit par une conclusion générale, mettant en évidence les principaux résultats obtenus dans ce travail de doctorat, nous donnons par la suite les perspectives que ce sujet laisse envisager.

Références bibliographiques

1. Moutaouakil D., Thesis report, University of Perpignan, (1990).
2. U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, (2018).
3. Cheetham A. K., Férey G., Loiseau T., *Angewandte Chemie International Edition*, 38 (1999) 3268-3292.
4. Boudin S., Guesdon A., Leclaire A., Borel M. M., *International Journal of Inorganic Materials*, 2 (2000) 561-579.
5. Lii K. H., Huang Y. F., Zima V., Huang C. Y., Lin H. M., Jiang Y. C., Liao F. L., Wang S. L., *Chemistry of Materials*, 10 (1998) 2599-2609.
6. Natarajan S., Mandal S., *Angewandte Chemie International Edition*, 47 (2008) 4798-4828.
7. Fernandez S., Mesa J. L., Pizarro J. L., Lezama L., Arriortua M. I., Olazcuaga R., Rojo T., *Chemistry of Materials*, 12 (2000) 2092-2098.
8. Fernandez S., Mesa J. L., Pizarro J. L., Pena A., Chapman J. P., Arriortua M. I., *Materials Research Bulletin*, 39 (2004) 1779-1790.
9. Fernandez S., Pizarro J. L., Mesa J. L., Lezama L., Arriortua M. I., Olazcuaga R., Rojo T., *Inorganic Chemistry*, 40 (2001) 3476-3483.
10. Mandal S., Green M. A., Pati S. K., Natarajan S., *Journal of Materials Chemistry*, 17 (2007) 980-985
11. Chung U. C., Mesa J. L., Pizarro J. L., Jubera V., Lezama L., Arriortua M. I., Rojo T., *Journal of Solid State Chemistry*, 178 (2005) 2913-2921.
12. Lai Y. L., Li K. H., Wang S. L., *Journal of the American Chemical Society*, 129 (2007) 5350-5351.
13. Fernandez S., Mesa J. L., Pizarro J. L., Lezama L., Arriortua M. I., Rojo T., *Angewandte Chemie International Edition*, 41(2002) 3683-3685.
14. Liang J., Wang Y., Yu J. H., Li Y., Xu R., *Chemical Communications*, (2003) 882-883.
15. Zhang H., Wang L. P., Shi S.H., Huang L. L., Wang L., *Chemical Research in Chinese Universities*, 28 (2012) 563-566
16. Liu X., Xing Y., Wang X., Xu H., Liu X., Shao K., Su Z., *Chemical Communications*, 46 (2010) 2614-2616.
17. Chaouch S., Ouarsal R., El Bali B., Lachkar M., Bolte M., Dusek M., *Journal of Chemical Crystallography*, 40 (2010) 526-530.
18. Ouarsal R., Alaoui Tahiri A., Lachkar M., Dusek M., Fejfarová K., El Bali B., *Acta Crystallographica*, E59 (2003) i33-i35.

19. Ouarsal R., Essehli R., Lachkar M., Zenkouar M., Dusek M., Fejfarova K., El Bali B., *Acta Crystallographica*, E60 (2004) i66-68.
20. Song J. L., Zhang X. R., Lu R. F., *Journal of Colloid and Interface Science*, 475 (2016) 192-195
21. Deliopoulos T., Kettlewell P. S., Hare M. C., *Crop Protection*, 29 (2010) 1059-1075.
22. McDonald A. E., Grant B. R., Plaxton W. C., *Journal of Plant Nutrition*, 24 (2001) 1505-1519.
23. Oka Y., Tkachi N., Mor M., *Phytopathology*, 97 (2007) 396-404.
24. Lobato M. C., Olivieri F. P., Altamiranda E. G., Wolski E. A., Daleo G. R., Caldiz D. O., Andreu A. B., *European Journal of Plant Pathology*, 122 (2008) 349-358.
25. Machinandiarena M. F., Lobato M. C., Feldman M. L., Daleo G. R., Andreu A. B., *Journal of Plant Physiology*, 169 (2012) 1417-1424.
26. Oyarburo N. S., Machinandiarena M. F., Feldman M. L., Daleo G. R., Andreu A. B., Olivieri F. P., *Plant Physiology and Biochemistry*, 88 (2015) 1-8.
27. King M., Reeve W., Van der Hoek M. B., Williams N., McComb J., O'Brien P. A., Hardy G. E. S. J., *Molecular Genetics and Genomics*, 284 (2010) 425-435.
28. Silva O. C., Santos H. A. A., Dalla Pria M., May-De Mio L. L., *Crop Protection*, 30 (2011) 598-604.
29. Bock C. H., Brenneman T. B., Hotchkiss M. W., Wood B. W., *Crop protection*, 54 (2013) 213-220.
30. Martínez S., *Crop Protection*, 89 (2016) 259-264.
31. Ramezani M., Ramezani F., Rahmani F., Dehestani A., *Scientia Horticulturae*, 234 (2018) 335-343.
32. Cheng S., Clearfield A., *Applied Catalysis*, 26 (1986) 91-101.
33. Wan B. Z., Cheng S., Anthony R. G., Clearfield A., *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 87 (1991) 1419-1423.
34. Song D., Su D., Fu Z., Liao S., *Inorganic Chemistry Communications*, 14 (2011) 150-154.
35. Fu Z., Zhang J., Tan Y., Song D., Liu C., Wu J., *Journal of Coordination Chemistry*, 64 (2011) 3808-3816.
36. Orive J., Larrea E. S., Fernandez de Luis R., Iglesias M., Mesa J. L., Rojo T., Arriortua M. I., *Dalton Transactions*, 42 (2013) 4500-4512.
37. Song J. L., Zhang J. H., Mao J. G., *Journal of Solid State Chemistry*, 237 (2016) 371-377.
38. Herrag L., El Bali B., Lachkar M., Hammouti B., *Oriental Journal of Chemistry*, 25 (2009) 265-272.

39. Herrag L., Hammouti B., Elkadiri S., El Bali B., Lachkar M., Ouarsal R., *Pigment and Resin Technology*, 37 (2008) 167-172.
40. Deyab M. A., Essehli R., El Bali B., *RSC Advances*, 5 (2015) 48868-48874.
41. Deyab M. A., Eddahaoui K., Essehli R., Rhadfi T., Benmokhtar S., Mele G., *Desalination*, 383 (2016) 38-45.
42. Deyab M. A., Ouarsal R., Lachkar M., El Bali B., Essehli R., *Journal of Molecular Liquids*, 219 (2016) 994-999.
43. Deyab M. A., El Bali B., Essehli R., Ouarsal R., Lachkar M., Fuess H., *Journal of Molecular Liquids*, 216 (2016) 636-40.
44. Deyab M. A., Ouarsal R., Al-Sabagh A. M., Lachkar M., El Bali B., *Progress in Organic Coatings*, 107 (2017) 37-42.
45. Oh G. N., Burns P. C., *Journal of Solid State Chemistry*, 215 (2014) 50-56.
46. Tu J., Lei H., Wang M., Yu Z., Jiao S., *Nanoscale*, (2018) 10 21284-21291.
47. Yaghoobnejad Asl H., Choudhury A., *Inorganic chemistry*, 54 (2015) 6566-6572.
48. Munao I., Zvereva E. A., Volkova O. S., Vasiliev A. N., Armstrong A. R., Lightfoot P., *Inorganic chemistry*, 55 (2016) 2558-2564.
49. Pang H., Yan Z., Wei Y., Li X., Li J., Zhang L., Chen J., Zhang J., Zheng H., *Particle and Particle Systems Characterization*, 30 (2013) 287-95.
50. Pang H., Liu Y., Li J., Ma Y., Li G., Ai Y., Chen J., Zhang J., Zheng H., *Nanoscale*, 5 (2012) 503-507.
51. Li B., Shi Y., Huang K., Zhao M., Qiu J., Xue H., Pang H., *Small*, 14 (2018) 1703811-1703817.
52. Oyama R., Shimomichi H., Yamanaka T., *Phosphorus Research Bulletin*, 32 (2016) 10-13.

Chapitre I
Synthèse bibliographique

I. Introduction

Depuis des années, la synthèse de composés cristallins à partir des oxacides de phosphore est l'une des principales voies de recherche dirigées dans notre laboratoire. Ces études font appel à plusieurs techniques d'analyses dont la diffraction des rayons X, qui ne souffre d'aucune ambiguïté quant à la fiabilité des structures qu'elle permet de proposer. Notre travail s'inscrit dans la suite des travaux antérieurs sur les matériaux phosphites.

Les composés à base de phosphites représentent un large groupe de produits très utilisés dans des domaines variés. La chimie de cette classe de matériaux dépend, principalement, de la nature ainsi que de la structure cristallographique des groupements anioniques et cationiques qui les composent.

Nous allons évoquer dans un premier paragraphe un rappel sur l'élément phosphore et quelques oxacides de phosphore, avant de présenter plus particulièrement les grandes familles de phosphites référencées dans la littérature et qui ont retenu notre attention dans le cadre de ce travail de thèse.

II. Bref historique sur le phosphore et quelques-uns de ses composés

II-1. L'élément phosphore P

L'importance du phosphore peut être mise en évidence non seulement par son intérêt biologique, mais aussi par ses nombreuses applications industrielles, médicales et synthétiques. Le phosphore, de symbole P et de masse atomique 30.974 u, est un élément chimique non métallique qui ne se trouve plus à l'état pur dans la nature, en raison de sa haute réactivité. Ce corps, de numéro atomique 15, possède 23 isotopes dont un est naturel, ^{31}P , qui est stable. L'isotope radioactif artificiel ^{32}P , obtenue par bombardement neutronique du phosphore stable, est utilisé comme traceur en physicochimie et en biologie à la fois pour sa durée de vie relativement longue (14,263 jours) et pour ses radiations β^- qui sont suffisamment énergétiques pour être mesurées par les compteurs usuels (tubes Geiger-Müller à parois de verre).

Le phosphore a été découvert, en 1669, par l'allemand Henning Brand, qui l'a obtenu accidentellement, sous sa forme pure, par distillation de l'urine humaine putréfiée à très haute température, alors qu'il était en quête de la pierre philosophale [1, 2]. Le phosphore est depuis

des siècles le symbole d'un corps lié de façon étroite à la double notion de vie et de lumière. Le nom qui lui a été donné tire son origine du grec *phosphoros* « porteur de la lumière », cela vient du fait que le phosphore blanc possède la propriété de luire dans l'obscurité quand il est exposé à l'air.

Quelques années plus tard, en 1743, Andreas Sigismund Marggraf publia un traité, qui non seulement dépouille le phosphore de son mystère, mais simplifie aussi considérablement sa préparation [3]. Dans ses recherches, Marggraf a trouvé le phosphore dans les graines de plantes comestibles et a conclu que les humains obtiennent cet élément à partir de matières végétales comestibles qui par la suite s'excrète dans l'urine [4]. Un siècle après la découverte du phosphore et en 1769, le chimiste Suédois, Gahn, identifie la présence du phosphore dans les os, ce qui permet à Scheele de mettre au point un procédé de préparation de cet élément à partir d'os d'animaux [5]. Les progrès scientifiques ont prouvé que le phosphore est un élément essentiel pour la vie et qu'il se trouve dans les os et aussi dans le processus biologique [2, 6].

Actuellement, le phosphore est extrait de roches sédimentaires dites roches exogènes, ayant un fort contenu en phosphates. Selon la classification minéralogique de Strunz, deux types de roches phosphatées sont distinguées : les roches de la famille de l'apatite et les roches dénommées phosphorites qui sont des chaux phosphatées. Les principaux producteurs des roches phosphatées sont la Chine, les Etats Unis d'Amérique, le Maroc et la Russie. Les développements actifs de l'extraction et du traitement des phosphates ont commencé en Caroline du Sud en 1867 et en Floride en 1888 [7]. Les dernières estimations des productions et des réserves connues de phosphate naturel dans quelques pays sont représentées dans le Tableau 1 [8]. Les réserves totales sont estimées à 70 milliards de tonnes [9].

La réserve des roches phosphatées au Maroc est estimée à 50 milliards de tonnes, elle constitue la première richesse du pays, la production est d'environ 27 millions de tonnes par an. Le Maroc détient environ 75% des réserves totales de phosphate dans le monde et est le premier exportateur mondial. Plusieurs études suggèrent que les réserves de roches phosphatées pourraient être épuisées dans 50 à 100 ans [10-14], tandis que d'autres suggèrent qu'elles s'étendront bien à l'avenir [15, 16].

Tableau 1 : Production et réserves de phosphate dans certains pays (en milliers de tonnes) [8].

Pays	Production minière en 2017	Réserves
Maroc	27,000	50,000,000
Chine	140,000	3,300,000
Algérie	1,300	2,200,000
Syrie	100	1,800,000
Brésil	5,500	1,700,000
Afrique du Sud	1,800	1,500,000
Arabie saoudite	4,500	1,400,000
Jordanie	8,200	1,300,000
Egypte	5,000	1,300,000
Australie	3,000	1,100,000
États-Unis	27,700	1,000,000
Russie	12,500	700,000

Quantitativement, le phosphore représente le onzième élément parmi les constituants de la croûte terrestre [17, 18]. C'est un élément strictement indispensable à la croissance et au développement de tout être vivant. Aucun élément de la classification périodique ne peut assurer son rôle au niveau des trois processus spécifiques de la vie : la reproduction, les transferts d'énergie et les mécanismes respiratoires [19]. En effet, le phosphore est présent dans tous les organismes vivants, c'est le composant central de substances particulièrement importantes telles que l'ADN (Acide DésoxyriboNucléique), l'ARN (Acide RiboNucléique) ou l'ATP (Adénosine TriPhosphate) forme sous laquelle l'énergie est stockée dans le métabolisme. Le pourcentage massique du phosphore dans le corps humain est environ 1% dont plus de 85% est présent dans les os et les dents sous forme de phosphate de calcium [20].

Le phosphore fait partie intégrale de la vie des plantes, il est l'un des 17 éléments nutritifs essentiels à leur croissance et à leur développement [21], il est impliqué dans la photosynthèse et c'est l'un des composants essentiels de la paroi des cellules végétales. Le phosphore est absorbé par les racines des plantes à partir de la solution du sol et est présent dans la plupart des aliments.

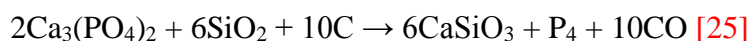
II-2. Les formes allotropiques du phosphore

Le phosphore se trouve sous de nombreuses formes allotropiques [18, 22]. Il existe au moins cinq polymorphes cristallins et plusieurs formes amorphes ou vitreuses qui diffèrent considérablement par leurs propriétés physiques et chimiques. Les plus courants sont le phosphore blanc ou jaune, très toxique qui s'enflamme spontanément à 34°C en présence

d'oxygène, le phosphore rouge obtenu à partir du précédent par chauffage prolongé et le phosphore noir obtenu par chauffage très intense sous pression élevée, les deux dernières formes ne sont pas toxiques [23]. Dans chaque forme, les atomes de phosphore sont réunis entre eux par trois liaisons simples, mais de manières différentes. Les formes blanche et rouge du phosphore sont des éléments isolants et non métalliques, alors que le phosphore noir possède une structure cristalline constituée de feuilles ondulées et se comporte comme un semi-métal [24]. Toutes les formes du phosphore fondent pour donner le même liquide constitué de molécules tétraédriques P₄ avec P-P = 225 pm [18].

II-2-1. Phosphore blanc

Il s'agit d'un solide blanc, mou et flexible qui apparaît souvent jaune pâle à cause des impuretés. Le phosphore blanc est fabriqué en faisant réagir du phosphate de calcium, du sable et du coke dans un four électrique à plus haute température selon la réaction suivante :



Le phosphore blanc est pratiquement insoluble dans l'eau et dans l'alcool et présente une faible densité (1,83) et de faibles températures de fusion et d'ébullition (44,1°C et 280,5°C). Lorsqu'il est exposé à l'air, le phosphore blanc s'oxyde spontanément en pentoxyde de phosphore et s'hydrolyse dans l'eau pour former de l'acide phosphorique.

Occupant une géométrie tétraédrique à l'état cristallin, le phosphore blanc est l'allotrope le moins stable, le plus réactif [1, 26], le plus toxique [2, 27] et le plus dangereux du phosphore élémentaire. Il provoque la nécrose des os et ses brûlures sont facilement identifiables mais excessivement difficiles à cicatriser. L'adhérence du phosphore blanc aux vêtements et à la peau cause souvent des dommages thermiques, car ce phosphore s'enflamme spontanément quand il entre en contact avec l'air et si la température dépasse 34°C [28,29]. C'est pour cette raison qu'il est généralement conservé dans de l'eau ou sous une atmosphère inerte. Le phosphore blanc et les fumées dégagées lorsqu'il brûle sont extrêmement toxiques, il est employé, à cause de cette propriété, dans « les armes du phosphore ». Le phosphore est aussi un poison violent qui prend la place de l'oxygène dans le sang.

Le phosphore blanc existe en tant que molécule composée de 4 atomes "P₄". Chaque atome, occupe un sommet d'un tétraèdre et est lié aux trois autres par covalence simple. Il existe trois formes cristallines du phosphore blanc, la forme αP₄ qui cristallise dans le système cubique à

faces centrées, la forme βP_4 qui possède une structure cristalline hexagonale [30] et la forme γP_4 qui a été rapportée pour la première fois par H. W. Spiess *et al.* [31]. Cette dernière forme a été découverte par des mesures de RMN sur du phosphore blanc refroidi à environ -165°C . A température ambiante, le phosphore blanc existe sous la forme α . La forme β est stable en dessous de -76°C à pression ambiante ou à une pression supérieure à 1 GPa à température ambiante [22]. À partir de -76°C et sous pression atmosphérique, il se produit une transition réversible de αP_4 en βP_4 , une structure qui a été caractérisée en utilisant la diffraction des rayons X sur monocristal et qui révèle une distance de liaison P-P de l'ordre de 2,209(5) Å [32]. La transition de la conformation αP_4 vers γP_4 a été observée et caractérisée en utilisant la diffraction des rayons X sur poudre, cette analyse indique que γP_4 cristallise dans le système monoclinique [33].

II-2-2. Phosphore rouge

Le phosphore rouge se présente habituellement sous forme d'une poudre ou de cristaux de couleur rouge-brun. Le phosphore rouge amorphe est la forme du phosphore la plus couramment rencontrée dans le commerce [22, 34]. Bien que n'étant pas la forme thermodynamiquement stable, il est synthétisé en chauffant le phosphore blanc à $270-300^\circ\text{C}$ dans une atmosphère inerte pendant plusieurs jours [35, 36]. Le phosphore rouge amorphe a été obtenu pour la première fois en 1848 [18].

Le matériau amorphe peut être transformé en plusieurs variétés allotropiques dont les propriétés dépendent de la durée et de la température maximale du chauffage. Différentes formes et structures cristallines du phosphore rouge ont été identifiées. Elles sont toutes polymériques et contiennent des réseaux tridimensionnels formés en rompant une liaison P-P dans chaque tétraèdre P_4 et en reliant ensuite les unités P_4 restantes en chaînes ou anneaux d'atomes de phosphore P. L'allotrope monoclinique nommé forme violette de Hittorf a été fabriquée en 1865 par cristallisation du phosphore blanc dans le plomb fondu [37]. Sa structure cristalline consiste en des tubes de section pentagonale, empilés pour former des feuilles qui sont à leurs tours empilées pour former le cristal.

Les propriétés du phosphore rouge sont fort différentes de celles du phosphore blanc, à tel point qu'il aurait pu passer pour un élément différent lors de sa découverte. Le phosphore rouge est stable dans les conditions ordinaires et il n'est inflammable à l'air qu'à des températures supérieures à 240°C . Beaucoup moins réactif chimiquement que le phosphore blanc, le

phosphore rouge n'est ni toxique ni dangereux, d'où il peut se conserver indéfiniment. Sa densité varie entre 2,0 et 2,4 et sa température de fusion est de l'ordre de 600°C.

II-2-3. Phosphore noir

Le phosphore noir se présente sous forme d'une poudre ou de cristaux noirs, qui s'enflamment à l'air à des températures voisines de 400°C. Découvert en 1914 par Bridgman [22], le phosphore noir peut être préparé en utilisant trois voies classiques. La première consiste en une transformation du phosphore blanc ou rouge à haute température et forte pression (200°C, 1200 MPa) [22, 38, 39], la seconde est une préparation qui utilise le mercure comme catalyseur [40] et finalement une méthode moyennant un flux de bismuth liquide [41-43]. Le phosphore noir semi-conducteur montre plusieurs transitions de phase induites par des variations de pression et de température [44,45].

Des applications industrielles du phosphore noir orthorhombique exigent une méthode de préparation simple, non toxique et efficace. Les méthodes de préparation classiques énoncées ci-dessus ne remplissent pas tous ces aspects ; en effet l'utilisation de mercure comme catalyseur ou la synthèse à l'état fondu telle que la méthode au flux de bismuth sont toxiques ou prennent beaucoup de temps dans les procédés de traitement. C'est dans ce cadre que S. Lange *et al.* [46] ont affirmé que la préparation du phosphore noir orthorhombique peut être facilement réalisée en utilisant des quantités équimolaires d'or et d'étain, un excès de phosphore rouge et des quantités catalytiques d'iodure d'étain (IV) dans des conditions de basse pression et à 873 K. Cette voie préparatoire simplifie considérablement le processus de production en aboutissant à des cristaux de haute qualité.

Comme nous l'avons évoqué précédemment, il existe de nombreux polymorphes cristallins du phosphore. Le plus stable thermodynamiquement est le phosphore noir orthorhombique [22, 47] qui subit une transformation réversible en une structure rhomboédrique à température ambiante et à une pression de 5 GPa [44, 48]. Cette transition de phase s'accompagne d'une réduction de 10% du volume [48]. La pression de transition diminue en fonction de la température, mais le changement de volume observé en était indépendant [49, 50]. Lors de la transformation du phosphore noir rhomboédrique en phosphore noir cubique, la pression de transition et le changement de volume étaient indépendants de la température dans la gamme 15-1073 K [49].

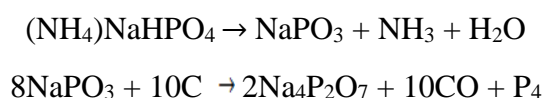
En 2012, E. N. Rissi *et al.* [51] ont obtenu le phosphore noir cristallin lors de l'étude du changement structurale du phosphore rouge amorphe à température ambiante et à des pressions élevées allant jusqu'à 12 GPa, moyennant une cellule à enclume de diamant. Une nette transition phosphore rouge amorphe-phosphore noir cristallin se produit à partir de $7,5 \pm 0,5$ GPa. La transition s'est avérée être irréversible et la structure de l'échantillon cristallisé récupéré est celle du phosphore noir orthorhombique. L'échantillon se convertit en phosphore noir rhomboédrique et ensuite en phosphore noir cubique. Le phosphore noir a été largement utilisé comme matériau anodique des batteries lithium-ion [52-57] et des batteries de type potassium [58].

En comparaison avec le phosphore blanc ou rouge, le phosphore noir a une densité nettement supérieure : 2,69 pour l'orthorhombique ; 3,56 pour le rhomboédrique et 3,88 pour le cubique.

Lorsqu'elles sont chauffées dans des conditions normales de pression, les trois formes du phosphore (blanc, rouge et noir) se subliment en une vapeur composée de molécules P_4 formant un tétraèdre régulier avec une distance P-P de 2,21 Å. Au-dessus de 1100 K, une dissociation se produit et l'équilibre $P_4 \rightleftharpoons P_2$ est établi [59-61]. Dans cette molécule P_2 , la distance P-P diminue jusqu'à 1,895 Å. Le pourcentage de molécules diatomiques P_2 augmente avec la température et est proche de 50% à environ 2100 K. En chauffant encore, les molécules du diphosphore commencent à se dissocier en phosphore atomique P et atteint 50% à presque 3070 K [18].

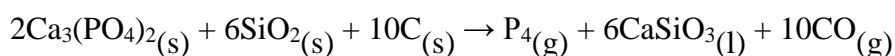
II-3. Préparation industrielle du phosphore

Le phosphore élémentaire peut être obtenu par réduction de toute forme de composés contenant cet élément. Dans les premiers temps de sa chimie, le phosphore a été produit à partir de l'urine. Brand a évaporé l'urine et a ainsi fournit de l'hydrogénophosphate de sodium et d'ammonium qui, par chauffage, produit du phosphite de sodium. Lorsqu'il est chauffé avec du carbone (charbon de bois), $NaPO_3$ se décompose pour produire du phosphore blanc et du pyrophosphate de sodium. La méthode de Brandt est simplifiée par les réactions suivantes :



Par la suite et en 1769, J. G. Gahn et C. W. Scheele ont obtenu le phosphore à partir d'une nouvelle matière première : les cendres osseuses, qui sont devenues la principale source du phosphore jusqu'aux années 1840. La préparation comportait une succession de traitements à l'acide sulfurique, de dessèchements, et se terminait par distillation et chauffage [62].

Actuellement, la méthode n'est pas fondamentalement modifiée, mais les matériaux de départ sont différents, il s'agit de roches phosphatées. Ces roches sont réduites par un mélange de sable SiO_2 et de carbone sous forme de coke dans un four électrique à une température de réaction de 1450°C . Le four électrique a permis de généraliser la préparation industrielle du phosphore. Une version simplifiée de la réaction globale qui a lieu est :



A cette température élevée, le silicate de calcium, CaSiO_3 , est fondu et peut être aisément soutiré du fond de la chaudière. La vapeur du phosphore qui est produit se solidifie en phosphore blanc $\text{P}_4(\text{s})$ qu'on conserve sous l'eau pour empêcher sa réaction avec l'air. Moins de 5% du minerai phosphaté est utilisé pour produire du phosphore élémentaire. Les composés d'acide phosphorique de haute pureté ainsi que le phosphore utilisé comme additif alimentaire ou dans certains procédés industriels nécessitent encore le phosphore élémentaire produit dans les fours [63].

II-4. Les oxacides de phosphore

Généralement, dans les oxacides, chaque atome d'hydrogène est lié à un atome d'oxygène, qui à son tour, lié à l'élément central par une liaison covalente simple. Les autres atomes d'oxygène sont liés à l'élément central par une double liaison covalente si possible (sinon par coordinence). Cependant, lorsque le nombre d'hydrogènes est supérieur à celui d'oxygènes, les hydrogènes excédentaires sont directement liés à l'atome central. De même, si le nombre d'atomes d'hydrogène est égal à celui des atomes d'oxygène, un hydrogène est nécessairement lié directement à l'atome central.

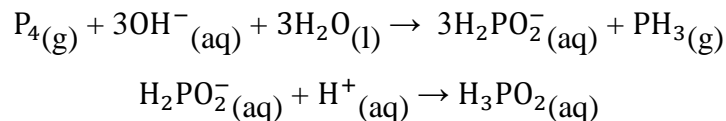
Les oxacides de phosphore, de formule générale $\text{H}_x\text{P}_y\text{O}_z$, sont plus nombreux que ceux de tous les autres éléments [18]. Dans tous ces oxacides, l'atome de phosphore est lié à un ou plusieurs groupes OH. Quatre atomes sont directement liés au phosphore suivant un arrangement de type tétraédrique plus ou moins déformé (à l'exception de l'acide métaphosphorique HPO_3).

Les oxacides de phosphores utilisés majoritairement par notre équipe au sein de notre laboratoire sont : H_3PO_2 , H_3PO_4 et H_3PO_3 . Nous nous intéressons ici à une courte description des acides H_3PO_4 et H_3PO_2 mais nous allons détailler celle de H_3PO_3 car il constitue la matière de base utilisée pour la préparation des phosphites, objectif de notre thèse. Ces trois composés sont des acides à faible degré d'oxydation mais à forte acidité. L'acide phosphorique existe sous la forme $\text{PO}(\text{OH})_3$, l'acide phosphoreux sous la forme $\text{HPO}(\text{OH})_2$ et l'acide hypophosphoreux sous la forme $\text{H}_2\text{PO}(\text{OH})$. Dans cette série, la substitution de O-H par H conduit à un acide plus faible [64].

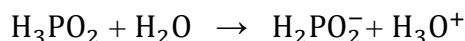
II-4-1. Acide hypophosphoreux H_3PO_2

Autre que les acide phosphorique et phosphoreux, Dulong a découvert que le phosphore peut former un 3^{ème} acide qui contient encore moins d'oxygène que H_3PO_3 , et auquel il a donné le nom d'acide hypophosphoreux de formule H_3PO_2 [65]. Dulong avait remarqué que cet acide se formait toutes les fois qu'on traitait un phosphure alcalin par de l'eau [66].

L'acide hypophosphoreux peut être préparé par réaction de P_4 avec une solution aqueuse chaude de NaOH, suivie de l'addition d'un acide fort [67] :



L'acide hypophosphoreux est un agent réducteur puissant. Ses sels sont appelés hypophosphites. Il est aussi un monoacide qui contient deux atomes d'hydrogène non ionisables directement liés à l'atome de phosphore. L'équilibre de dissociation de H_3PO_2 en solution aqueuse est le suivant :



L'étude de la variation de la valeur du pKa en fonction de la température a été rapportée par J. W. Larson *et al.* [64]. Les pKa prennent les valeurs 1,07 ; 1,244 ; 1,405 ; 1,554 et 1,689 respectivement pour des températures de 5 ; 25 ; 45 ; 65 et 85°C.

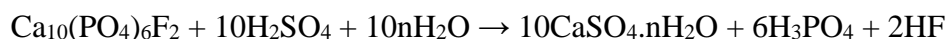
L'étude cinétique de l'oxydation de l'acide hypophosphoreux en acide phosphoreux par un certain nombre d'oxydants tels que le cérium (IV) [68, 69], le thallium (III) [70], le vanadium (V) [71], l'iode [72] et l'acide chromique [73] a été rapportée.

II-4-2. Acide phosphorique H_3PO_4

L'acide phosphorique dit aussi l'acide orthophosphorique est un acide minéral à base de phosphore de formule générale H_3PO_4 . C'est un triacide qui intervient souvent en minéralogie et a une importance capitale en biochimie.

Différentes méthodes de préparations de l'acide phosphorique sont connues, mais aujourd'hui deux types de processus dominant la production industrielle à partir de la roche phosphatée [30] et correspondent à des voies très différentes. La première voie est connue comme étant le procédé humide (voie hydrométallurgique) qui consiste en l'attaque de la roche phosphatée par un acide fort, en général l'acide sulfurique, mais les acides nitriques [74-79] ou chlorhydrique [74, 80, 81] peuvent également être employés. L'utilisation des deux derniers acides permet en parallèle la récupération de l'uranium et des lanthanides, ce qui minimise la pollution de l'environnement avec les matières radioactives ; cependant, elle engendre la formation de sels solubles pouvant rendre la séparation de l'acide phosphorique difficile ou économiquement impraticable.

Le procédé humide est le plus fréquemment utilisé dans le monde car il présente l'avantage de produire un acide phosphorique de faible prix de revient. Néanmoins, il présente certains inconvénients car cet acide renferme la majorité des impuretés préalablement présentes dans la roche phosphatée. L'équation suivante modélise la réaction de ce procédé :



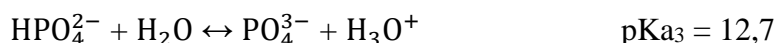
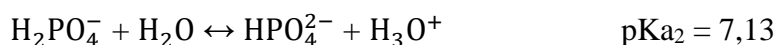
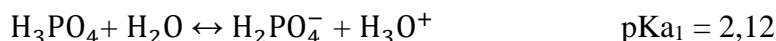
Le sulfate de calcium solide (phosphogypse) formé a un degré d'hydratation n qui peut prendre les valeurs 0, $\frac{1}{2}$ ou 2 selon les conditions opératoires (température fixée, teneur en phosphate dans le minerai traité, concentration de l'acide sulfurique utilisé).

Il existe un deuxième procédé, appelé procédé thermique ou voie sèche ou encore voie pyrométallurgique, dans lequel la roche de phosphate est réduite dans un four électrique à haute température pour produire le phosphore P_4 (Réaction **a**), ce dernier est oxydé pour obtenir l'anhydride du phosphate (Réaction **b**) qui est ensuite hydraté en acide phosphorique (Réaction **c**) [82, 83]. Ce procédé présente l'avantage de fournir un acide très pur, mais il est couteux car il consomme une grande quantité d'énergie [84].



L'acide obtenu par cette méthode est utilisé pour la fabrication des produits alimentaires et des produits pharmaceutiques ainsi que dans les laboratoires de recherche.

Etant triacide, 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_3PO_4 ainsi que les constantes de dissociation à 298,15 K [85] sont les suivantes :



L'acide phosphorique H_3PO_4 peut s'ioniser selon la valeur du pH en $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} et PO_4^{3-} . Les sels de cet acide donnent des oxydes de phosphore qui s'appellent phosphates.

A température ambiante, H_3PO_4 se trouve à l'état solide cristallin de densité 1,83, il fond à 42,35°C [86] et se décompose à partir de son point d'ébullition à 213°C. A cause de son hygroscopie extrême, l'acide phosphorique est ordinairement stocké et commercialisé sous forme de solution [87]. Cette solution est un liquide limpide, incolore, inodore et visqueux. H_3PO_4 n'est pas combustible à haute température, mais il peut se décomposer et former des oxydes de phosphore qui sont toxiques.

H_3PO_4 constitue la matière première de base pour la production de phosphates (ou sels phosphates) [84]. Il sert notamment à préparer les superphosphates enrichis et est utilisé dans les industries textiles et comme décapant (déroutillage).

La structure cristalline de H_3PO_4 a fait l'objet de plusieurs recherches par S. Fuberg [88, 89] ainsi que J. P. Smith *et al.* [90]. Il existe une seule forme cristalline : la cellule unitaire de H_3PO_4 , contenant quatre molécules, est monoclinique, de groupe d'espace $P2_1/c$ avec les paramètres de maille : $a = 5,78 \text{ \AA}$, $b = 4,84 \text{ \AA}$, $c = 11,65 \text{ \AA}$ et $\beta = 95,5^\circ$.

Dans la molécule H_3PO_4 , La double liaison est caractérisée par une distance P=O particulièrement courte égale à 1,52 Å. Les trois autres correspondant aux liaisons P-OH sont plus longues de l'ordre de 1,57 Å (Figure 1(a)). L'entité H_3PO_4 est interconnectée par deux types de liaisons hydrogène, deux fortes (O-O = 2,53 Å) reliant l'oxygène terminal à l'oxygène « hydroxyle » et une faible (O-O = 2,84 Å) reliant deux oxygène « hydroxyle » [89].

La Figure 1(b) qui représente une projection selon la direction b, montre que l'arrangement atomique de H_3PO_4 est une organisation de plusieurs couches.

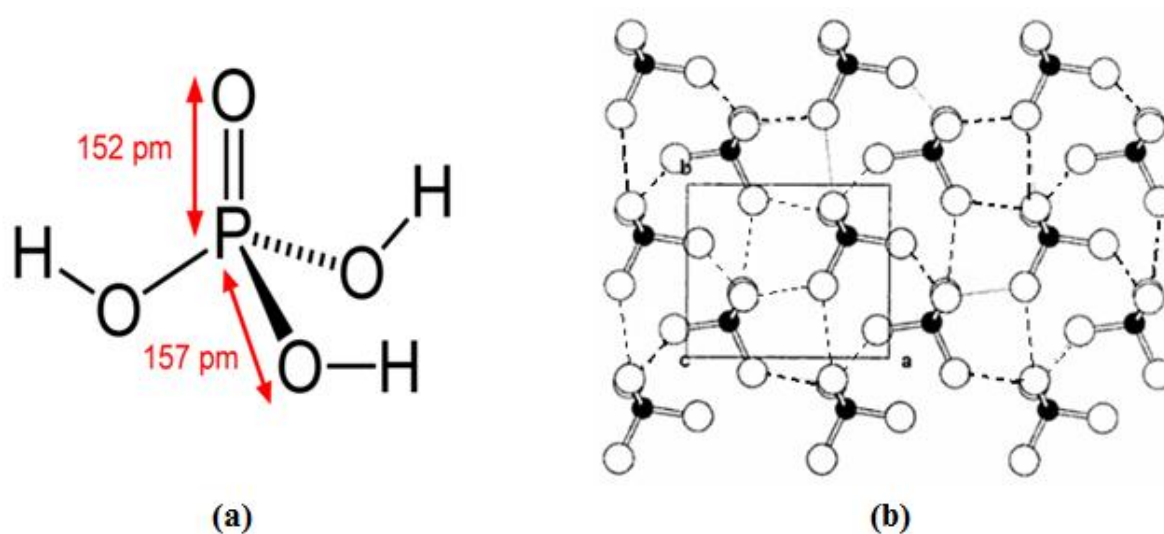


Figure 1 : (a) Distances des liaisons P-O dans H_3PO_4 . (b) Projection de la structure de H_3PO_4 suivant l'axe b, les liaisons hydrogène sont figurés par des pointillés [30].

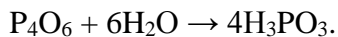
Dans les tétraèdres PO_4 , la charge élevée du phosphore entraîne la présence d'électrons occupant des orbitales π , localisés sur une des quatre liaisons phosphore-oxygène, en formant une double liaison P=O [91]. La double liaison est caractérisée par une distance P=O particulièrement courte par rapport aux autres liaisons simples P-O. L'ordre de grandeur de la distance P-O est donc une signature du caractère π de cette liaison.

II-4-3. Acide phosphoreux H_3PO_3

L'acide phosphoreux est un oxacide à base de phosphore de formule générale H_3PO_3 . Il s'agit d'un solide cristallin clair jaunâtre, très hygroscopique, qui fond à 73°C et se décompose à partir de 200°C en donnant la phosphine et l'acide phosphorique. Sa masse volumique est de 1,651 g/cm³ à 21°C. L'acide phosphoreux est très soluble dans l'eau et dans l'alcool.

II-4-3-1. Préparation de H_3PO_3

L'acide phosphoreux peut être obtenu par dissolution de sesquioxyde de phosphore P_4O_6 (ou trioxyde de diphosphore) dans l'eau. H_3PO_3 est le seul produit obtenu quand on utilise de l'eau glacée :



Toutefois, dans de l'eau chaude, une partie de l'acide phosphoreux se transforme en acide phosphorique et en phosphore ou phosphine.

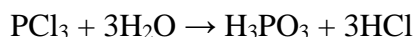
L'acide phosphoreux peut aussi être préparé en ajoutant du trichlorure de phosphore PCl_3 à l'acide oxalique anhydre selon la réaction représentée par l'équation suivante :



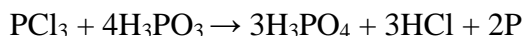
Dans cette réaction, tous les produits, à l'exception de H_3PO_3 , s'échappent sous forme de gaz quittant le liquide acide.

A l'échelle industrielle, l'acide phosphoreux est préparé par hydrolyse du trichlorure de phosphore PCl_3 , il cristallise en milieu aqueux ou alcoolique. De beaux cristaux sont obtenus dans le dernier solvant [92].

H. Davy [93] a noté une augmentation de la température et la formation graduelle d'acide chlorhydrique et d'acide phosphoreux lorsque l'eau réagissait avec le PCl_3 et a suggéré qu'il fallait trois moles d'eau par mole de PCl_3 .

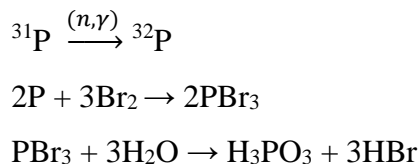


K. Kraut [94] a observé la formation de phosphore rouge et d'acide phosphorique quand PCl_3 est utilisé en excès. Il a suggéré que l'acide phosphoreux initialement formé par l'équation ci-dessus réagisse avec le PCl_3 selon la réaction suivante :



Une autre méthode d'élaboration de l'acide phosphoreux a été proposée, en 2008, par E. V. Platova *et al.* [95]. C'est une méthode non chlorique, impliquant la réaction du phosphore élémentaire (P_4) avec des hydroxydes aqueux de baryum et de calcium en présence d'une base ammonium quaternaire (choline). Les conditions pour la préparation d'acide phosphoreux de haute pureté basées sur l'oxydation de l'ion hypophosphite en ion phosphite dans un milieu alcalin fort ont été étudiées.

Dans le but de préparer un nouveau matériau servant au traçage biologique, D. Henderson *et al.* [96] ont synthétisé, à petite échelle, l'acide phosphoreux marqué avec l'isotope ^{32}P . Ce composé est destiné à des études de suivi dans le développement de nouveaux fongicides. La séquence de réactions conduisant à cet acide pur peut être résumée comme suit :



II-4-3-2. Structure de l'acide phosphoreux

La structure de l'acide phosphoreux a attiré considérablement l'attention des chercheurs du fait que ce produit peut avoir les deux formes suivantes :



La structure (1) proposée pour H_3PO_3 présente trois atomes d'hydrogène liés à des atomes d'oxygène qui sont donc acides. La structure (2) ne possède que deux atomes d'hydrogène de ce type. Des tentatives pour préparer et isoler les deux formes de l'acide phosphoreux ont attirées l'attention de plusieurs chercheurs [97-99]. Il a été pensé que la présence de l'acide chlorhydrique transforme la forme $\text{P}(\text{OH})_3$ à la forme $\text{HPO}(\text{OH})_2$ [98], par conséquent, le trichlorure de phosphore est hydrolysé en présence de pyridine, ce qui éliminerait tout chlorure d'hydrogène formé. Malgré ces précautions, aucun $\text{P}(\text{OH})_3$ n'a été obtenu.

La structure de l'acide phosphoreux, H_3PO_3 , a été déterminée pour la première fois en 1957 par la diffraction des rayons X [92]. Une année plus tard, Loopstra [100] a refait l'étude de cette structure par diffraction des neutrons et a réussi à localiser les atomes d'hydrogène. Les deux études ont confirmé qu'un atome d'hydrogène H est directement lié à l'atome de phosphore P, ce résultat avait déjà été indiqué moyennant les spectres Raman [101] et infrarouge [102]. L'acide phosphoreux présente, par conséquent, deux acidités, propriété compatible avec la structure (2), sa formule s'écrit plus correctement $\text{HPO}(\text{OH})_2$.

En 1990, G. Becker *et al.* [105] ont rétabli la structure de l'acide phosphoreux par diffraction des rayons X et par diffraction neutronique. H_3PO_3 cristallise dans un système orthorhombique de groupe d'espace $Pna2_1$. Les paramètres de la maille sont les suivants : $a = 7,166(3) \text{ \AA}$, $b = 12,013(5) \text{ \AA}$, $c = 6,743(3) \text{ \AA}$ et $Z = 8$. L'unité asymétrique est constituée de deux molécules H_3PO_3 cristallographiquement indépendantes. Ces dernières sont révélées identiques dans les limites d'erreur [92, 103].

La Figure 2 donne le modèle moléculaire de l'acide phosphoreux ainsi que les distances moyennes P-O et P-H.

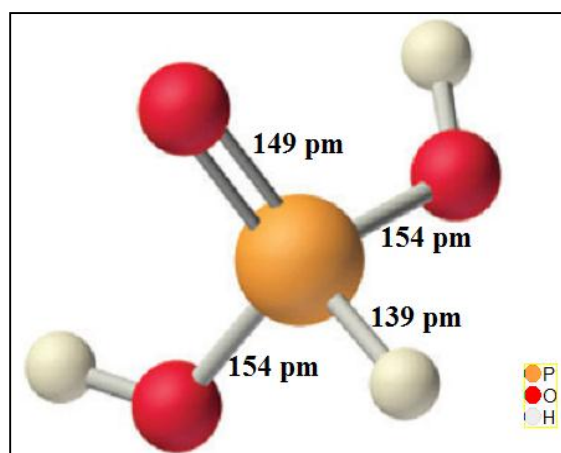


Figure 2 : Modèle moléculaire et distances des liaisons P-O et P-H dans H_3PO_3 .

La Figure 3(a) représente la projection de la structure de l'acide phosphoreux selon la direction [100]. Elle peut être décrite par un ensemble de couches perpendiculaires à la direction c , ces couches sont liées par des liaisons hydrogène. La Figure 3(b) montre une projection d'une couche isolée selon la direction [001] [30].

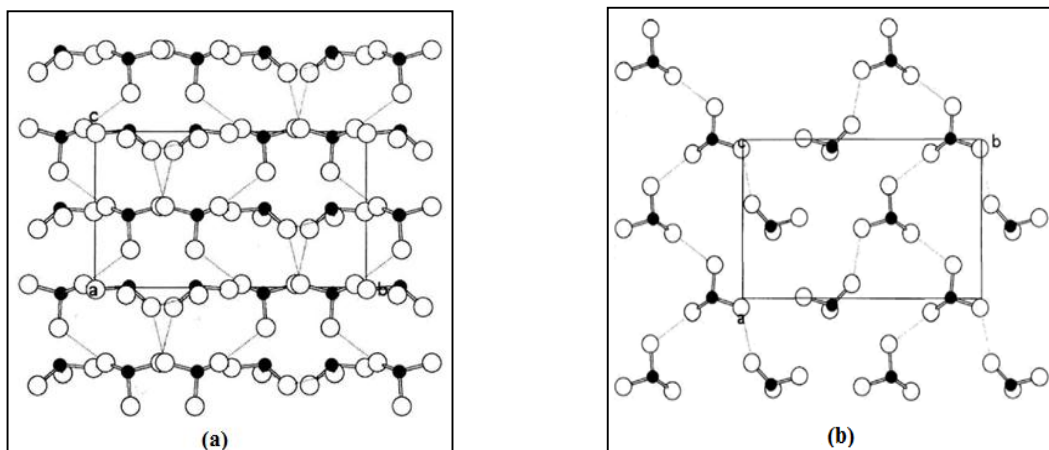


Figure 3 : (a) Projection de la structure de H_3PO_3 selon la direction $[100]$, (b) Projection d'une couche isolée selon la direction $[001]$. Les cercles noirs et vides représentent respectivement les atomes de phosphore et d'oxygène. Les liaisons hydrogène sont représentées par des pointillés [30].

Les valeurs des coordonnées atomiques ainsi que les facteurs d'agitation thermique obtenues par G. Becker *et al.* [103] pour H_3PO_3 sont consignées dans le Tableau 2.

Dans la molécule H_3PO_3 , une des liaisons P-O est plus courte par rapport aux deux autres et un des angles de liaisons est considérablement plus petit que les autres. La petite distance, correspondant à la double liaison P=O, a une longueur approximative de 1,49 Å. Les deux autres liaisons P-OH ont des valeurs proches de 1,54 Å. Tous les angles impliquant la liaison P=O courte sont plus importants que l'angle tétraédrique, leur valeur moyenne étant de 114°. Les molécules de H_3PO_3 sont interconnectées par des liaisons hydrogène. Chaque molécule s'engage dans 4 liaisons hydrogène asymétriques où chaque groupe hydroxyle OH agit en tant que donneurs et n'est impliqué que dans une seule liaison hydrogène alors que l'oxygène terminal prend part à deux liaisons hydrogène [92, 103].

Tableau 2 : Modèle moléculaire et distances des liaisons P-O et P-H dans H_3PO_3 .

Atomes	x	y	z	U11	U22	U33	U12	U13	U23
P1	0,0088(3)	0,1240(2)	0,0	0,0054(7)	0,0051 (7)	0,0072 (8)	0,0000 (6)	0,0008 (7)	-0,0006 (7)
O11	0,2225(3)	0,1185(2)	-0,0327(5)	0,0012 (6)	0,0046 (6)	0,0123 (9)	0,0005 (5)	-0,0014 (7)	0,0013 (7)
O12	-0,090(3)	0,0010(2)	-0,0360 (5)	0,0039 (6)	0,0017 (6)	0,0088 (8)	0,0003 (5)	0,0009 (7)	-0,0003 (6)
O13	-0,0899(3)	0,2068 (2)	-0,1313 (5)	0,0056 (7)	0,0047 (7)	0,0034 (8)	0,0016 (6)	-0,0008 (6)	0,0005 (7)
H1	-0,0261(7)	0,1491 (4)	0,1972 (7)	0,023 (2)	0,024 (2)	0,007 (1)	0,002 (2)	0,002 (1)	-0,005 (1)
H11	0,2916 (6)	0,1902 (3)	-0,0595 (9)	0,017 (2)	0,011 (1)	0,025 (2)	-0,005 (1)	0,000 (2)	0,002 (2)
H12	-0,1842(5)	-0,0182(3)	0,0238 (8)	0,010 (1)	0,017 (1)	0,022 (2)	-0,003 (1)	0,001 (2)	-0,002 (2)
P2	0,0476 (3)	0,3765 (2)	0,4582 (5)	0,0061 (7)	0,0051 (7)	0,0057 (8)	0,0004 (6)	0,0013 (7)	0,0002 (7)
O21	0,0935 (3)	0,3678 (2)	0,2340 (5)	0,0067 (8)	0,0046 (7)	0,0049 (7)	0,0012 (6)	0,0010 (7)	0,0006 (6)
O22	-0,0055(3)	0,2547 (2)	0,5097 (5)	0,0100 (7)	0,0027 (6)	0,0051 (7)	-0,0012(6)	0,0012 (7)	0,0008 (7)
O23	-0,0973(3)	0,4618 (2)	0,5077 (5)	0,0036 (7)	0,0041 (7)	0,0075 (8)	0,0012 (5)	-0,0005 (7)	-0,0024 (7)
H2	0,2121(6)	0,4010 (4)	0,5587 (8)	0,012 (2)	0,023 (2)	0,022 (2)	-0,003 (1)	-0,006 (1)	0,000 (2)
H21	0,0796 (6)	0,4383 (3)	0,1514 (8)	0,020 (2)	0,013 (2)	0,015 (2)	0,004 (1)	0,002 (1)	0,006 (1)
H22	-0,0345(7)	0,2362 (4)	0,6519 (8)	0,022 (2)	0,016 (2)	0,012 (2)	0,000 (1)	0,003 (2)	0,003 (1)

Les Tableaux 3 et 4 donnent respectivement les distances interatomiques et les angles de liaisons de l'acide phosphoreux obtenus par diffraction neutronique [100, 103] et par diffraction des rayons X [92, 103]. La comparaison des valeurs trouvées par les deux techniques, pour ces études menées différemment, n'a révélé aucune différence significative quant aux distances et aux angles entre les atomes de phosphore et d'oxygène.

Tableau 3 : Distances interatomiques de H_3PO_3 obtenues par diffraction des rayons X et diffraction neutronique.

	Rayons X		Neutrons	
	[92]	[103]	[100]	[103]
P-O(H)(1)	1,526	1,550(3)	1,54	1,549(3)
	1,544	1,553(4)	1,544	1,551(5)
P-O(H)(2)	1,535	1,544(3)	1,552	1,553(3)
	1,552	1,538(3)	1,558	1,551(3)
P-O(3)	1,451	1,497(3)	1,482	1,508(3)
	1,485	1,493(3)	1,508	1,497(3)
P-H	—	1,37(6)	1,39	1,386(5)
	—	1,26(5)		1,391(5)
O(1)-H(1)	—	0,79(5)	0,97	1,01(5)
	—	0,86(6)		1,018(5)
O(2)-H(2)	—	0,89(6)	0,97	0,999(4)
	—	0,88(7)		1,006(6)

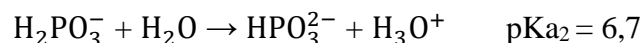
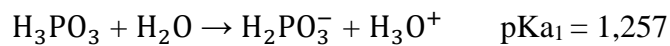
Tableau 4 : Angles de liaison de H_3PO_3 obtenus par diffraction des rayons X et diffraction neutronique.

	Rayons X		Neutrons	
	[92]	[103]	[100]	[103]
O(1)-P-O(2)	103	100,9(1)	103	101,6(2)
	101	101,4(2)		102,0(2)
O(1)-P=O(3)	114	114,3(2)	114,4	114,1(2)
	111	114,7(2)		114,3(2)
O(2)-P=O(3)	114	114,0(2)	114	114,2(2)
	117	115,4(2)		115,2(2)

La distance P-H a été déterminée avec précision dans PH_3 [104] comme étant de 1,4206 Å. Dans l'étude structurale par diffraction des rayons X de LiH_2PO_3 [105], des positions approximatives pour les atomes d'hydrogène ont indiqué une distance P-H très courte de l'ordre de 1,17 Å. Pour la molécule H_3PO_3 , les valeurs 1,37 et 1,26 Å ont été trouvées par G. Becker *et al.* [103] moyennant la diffraction des rayons X. Dans l'étude de diffraction des neutrons, B. O. Loopstra [100] a suggéré la valeur de 1,39 Å pour la distance P-H dans H_3PO_3 et G. Becker *et al.* [103] ont trouvé les distances 1,386 et 1,391 Å.

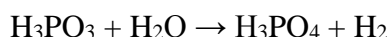
II-4-3-3. Dissociation de l'acide phosphoreux

H_3PO_3 est un acide diprotique capable de céder deux protons en formant successivement deux bases conjuguées : l'ion phosphite hydrogéné H_2PO_3^- et l'ion phosphite HPO_3^{2-} . Dans les solutions aqueuses, H_3PO_3 se dissocie selon les équations suivantes [64] :



Ces valeurs des pKa sont données à 25 °C, elles augmentent avec la température [64].

L'acide phosphoreux H_3PO_3 forme deux séries de sels. Des sels acides contenant H_2PO_3^- et des sels neutres contenant HPO_3^{2-} . Lorsqu'il est chauffé en l'absence d'eau à des températures supérieures à 180 °C, l'acide phosphoreux se décompose pour donner l'acide phosphorique et la phosphine. En présence d'eau, il donne l'acide phosphorique et d'hydrogène. Les équations de la décomposition thermique de l'acide phosphoreux sont :



L'acide phosphorique H_3PO_4 est le seul composé d'oxygène et de phosphore qui jouisse d'une grande stabilité. Les autres passent, par action de la chaleur, en acide phosphorique [66].

L'oxydation de l'acide phosphoreux par plusieurs oxydants tels que le chrome (VI) [73], le chlorure diazonium [106], le persulfate [107], le thallium (III) [108] et le Cu (II) [109] a été étudiée.

III. Etudes antérieures de quelques phosphites

Si l'on passe en revue les différents travaux scientifiques portant sur les phosphites, on se rendra compte que beaucoup de ces composés ont été préparés et caractérisés jusqu'à présent et une grande diversité de structures a été observée. Toutes les études structurales traitant ces composés décèlent qu'ils cristallisent en présence des groupements phosphite HPO_3^{2-} et/ou hydrogénophosphite H_2PO_3^- liés entre eux ou aux autres constituants pour former un réseau tridimensionnel. Dans cette partie sera présenté succinctement un rappel bibliographique d'un grand nombre de travaux concernant la synthèse et la caractérisation des phosphites alcalins, alcalino-terreux, de métaux de transition et/ou des ions lanthanides ainsi que des phosphites hybrides organiques-inorganiques.

III-1. Phosphites simples de cations monovalents

$2\text{KH}_2\text{PO}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_3$ a été préparé par réaction entre l'acide phosphoreux et l'hydrogénophosphite de potassium. La caractérisation structurale par rayons X a montré que ce composé cristallise dans le groupe d'espace $\text{P}\bar{1}$ du système triclinique. Les groupements hydrogénophosphite et les molécules d'acide sont liés par des liaisons hydrogène relativement fortes pour former un réseau tridimensionnel. Les cations K^+ forment des colonnes parallèles à l'axe a, Chaque cation est entouré par sept atomes d'oxygène [110]. Deux années plus tard, un autre phosphite de potassium a été synthétisé, il s'agit de KH_2PO_3 qui cristallise dans le groupe d'espace $\text{P}2_1/c$ du système monoclinique [111]. Dans ce composé, des chaînes infinies ayant la composition $[\text{HPO}_3\text{H}]_n^-$ orientées parallèlement à la direction [201] ont été obtenues suite aux interactions par ponts hydrogène entre les tétraèdres HPO_3 . La connexion entre ces chaînes est assurée par les cations K^+ .

Des chaînes similaires ont été aussi observées dans l'hydrogénophosphite de lithium LiH_2PO_3 [105]. L'analyse par diffraction des rayons X montre que la structure de ce composé est orthorhombique et appartient au groupe d'espace $\text{P}2_1nb$. Chaque cation Li^+ occupe un site tétraédrique, il est lié à quatre atomes d'oxygène provenant de quatre groupements H_2PO_3 différents. Postérieurement, la structure LiH_2PO_3 a été réexaminée par d'autres auteurs moyennant la diffraction des neutrons [112], ce qui a permis de positionner les atomes d'hydrogène avec plus de précision. Les deux méthodes d'analyse ne présentent pas de différences significatives à l'exception de la distance P-H. Elle était de l'ordre de 1,17 Å, donc très courte par la diffraction des rayons X, et elle passe à 1,39 Å par la diffraction neutronique. Cette dernière valeur est comparable à celles trouvées dans l'hypophosphite de calcium (1,39 Å) [100] et dans la phosphine (1,42 Å) [104]. Ce constat permet aux auteurs d'admettre que la liaison P-H possède un caractère similaire pour les différents états d'oxydation.

L'investigation du phosphite de dilithium monohydrate de formule $\text{Li}_2\text{HPO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, menée en 2010, affirme que cette phase cristallise dans un système monoclinique de groupe d'espace $\text{P}2_1/c$ [113]. La structure contient deux types de tétraèdres LiO_4 . Dans le premier, l'atome de Li est entouré par quatre atomes d'oxygène de quatre groupements HPO_3^{2-} , chaque polyèdre étant connecté avec quatre autres polyèdres. Dans le deuxième, le tétraèdre $\text{LiO}_3(\text{OH}_2)$ est entouré par trois atomes d'oxygène de trois groupements HPO_3^{2-} et un atome d'oxygène de la molécule d'eau, ce polyèdre est connecté avec trois autres. Les unités HPO_3^{2-} sont liées avec des ponts O-Li-O pour former des couches prolongées le long du plan ab. Une deuxième

molécule d'eau de cette structure réside entre ces couches. Les deux molécules d'eau participent à un réseau de liaisons hydrogène qui relie les couches parallèles.

Dans la littérature, plusieurs phosphites simples de sodium ont été étudiés et leurs formules ont été déterminées. Le phosphite de sodium pentahydraté $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [114] cristallise dans le système orthorhombique avec le groupe d'espace $\text{Pmn}2_1$, les molécules d'eau et les ions phosphites sont liés entre eux par des liaisons hydrogène et forment ainsi un réseau tridimensionnel à structure ouverte. Les deux cations monovalents Na^+ sont positionnés dans deux grands trous et possèdent des environnements différents. L'un adopte une coordination octaédrique légèrement déformée avec six atomes d'oxygène. L'autre est lié à cinq atomes d'oxygène, tous provenant de molécules d'eau, définissant alors une pyramide à base carrée. La déshydratation de ce sel pentahydraté mène, en 2005 [115], au phosphite disodique anhydre, Na_2HPO_3 , qui cristallise dans le groupe d'espace $\text{P}2_1/\text{n}$. La structure cristalline de ce phosphite se compose de deux types fondamentaux de polyèdres « sodium-oxygène » : les bipyramides tétraogonaux $\text{Na}(1)\text{-O}_6$ et les bipyramides trigonales $\text{Na}(2)\text{-O}_5$ auxquels s'ajoutent les groupements HPO_3 . Les polyèdres $\text{Na}(1)\text{-O}_6$ sont reliés par des arêtes communes formant des chaînes infinies le long de $[010]$, qui à leur tour participent par les sommets restants pour former des couches perpendiculaires à $[100]$. Les polyèdres $\text{Na}(2)\text{-O}_5$, quant à eux, partagent quatre sommets communs formant des couches ondulées perpendiculaires à $[100]$. Les couches $\text{Na}(1)\text{-O}_6$ et $\text{Na}(2)\text{-O}_5$ sont interconnectées par des sommets communs, ce qui donne une charpente tridimensionnelle (Figure 4).

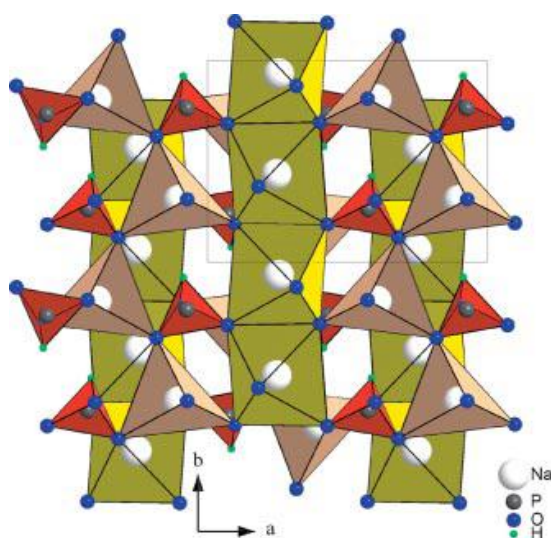


Figure 4 : Projection de la structure cristalline de Na_2HPO_3 selon la direction $[001]$ [115].

R. G. Hazell *et al.* [116] ont rapporté la structure cristalline d'un hydrogénophosphite de sodium ayant la formule $\text{Na}_{0.5}\text{H}_{2.5}\text{PO}_3$. Ce sel cristallise dans un système trigonal de groupe d'espace $\text{P}\bar{3}1\text{c}$. Chaque tétraèdre P est relié à trois autres par de fortes liaisons hydrogène de sorte que des feuilles infinies d'une composition $[\text{H}_{2.5}\text{PO}_3]_n^{(n/2)-}$ soient formées dans la structure parallèlement au plan (xy). Ces feuilles sont maintenues ensemble par les ions Na^+ . Pour ce composé, les auteurs ont plutôt préféré la formule $\text{Na}_{0.5}\text{H}_{2.5}\text{PO}_3$ que $\text{NaH}_2\text{PO}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_3$ étant donné que tous les atomes de phosphore P sont équivalents dans la structure.

D'autres phosphites acides simples MH_2PO_3 ($\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}$) ont été synthétisés et caractérisés [117]. Chacun de ces composés a été obtenu suite à une réaction du carbonate de Rb, Cs ou Tl avec une solution d'acide phosphoreux. Les structures cristallines ont été étudiées par une analyse de diffraction des rayons X sur monocristal. Les deux premiers composés sont isostructuraux et cristallisent dans un groupe spatial centrosymétrique $\text{P}2_1/\text{c}$ du système monoclinique avec $Z = 8$. Chaque atome métallique est entouré par huit atomes d'oxygène provenant de huit tétraèdres HPO_3 . Contrairement aux structures précédentes, TlH_2PO_3 cristallise dans un groupe spatial non centrosymétrique $\text{Pna}2_1$ du système orthorhombique avec $Z = 4$. L'atome Tl est entouré par cinq atomes d'oxygène appartenant à cinq groupements HPO_3 différents. Dans toutes ces structures, les tétraèdres HPO_3 sont reliés entre eux par des liaisons hydrogène aboutissant ainsi à des chaînes infinies $[\text{HPO}_3]_n^-$, qui à leur tour forment des couches s'alternant avec les couches établies par les cations métalliques. Les couches de chaînes anioniques sont planaires pour les phosphites de Tl par contre elles sont ondulées pour les phosphites de Rb et de Cs.

Cinq phosphites métalliques monovalents superacides à savoir $(\text{RbH}_2\text{PO}_3)_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_3$ (1), $(\text{TlH}_2\text{PO}_3)_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_3$ (2), $\text{KH}_2\text{PO}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_3$ (3), $\alpha\text{-CsH}_2\text{PO}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_3$ (4) et $\beta\text{-CsH}_2\text{PO}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_3$ (5), ont été synthétisés par E. V. Kosterina *et al.* [118], en faisant réagir les carbonates de Rb, Tl, K ou Cs avec de l'acide phosphoreux en excès. Les phases (1) et (2) cristallisent dans le groupe d'espace centrosymétrique $\text{P}\bar{1}$. Les composés (3) et (5) cristallisent respectivement, dans les groupes spatiaux centrosymétriques $\text{P}2_1/\text{c}$ et $\text{C}2/\text{c}$ du système monoclinique, néanmoins le phosphite (4) cristallise dans le groupe non-centrosymétrique $\text{P}2_12_12_1$ du système orthorhombique. Dans toutes ces structures, les métaux monovalents ne sont pas tous coordonnés de la même façon : l'atome du rubidium est environné par sept atomes d'oxygène, l'atome de thallium et l'atome de césium du composé (4) sont entourés chacun par huit atomes

d'oxygène. L'atome K est coordonné à neuf atomes d'oxygène, tandis que l'atome Cs du composé (5) est environné par dix atomes d'oxygène.

M. Rafiq *et al.* [119] ont réussi à obtenir des monocristaux de $(\text{NH}_4)_2(\text{HPO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$ suite à une évaporation lente d'une solution d'acide phosphoreux neutralisée par une solution d'ammoniaque. Ce phosphite, ne présentant que des atomes légers, cristallise dans un système monoclinique de groupe d'espace $\text{P}2_1/\text{c}$. La longueur de la liaison P-H a été consignée égale à 1,34(1) Å, conséquemment à une localisation parfaite de tous les atomes d'hydrogène. D'après les auteurs, la substitution de l'oxygène par l'hydrogène, dans le groupement H_2PO_3 , conduit à une augmentation de la distance P-H ; elle passe de 1,34 Å dans H_2PO_3 à 1,39 Å dans H_2PO_2 puis à 1,419 Å dans PH_3 . La distance P-O reste à peu près constante.

III-2. Phosphites simples de cations divalents (alcalino-terreux et métaux de transition)

Les phosphites simples de cations divalents ont été l'objet de plusieurs travaux depuis de nombreuses décennies. Ces matériaux sont caractérisés par l'existence de cations divalents liés aux groupements phosphites HPO_3^{2-} et/ou hydrogèno-phosphites H_2PO_3^- .

Le phosphite de magnésium hexahydraté $\text{Mg}(\text{HPO}_3)\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a été premièrement mis en évidence par D. E. C. Corbridge [120]. La structure de ce composé est construite à partir d'ions tétraédriques HPO_3^{2-} et de groupements octaédriques $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, qui sont liés entre eux par un système continu de liaisons hydrogène pour former un réseau tridimensionnel. Bien que les atomes d'hydrogène n'étaient pas localisés, ces liaisons hydrogène ont été proposées en se basant sur les distances O...O qui sont proches. Une détermination fortement précise de $\text{Mg}(\text{HPO}_3)\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a été entreprise par R. P. Douglas *et al.* [121] moyennant la diffraction des rayons X et des neutrons. L'étude a été réalisée à une température réduite (108 K) pour minimiser l'agitation thermique des atomes d'hydrogène et pour augmenter de ce fait, leur contribution dans le modèle de diffraction. L'affinement des positions des atomes d'hydrogène a confirmé le réseau de ponts hydrogène qui a été suggéré dans le travail de D. E. C. Corbridge [120]. Il permet aussi une élucidation complète de ce réseau : chaque anion HPO_3^{2-} est relié à sept octaèdres $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ par neuf liaisons hydrogène et chaque cation $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ fait trois liaisons hydrogène supplémentaires à des cations voisins, produisant un réseau tridimensionnel.

Le phosphite acide de strontium de formule $\text{Sr}(\text{H}_2\text{PO}_3)_2$ a été étudié par R. Ouarsal *et al.* [122]. Ce composé cristallise dans un système triclinique de groupe d'espace $\text{P}\bar{1}$. Le cation de strontium est entouré par huit atomes d'oxygène de six groupements H_2PO_3 liés de manière monodentate et un autre groupement H_2PO_3 lié de manière bidentate, formant alors un antiprisme à base carré. Les antiprismes SrO_8 partagent quatre sommets entre eux et sont connectés par des liaisons O-P-O pour former des couches perpendiculaires à l'axe cristallographique c.

R. Ouarsal *et al.* [123] ont aussi synthétisé et caractérisé un autre phosphite acide $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_3)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ qui cristallise dans un système monoclinique de groupe d'espace $\text{P}2_1/\text{n}$. Les cations Ba^{2+} occupent deux positions cristallographiques indépendantes et sont connectés à neuf atomes d'oxygène. L'atome de Ba(1) est entouré de sept groupements hydrogénophosphate liés de façon monodentate et de deux molécules d'eau. Le Ba(2) est entouré par cinq groupements hydrogénophosphate liés de façon monodentate et deux autres groupements liés de façon bidentate. Deux polyèdres voisins BaO_9 , reliés par un centre de symétrie, partagent une arête O-O, pour former un dimère Ba_2O_{16} . Deux de ces dimères sont reliés entre eux et donne naissance à un double canal parallèle à la direction [010].

Le phosphite neutre $\text{Pb}_2(\text{HPO}_3)(\text{NO}_3)_2$ a été synthétisé par la méthode de chimie douce [124]. Il cristallise dans un système orthorhombique de groupe d'espace $\text{Pmn}2_1$, avec deux motifs par maille. L'unité asymétrique est constituée de deux ions Pb^{2+} distincts, de deux groupes de nitrate indépendants et d'un ion phosphite. Chaque ion de plomb est coordonné de façon irrégulière par dix atomes d'oxygène. La connectivité des unités PbO_{10} , NO_3^- et HPO_3^{2-} dans la structure cristalline aboutit à un réseau tridimensionnel.

La synthèse du phosphite $\text{Pb}_2(\text{HPO}_3)(\text{NO}_3)_2$ a été reprise par J. L. Song *et al.* [125] dans le but d'étudier ses propriétés optiques non linéaires. Ces mêmes auteurs ont aussi préparé, par réaction hydrothermale, $\text{Pb}_2(\text{HPO}_3)_2$ qui cristallise dans le groupe d'espace $\text{Cmc}2_1$ du système orthorhombique. Son unité asymétrique renferme trois atomes de plomb Pb et trois groupements phosphites HPO_3 . Pb(1) est entouré par six atomes d'oxygène provenant de cinq anions HPO_3^{2-} formant une pyramide pentagonale déformée, Pb(2) est coordonnée par cinq atomes d'oxygène à partir de cinq anions HPO_3^{2-} dans une géométrie de pyramide tétragonale, tandis que Pb(3) se trouve dans une géométrie pyramidale heptagonale distordue formé par 7 atomes d'oxygène découlant de six anions HPO_3^{2-} . Les liaisons Pb-O des trois polyèdres PbO_x

($x = 5, 6$ ou 7) sont situées du même côté de l'atome de Pb, de sorte que tous les ions Pb^{2+} présentent des paires libres stéréochimiquement actives. Les propriétés optiques non linéaires des deux composés et leur stabilité thermique ont été étudiées. Dans $\text{Pb}_2(\text{HPO}_3)(\text{NO}_3)_2$, l'effet synergique des paires d'électrons libres stéréochimiquement actives des cations Pb^{2+} et les systèmes π -conjugués de NO_3 produisent une réponse modérée de génération de seconde harmonique. Cette caractéristique est inexistante dans le composé $\text{Pb}_2(\text{HPO}_3)_2$.

Le phosphite acide $\text{Cd}(\text{H}_2\text{PO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ cristallise dans le groupe spatial $\text{P}\bar{1}$ du système triclinique [126]. Son arrangement structural est caractérisé par un réseau tridimensionnel construit par des octaèdres déformés CdO_6 et des groupements HPO_3^{2-} . Dans cette structure, deux anions hydrogénophosphites H_2PO_3^- sont reliés par une liaison hydrogène et peuvent être considérés comme un anion diorthophosphite $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6^{2-}$. Une autre liaison hydrogène est établie entre l'anion H_2PO_3^- et la molécule d'eau.

La détermination structurale du premier phosphite acide alcalino-terreux a été réalisée, en 1984, par A. Larbot *et al.* [127]. Il s'agit de la phase $\text{Ca}(\text{HPO}_3\text{H})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ qui cristallise dans un système triclinique avec $\text{P}\bar{1}$ comme groupe d'espace. La maille cristalline renferme deux anions H_2PO_3^- indépendants, une molécule d'eau et un cation Ca^{2+} qui est environné par sept atomes d'oxygène pour former un prisme trigonal monocapé. Le réseau cristallin correspondant est décrit par des chaînes parallèles, formées à partir de groupements H_2PO_3^- et de molécules d'eau liés entre eux par des liaisons hydrogène. La connexion entre ces chaînes est assurée par les polyèdres de coordination de l'atome de calcium. La structure cristalline de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a été reprise par H.M. Amir [128] à 173 K en se basant sur 4179 réflexions dans une gamme d'angle de diffraction allant de 1 à $32,82^\circ$ plutôt que 20 réflexions dans une gamme de $1-25^\circ$ dans l'étude de A. Larbot *et al.* [127]. Ces deux études, consacrées à la structure cristalline de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, converge vers le même résultat.

La structure monocristalline du phosphite de cuivre dihydraté $\text{CuHPO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a été décrite pour la première fois par M. Handlovic [129]. Cette phase cristallise dans le système orthorhombique de groupe d'espace $\text{P}2_12_12_1$. La valeur finale du facteur de résolution R étant de 0,114. Les positions des atomes d'hydrogène n'ont pas été déterminées. L'atome de cuivre possède un environnement octaédrique déformé, il est entouré par six atomes d'oxygène provenant de trois groupements phosphite différents et de trois molécules d'eau. Les octaèdres CuO_6 sont reliés aux sommets pour former des chaînes orientées le long de l'axe b. Ces chaînes

sont liées entre elles au moyen de groupements H_2PO_3^- . La structure de $\text{CuHPO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a été redéterminée par El Bali *et al.* [130]. Les résultats trouvés confirment la structure de M. Handlovic [129], mais la valeur du facteur de résolution a été réduite d'un facteur de dix ; aussi, tous les atomes d'hydrogène ont pu être localisés et affinés. Ce composé est intéressant en raison de l'effet Jahn-Teller qui est responsable de la distorsion de la géométrie octaédrique de l'atome du cuivre ainsi que de sa structure microporeuse. Le phosphite de cuivre $\text{CuHPO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est isostructural avec le composé $\text{CrHPO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [131], qui est soumis à une distorsion Jahn-Teller similaire en raison de sa configuration d^4 .

Un autre phosphite simple de cuivre anhydre $\text{Cu}(\text{HPO}_3\text{H})_2$ a été étudié par M. Sghyar *et al.* [132]. Il cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/a$ du système monoclinique. Sa structure est constituée d'octaèdres CuO_6 et de tétraèdres H_2PO_3^- . Le cation Cu^{2+} présente, sous l'effet Jahn-Teller, une déformation quadratique de l'octaèdre avec quatre distances Cu–O courtes (1,927-1,980 Å) et deux longues (2,343-3,201 Å). Les polyèdres CuO_6 et H_2PO_3^- mettent en commun des atomes d'oxygène, contribuant ainsi à l'enchaînement structural tridimensionnel au sein duquel alternent deux octaèdres $[\text{CuO}_6]$ entourés de six tétraèdres H_2PO_3^- .

La structure cristalline et les propriétés magnétiques du phosphite de cobalt monohydraté $\text{Co}(\text{HPO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ont été déterminées [133]. Ce solide, élaboré par voie hydrothermale, cristallise dans le groupe spatial $Pca2_1$ du système orthorhombique, sa structure se compose de couches reliées uniquement par des liaisons hydrogène établies entre les molécules d'eau et les atomes d'oxygène libres provenant des groupements phosphite. Ces couches peuvent être considérées comme formées par des chaînes en zigzag d'octaèdres déformés CoO_6 partageant des arêtes. Les polyèdres CoO_6 sont coordonnés par cinq atomes d'oxygène à partir d'ions HPO_3^{2-} et une molécule H_2O . Les mesures de la susceptibilité magnétique montrent un pic pointu à $T_c = (10,8 \pm 0,1)$ K et sont compatibles avec la transition de l'ordre magnétique d'un à deux dimensions ce qui est en accord avec la structure.

En 2005, U. C. Chung *et al.* [134] ont publié la synthèse hydrothermale ainsi que les études structurale, thermique, spectroscopiques et magnétique du phosphite de manganèse $\text{Mn}(\text{HPO}_3)$. La résolution par diffraction des rayons X sur monocristal montre que ce phosphite cristallise dans le groupe spatial $P2_1/c$ du système monoclinique. La structure de $\text{Mn}(\text{HPO}_3)$ consiste en un réseau tridimensionnel compact formé par des octaèdres MnO_6 partageant des arêtes et liés aux tétraèdres HPO_3 par les atomes d'oxygène. L'étude thermique a été réalisée

par analyse thermogravimétrique différentielle ATG/ATD, elle montre que cette phase présente une stabilité thermique élevée. Ce n'est qu'à 580°C qu'il y a une transition rapide de $\text{Mn}(\text{HPO}_3)$ en pyrophosphate de manganèse $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ suite à une réaction d'oxydation. Les mesures magnétiques indiquent des interactions anti-ferromagnétiques avec une transition ferromagnétique à 15 K.

Le phosphite de manganèse $(\text{H}_3\text{O})_2\text{Mn}_2(\text{HPO}_3)_3$ a été élaboré, dans des conditions sans solvant, par voie hydrothermale à partir de $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, H_3PO_3 et de carbonate de guanidine [135]. Le mélange est scellé dans un autoclave en acier revêtu de téflon où il subit un traitement à 150 °C pendant 8 jours. La structure de ce composé a été déterminée dans un système hexagonal de groupe d'espace $\text{P6}_3/\text{mmc}$. Elle est décrite par des doubles couches formées par les groupements MnO_6 et HPO_3 . Les analyses thermogravimétriques, effectuées dans un flux d'azote, montre qu'il y a une perte de poids de 14,74 % entre 200 et 400 °C attribuée au départ de molécules d'eau H_2O et de phosphine PH_3 .

Un phosphite d'indium de formule $[\text{H}_3\text{O}]\text{In}(\text{HPO}_3)_2$ a été préparé dans des conditions hydrothermales. L'analyse par diffraction des rayons X sur monocristal révèle qu'il cristallise dans le groupe spatial hexagonal $\text{P6}_3\text{mc}$. Il présente une structure en couches, construite par connexion entre les octaèdres InO_6 et les pseudo-pyramides HPO_3 . Les couches adjacentes sont empilées parallèlement les unes aux autres dans une séquence ABAB. Les molécules d'eau protonées équilibrent les charges et se situent entre les couches [136].

J. L. Song *et al.* [137] ont décrit la préparation, la structure et les propriétés optiques de nanofeuilles de phosphite d'étain. Ces derniers ont été synthétisés en deux étapes distinctes : la première consiste en la préparation de cristaux en vrac de SnHPO_3 obtenus par mélange de SnCl_2 , H_3PO_3 et H_2O , scellés dans un autoclave et chauffé à 210°C pendant quatre jours, c'est ainsi que des cristaux de SnHPO_3 en forme de lamelles incolores ont été obtenus. La deuxième étape repose sur la suspension de l'échantillon en vrac dans une solution d'éthanol suivi par une soumission à un traitement aux ultrasons pendant 6 h à température ambiante, des nanofeuillets SnHPO_3 d'une épaisseur de 2,6 nm ont été obtenus. SnHPO_3 cristallise dans le groupe d'espace monoclinique polaire Cc. La monocouche SnHPO_3 présentant de bonnes propriétés intrinsèques de piézoélectricité par conséquent, ce matériau pourrait être un bon candidat pour concevoir des nano-dispositifs électro-optiques.

Le zinc est un métal qui possède diverses propriétés importantes, c'est dans ce cadre qu'un très grand nombre de composés zincophosphites ont été synthétisés et caractérisés. Cependant, l'investigation des zincophosphites purement inorganiques est particulièrement rare par rapport aux phases organiques dans lesquelles différents agents organiques ont été utilisés. Quelques phosphites simples de zinc hydratés ont été étudiés. Le premier, $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ qui est synthétisé en solution aqueuse [138], cristallise dans un système rhomboédrique de groupe d'espace $\bar{R}3$. Sa structure est construite à partir d'octaèdres ZnO_6 et de tétraèdres $\text{HPO}_2(\text{OH})$ partageant des sommets et donnant naissance, le long de l'axe c , à des tunnels infinis de diamètre constant.

Le composé $[\text{Zn}_2(\text{HPO}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [138] cristallise dans un système triclinique de groupe d'espace $\bar{P}1$. Sa structure renferme trois atomes de Zn cristallographiquement indépendants. Zn(1) et Zn(3) ont une coordination octaédrique, tandis que Zn(2) présente une coordination tétraédrique. Les polyèdres du Zinc sont liés aux groupements phosphites afin de produire des canaux parallèles le long de l'axe b . Ces canaux emprisonnent des molécules d'eau de cristallisation.

Un autre phosphite de zinc $\text{Zn}(\text{HPO}_3\text{H})_2 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$ a été publié par J. Durand *et al.* [139]. Il cristallise dans le système rhomboédrique ($\bar{R}3$). Sa structure est caractérisée par un réseau tridimensionnel d'octaèdres ZnO_6 et d'anions hydrogénophosphite H_2PO_3^- ménageant de larges canaux autour de l'axe inverse d'ordre 3, dans lesquels se placent les molécules d'eau. Les canaux ont un diamètre d'environ 7 Å indiquant que les molécules d'eau sont très peu liées.

L'investigation de la phase $\text{Zn}_3(\text{HPO}_3)_4 \cdot \text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6$ a été accomplie par W. Chen *et al.* [140]. La synthèse de ce zincophosphite a été menée par voie hydrothermale et nécessite la présence de l'amine organique (n -tripropyl amine) qui n'est pas incorporé dans la structure du produit, il joue juste le rôle d'agent dirigeant la structure. La résolution structurale montre que ce composé présente une structure orthorhombique de groupe d'espace Fddd . Les atomes de zinc présentent deux formes de coordination différentes : tétraédrique et octaédrique. La structure est construite à partir de pseudo-pyramides HPO_3 et des tétraèdres ZnO_4 partageant des sommets, donnant lieu à un réseau tridimensionnel avec de grands canaux cycliques à 8 et 16 chaînons. Les complexes octaédriques $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ sont encapsulés dans les canaux à 16 chaînons et donnent lieu à un équilibre de charge. L'étude du comportement thermique de cette

phase a été réalisée au moyen des analyses thermogravimétrique et différentielle ATG/ATD. Elle montre une perte de masse de 14,7%, dans la plage de température de 17 à 300°C, due à l'élimination totale des molécules d'eau. Ce résultat s'entend approximativement avec la perte de masse théorique. L'apparition de trois pics exothermiques et l'augmentation de poids dans la plage de température 300-800°C correspondent à une oxydation aérienne du phosphite en phosphate. Le diagramme de diffraction des rayons X sur poudre obtenue par calcination de l'échantillon à 650°C pendant 2 heures confirme que la phase étudiée recristallise en β - $Zn_2P_2O_7$. La phase reste stable jusqu'à 800°C, température finale du traitement.

Les phosphites de formule générale $M_{11}(HPO_3)_8(OH)_6$ (M = métal divalent) ont été synthétisés et caractérisés par plusieurs chercheurs. Leurs propriétés électrochimiques ont été aussi étudiées pour certains métaux divalents. M. D. Marcos *et al.* [141] étant les premiers qui ont synthétisé, par voie hydrothermale, des structures microporeuses cristallines $M_{11}(HPO_3)_8(OH)_6$ (M = Zn, Co, Ni) en utilisant l'hydrogénophosphite de potassium (K_2HPO_3) comme source de phosphore. Les structures cristallines des phosphites de cobalt et de nickel ont été affinées sur poudre par la méthode de Rietveld en se basant sur les données cristallines du composé isostructural $Zn_{11}(HPO_3)_8(OH)_6$ [142]. Chacun de ces composés présente une structure hexagonale avec un groupe d'espace $P6_3mc$. Chaque métal M est lié à six atomes d'oxygène provenant de quatre ions phosphites et de deux ions hydroxyles. Les octaèdres cationiques MO_6 partagent des arêtes pour donner des doubles chaînes infinies s'étendant le long de l'axe c. Ces doubles chaînes cationiques se connectent entre elles par les sommets pour former une structure ouverte contenant deux types de canaux, un canal triangulaire occupé par un quart des fractions phosphites anioniques HPO_3^{2-} , l'autre hexagonal bordé par les trois quarts restants.

M. P. Attfield *et al.* [143] ont pu synthétiser deux autres phases $M_{11}(HPO_3)_8(OH)_6$ (M = Fe et Mn) iso structurales à $Zn_{11}(HPO_3)_8(OH)_6$ en employant H_3PO_3 comme source de phosphore. La structure contenant l'ion Fe^{2+} a été établie sur monocristal alors que la deuxième structure contenant l'ion Mn^{2+} a été déterminée par diffraction des rayons X sur poudre à l'aide de la méthode de Rietveld.

En 2010, L. Jin *et al.* [144] ont réussi à synthétiser des superstructures hémisphériques creuses $Mn_{11}(HPO_3)_8(OH)_6$ par la méthode solvothermale en utilisant comme réactifs $MnAc_2 \cdot 4H_2O$ et $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ et comme solvant, un mélange de N,N-diméthylformamide (DMF) et de l'eau.

Les ions HPO_3^{2-} ont été fournis via la réaction de dismutation des ions H_2PO_2^- . Le rendement et la morphologie du produit final ont été affectés par la température et le temps de réaction, la quantité de NaH_2PO_2 ainsi que par le rapport volumique DMF/eau. La présence de DMF dans le système sert à maintenir un environnement basique approprié, ce qui pourrait favoriser la dismutation de NaH_2PO_2 pour produire HPO_3^{2-} .

Les phosphites $\text{Co}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ ont été synthétisés de manières différentes en aboutissant à des architectures diversifiées ; c'est ainsi que la superstructure $\text{Co}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ en forme de fleur a été synthétisé via une voie hydrothermale en employant $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ comme source d'ions Co^{2+} , $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ comme source de phosphite et NaHCO_3 en tant qu'ajusteur de pH. Une certaine quantité d'ions Ni^{2+} a été ajoutée au milieu réactionnel, elle était utilisée comme contrôleur de morphologie. Les ions HPO_3^{2-} ont été fournis sur la base de la dismutation des ions H_2PO_2^- dans une solution basique faible. Les expériences ont montré que la présence de certains ions métalliques à la place de Ni^{2+} , tels que Cd^{2+} , Mn^{2+} , Ba^{2+} et Zn^{2+} pouvait affecter la morphologie du produit final. D'autres facteurs peuvent également influencer la morphologie de $\text{Co}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$, il s'agit du temps et de la température de réaction [145]. Une deuxième forme de phosphite de cobalt $\text{Co}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ a été trouvée, c'est une microarchitecture assemblée par des nano-rubans ultra-long. Ce composé a été aussi synthétisé par la méthode hydrothermale mais en l'absence d'agent structurant [146]. Une troisième forme de $\text{Co}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ a été obtenue récemment par D. H. Lee *et al.* [147], au moyen d'une méthode hydrothermale sans utilisation de template, ce phosphite de cobalt présente une structure microporeuse dont la granulométrie est de plusieurs micromètres. Les propriétés électrochimiques de ce composé ont été étudiées pour des systèmes de stockage d'énergie comme les supercondensateurs et le stockage d'hydrogène. Les capacités de l'électrode $\text{Co}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ ont été mesurées dans divers électrolytes aqueux (LiOH , NaOH et KOH) afin d'étudier le rôle des cations dans l'électrolyte. Les capacités du supercondensateur augmentent progressivement dans l'ordre Li^+ , Na^+ , K^+ . Par ailleurs, les capacités de stockage d'hydrogène diminuent progressivement au fur et à mesure que les espèces cationiques changent de Li^+ en Na^+ puis en K^+ ; c'est ainsi que dans LiOH , la valeur de la capacité est maximale et se maintient à plus de 90 % même après 30 cycles continus de charge-décharge. L'étude systématique démontre l'effet des espèces cationiques d'une solution électrolytique sur l'électrode $\text{Co}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ et fournit une instruction pour l'utilisation appropriée de chaque application de stockage d'énergie électrochimique.

III-3. Phosphites simples de lanthanides et de métaux trivalents

Dues à leur structure électronique, les éléments du groupe des terres rares possèdent des applications très intéressantes liées aux propriétés optiques, magnétiques ou catalytiques. C'est selon ce contexte que de nombreuses études ont permis de mettre en évidence divers types de sels neutres ou acides, de phosphites de terres rares. Ces composés, synthétisés soit en chimie douce, soit sous des conditions hydrothermales ou solvothérmiques, sont différents par leur degré d'hydratation, la nature du métal et les arrangements structuraux. Les phosphites de métaux trivalents (Al, Ga, Fe, Sc, Sb et In) sont aussi mentionnés dans ce paragraphe.

Une nouvelle famille de phosphites neutres isostructuraux de formule chimique $M_2(HPO_3)_3$ avec $M = Al$ [148], Ga [148], Fe [149] et Sc [150] a été mise en évidence. Tous ces phosphites cristallisent dans le système hexagonal ($P6_3/m$) et contiennent deux motifs par maille. L'arrangement structural est caractérisé par un réseau tridimensionnel d'octaèdres déformés MO_6 et de tétraèdres HPO_3^{2-} ménageant des canaux parallèles à l'axe c . Les octaèdres MO_6 sont liés par paires en mettant en commun leur face triangulaire engendrant des dimères M_2O_9 . Les tétraèdres HPO_3^{2-} , isolés les uns des autres, partagent leurs trois atomes d'oxygène avec trois unités M_2O_9 adjacentes. Il se développe ainsi des chaînes parallèles à l'axe c . L'étude du comportement thermique du composé $Sc_2(HPO_3)_3$ a été conduite dans des conditions inertes sous flux d'argon afin de limiter le nombre de réactions supplémentaires pendant la décomposition. Le processus de décomposition thermique, jusqu'à 1300 °C, a été débuté par une libération d'hydrogène suivi par une dismutation en vapeur de phosphore et en phosphates. Le processus peut être décrit par la réaction suivante :



La perte de poids totale attendue était en bon accord avec la perte de poids totale observée. Les produits solides ont été identifiés par diffraction des rayons X [151].

La réaction entre le trioxyde d'antimoine et une solution concentrée d'acide phosphoreux fournit un précipité volumineux qui, après un repos à 298 K pendant plus d'un an, donne des cristaux brunâtres de $Sb_2(HPO_3)_3$ [152]. Ce dernier cristallise dans une maille triclinique avec le groupe d'espace $\bar{1}$. La structure est constituée de tétraèdres HPO_3^{2-} isolés et d'atomes de Sb coordonnés par quatre atomes d'oxygène provenant de groupements phosphite.

La synthèse des phosphites de lanthane avait suscité un intérêt particulier, elle a été réalisée par plusieurs auteurs et au fil des ans, c'est dans ce domaine qu'on note l'investigation des composés $\text{La}(\text{H}_2\text{PO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en 1988 [153], $\text{LaH}(\text{HPO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en 1991 [154], $\text{La}(\text{H}_2\text{PO}_3)(\text{HPO}_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en 1992 [155], $\text{La}_2(\text{HPO}_3)_3$ en 2005 [156] et $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_x(\text{HPO}_3)_3$ ($x=1,2$) en 2006 [157].

Le composé $\text{La}(\text{H}_2\text{PO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [153] cristallise dans le système triclinique ($P\bar{1}$). Sa structure peut être décrite à partir de groupements $\text{H}_6\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ individualisés, reliés entre eux par des polyèdres LaO_8 et un réseau complexe de liaisons hydrogène faibles. L'anion complexe $\text{H}_6\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ est obtenu par la mise en jeu de liaisons hydrogène fortes entre trois anions H_2PO_3^- . L'ion La^{3+} est situé au centre d'un antiprisme à base carrée constitué par sept atomes d'oxygène de sept anions H_2PO_3^- différents et un atome d'oxygène de la molécule d'eau.

$\text{LaH}(\text{HPO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [154] cristallise dans le système monoclinique ($P2_1/c$). Dans cette structure, l'ion trivalent La^{3+} est situé au centre d'un antiprisme à base carrée, constitué par sept atomes d'oxygène de cinq groupements HPO_3^{2-} et un atome d'oxygène d'une molécule d'eau. Un réseau de liaisons hydrogène faibles assure le maintien de l'édifice cristallin.

$\text{La}_2(\text{HPO}_3)_3$ [156] a été préparé par la méthode hydrothermale à 443 K. Sa structure cristalline contient deux groupements phosphites cristallographiquement indépendants. Ces groupements sont orientés l'un vers l'autre avec les sommets d'hydrogène formant de cette manière, des canaux qui sont disposés en couches selon l'axe b. Des cations La^{3+} , sous formes de couches ondulées, sont disposés entre ces canaux. Le lanthane, cristallographiquement unique, est entouré par neuf atomes d'oxygène provenant de sept anions phosphites et présente un environnement irrégulier.

Deux nouveaux phosphites de lanthane hydratés, $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{HPO}_3)_3$ et $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HPO}_3)_3$ ont été préparés par la méthode hydrothermale et caractérisés par la diffraction des rayons X sur monocristal [157]. Les deux composés cristallisent dans des systèmes différents, monoclinique ($C2/c$) pour le premier et triclinique ($P\bar{1}$) pour le deuxième mais ils possèdent tous les deux trois types de groupements phosphites et deux types de groupements de lanthane cristallographiquement distincts. Le traitement thermique, sous flux d'azote, de ces deux phosphites a été étudié. Les thermogrammes montrent des pertes de poids en une seule étape

dans la plage de température allant de 300 à 400°C pour $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{HPO}_3)_3$ et de 200 à 350°C pour $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HPO}_3)_3$, qui correspondent à des déshydratations des composés.

Dans $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{HPO}_3)_3$, La(1) est entouré par sept atomes d'oxygène provenant de groupements phosphites, le sommet restant est occupé par une molécule d'eau. La(2) est environné par neuf atomes d'oxygène découlant de cinq groupements phosphites liés de façon monodentate et de deux autres groupements liés de façon bidentate. LaO_8 et LaO_9 partagent une face commune pour former un dimère. Ces dimères polyédriques partagent des arêtes entre eux et avec les tétraèdres de phosphites conduisant ainsi à une structure ouverte tridimensionnelle, qui renferme deux types de canaux à quatre chaînons disposés alternativement le long de l'axe c. Parmi les deux canaux, un seulement est occupé par les molécules d'eau. Dans $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HPO}_3)_3$, les atomes de lanthane sont liés à neuf atomes d'oxygène découlant de deux phosphites bidentates, quatre phosphites monodentates et une molécule d'eau. Deux LaO_9 , cristallographiquement distincts, partagent une face commune et forment un dimère. Les dimères communiquent leurs arêtes et donnent une couche contenant des anneaux de quatre et huit chaînons. Ensuite, les couches sont connectées pour former une structure 3D qui contient des canaux à six chaînons où logent les deux molécules d'eau.

Y. Zhang *et al.* [155] ont étudié les structures cristallines de deux phosphites de lanthanide $\text{Ce}(\text{H}_2\text{PO}_3)(\text{HPO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{La}(\text{H}_2\text{PO}_3)(\text{HPO}_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Leurs structures cristallines ont été déterminées par diffraction des rayons X sur monocristal. Le composé de cérium cristallise dans le groupe spatial $\text{P2}_1\text{2}_1\text{2}_1$ du système orthorhombique adoptant une structure en couches, ces couches s'étendent parallèlement au plan (ac). Selon leur mode de coordination, les groupements phosphites existent en deux types alors qu'il n'y a qu'un seul type d'atome de Cérium. Ce dernier est octacoordiné, dans une géométrie dodécaédrique déformée, par sept atomes d'oxygène provenant de groupements phosphites, le huitième site de coordination est occupé par une molécule d'eau. Une autre molécule d'eau réside entre les couches créant un réseau de liaison hydrogène qui lie les couches ensemble. La structure de $\text{La}(\text{H}_2\text{PO}_3)(\text{HPO}_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a été résolue dans un système monoclinique de groupe d'espace $\text{P2}_1/\text{c}$, elle est formée par des couches similaires à celles du phosphite de cérium. La différence entre les deux composés est le nombre de molécules d'eau résidant entre les couches et qui sont au nombre de deux pour ce phosphite de La. Ces molécules d'eau joignent les couches à travers un vaste réseau de liaisons hydrogène.

Les structures cristallines des phosphites neutres de terres rares de formule $\text{Ln}_2(\text{HPO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) ont été étudiées par J. D. Foulon *et al.* [158]. Ces deux composés sont isostructuraux et cristallisent dans un système monoclinique de groupe d'espace $\text{P}2_1/\text{n}$. Leurs structures peuvent être décrites à partir de trois tétraèdres HPO_3^{2-} indépendants et de deux ions métalliques Ln^{3+} . Ces derniers sont entourés chacun par huit atomes d'oxygène mais présentent des géométries différentes. $\text{Ln}(1)$, qui est entouré par sept atomes d'oxygène de six groupements phosphites différents et par l'oxygène d'une molécule d'eau, forme un dodécaèdre déformé. $\text{Ln}(2)$, qui est environné par huit atomes d'oxygène provenant de six groupements phosphites différents, se situe au centre d'un antiprisme à base carrée déformé. Ces deux polyèdres mettent en commun des atomes d'oxygène, contribuant ainsi à l'enchaînement structural tridimensionnel au sein duquel alternent un dodécaèdre $[\text{Ln}(1)\text{O}_8]$ et un antiprisme à base carrée $[\text{Ln}(2)\text{O}_8]$. La molécule d'eau assure, avec les groupements phosphites, la cohésion de l'édifice structural à travers des liens hydrogène. Ces phosphites présentent des propriétés antiferromagnétiques.

Le phosphite de néodyme $\text{NdH}(\text{HPO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [159] a été obtenu sous forme de fines aiguilles monocristallines par évaporation lente d'une solution contenant l'oxyde de lanthane Ln_2O_3 dissout dans un excès d'acide phosphoreux H_3PO_3 . Il cristallise dans un système orthorhombique de groupe d'espace $\text{P}2_12_12_1$. L'ion Nd^{3+} se situe au centre d'un antiprisme à base carrée déformé, entouré par sept atomes d'oxygène de groupements HPO_3^{2-} et l'atome d'oxygène de la molécule d'eau.

L'étude structurale du composé $\text{Eu}_2(\text{HPO}_3)_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ a été réalisée par J. D. Foulon *et al.* [160]. Ce phosphite cristallise dans le système triclinique. Sa structure montre l'existence de chaînes infinies, construites à partir de dodécaèdres EuO_8 et de prismes trigonaux monocapés EuO_7 , se propageant selon la direction $[011]$. Ces chaînes sont reliées entre elles par les groupements phosphites et par les molécules d'eau à l'aide d'un réseau de liaisons hydrogène. A partir de cette phase hydratée, J. D. Foulon *et al.* [161] ont obtenu par déshydratation progressive à l'état solide la phase anhydre $\text{Eu}_2(\text{HPO}_3)_3$. L'arrangement structural de cette dernière se développe sous forme de feuillets perpendiculaires à l'axe b . La cohésion finale de l'ensemble structural est réalisée en reliant les différents feuillets entre eux par les liaisons inter-feuillets $\text{Eu} \cdots \text{O}$.

Un nouveau composé hydraté $\text{Gd}_4(\text{H}_2\text{O})_5(\text{HPO}_3)_6$ a été préparé dans des conditions hydrothermales à partir d'acide phosphoreux H_3PO_3 et de chlorure de gadolinium $\text{GdCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

[162]. Sa structure cristalline a été résolue par diffraction des rayons X sur monocristal. Elle contient quatre atomes de gadolinium cristallographiquement distincts. Gd(1) est entouré par sept atomes d'oxygène provenant tous de groupements phosphite, Gd(2) est coordonné à sept atomes d'oxygène de groupements phosphite et un atome d'oxygène d'une molécule d'eau, Gd(3) et Gd(4) sont environnés chacun, par 6 atomes d'oxygène de groupements phosphite et deux atomes d'oxygène de deux molécules d'eau. Les polyèdres GdO_n , reliés par des ions phosphites, donnent naissance à des chaînes parallèles et aboutissent, par conséquent, à une structure ouverte tridimensionnelle (3D) avec des canaux à huit chaînons. L'émission UV intrinsèque intensive de ce composé à $\lambda_{max} = 312$ nm provient de la transition f-f ${}^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$ des ions Gd^{3+} interdite par spin. Aucun ordre magnétique n'a été observé pour ce composé.

Le phosphite d'indium, $In_2(HPO_3)_3(H_2O)$ [163] a été synthétisé par voie hydrothermale à partir d'un mélange réactionnel contenant l'acide phosphoreux, le nitrate d'indium, l'eau distillée et le trans-1,4-diaminocyclohexane. L'additif organique, inéluçtable dans cette synthèse, n'a pas été incorporé dans la charpente du phosphite résultant, il joue un rôle important dans la direction de la structure (le produit ne pouvait pas être obtenu en l'absence du trans-1,4-diaminocyclohexane). L'analyse structurale par diffraction des rayons X sur monocristal indique que $In_2(HPO_3)_3(H_2O)$ possède une structure tridimensionnelle constituée par des dimères In_2O_{10} et des tétraèdres HPO_3 qui partagent leurs sommets. Chaque dimère In_2O_{10} est formé par partage d'une arête entre deux octaèdres $In(1)O_6$ et $In(2)O_6$.

La structure de $MnH_3P_2O_6 \cdot 2H_2O$ [164] a été résolue dans un système monoclinique de groupe d'espace $P2_1/b$, elle est formée par des octaèdres MnO_6 et des groupements $H_3P_2O_6^{3-}$. Chaque octaèdre MnO_6 est entouré par quatre atomes d'oxygène appartenant aux anions HPO_3^{2-} et deux molécules d'eau cristalline. MnO_6 sont déformés de manière tétragonale suite à l'effet Jahn-Teller supposé pour la configuration électronique $3d^4$. Les atomes de l'hydrogène ne sont pas localisés, ainsi deux anions phosphites sont supposés connecter par une liaison hydrogène symétrique linéaire pour donner naissance à l'anion $H_3P_2O_6^{3-}$.

III-4. Phosphites mixtes

Les phosphites mixtes contenant l'ion ammonium NH_4^+ conjointement avec les alcalinoterreux, les éléments de transition ou les métaux pauvres ont fait l'objet de nombreux travaux durant plusieurs années. Ces matériaux renferment des structures cristallines

différentes. Plusieurs phosphites de formule $(\text{NH}_4)_a\text{M}(\text{HPO}_3)_b \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (M = métal divalent ou trivalent) ont été étudiés.

Trois composés $(\text{NH}_4)_2[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$, avec M = Co, Ni et Mg [165-168] ont été synthétisés par voie douce en milieu aqueux. L'étude structurale révèle que ces composés sont isostructuraux et cristallisent dans un système monoclinique de groupe d'espace C2/m. Le réseau cristallin de ces phases peut être décrit par trois polyèdres $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6$, HPO_3 et NH_4 se propageant dans le plan (010). L'un des cations M^{2+} est localisé sur une position de symétrie 2/m, tandis que le second cation ainsi que les atomes P et N occupent des sites de symétrie m. Les cations métalliques présentent un environnement octaédrique, ils sont coordonnés par six molécules d'eau. Dans chaque phase, un réseau compliqué de deux types de liaisons hydrogène N-H...O et O-H...O, impliquant tous les atomes d'hydrogène, à l'exception de celui lié directement au phosphore, assure la stabilité de la structure.

Un phosphite de fer tridimensionnel, $\text{NH}_4\text{Fe}_2^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HPO}_3)_4$, a été synthétisé dans des conditions hydrothermales [169]. La caractérisation par diffraction des rayons X sur monocristal affirme que ce composé cristallise dans le groupe spatial $\text{P}2_1/c$ du système monoclinique. L'unité asymétrique est constituée de trois atomes de fer de valences mixtes. Chacun de ces atomes est entouré par 6 atomes d'oxygène provenant de six groupements différents HPO_3 , formant ainsi un environnement octaédrique légèrement déformé. Les polyèdres FeO_6 partagent leurs sommets pour former des chaînes en zigzag le long de l'axe b. Ces chaînes sont liées entre elles par les tétraèdres HPO_3 pour développer des couches bidimensionnelles parallèles au plan (ab). A leurs tours, ces couches sont réunies entre elles pour donner un réseau tridimensionnel, contenant des canaux ouverts à six chaînons le long de l'axe c, où logent les ions ammonium. La mesure de la susceptibilité magnétique indique que ce phosphite est un matériau anti-ferromagnétique.

La caractérisation structurale du composé $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}_5(\text{HPO}_3)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [170] montre qu'il contient des tétraèdres ZnO_4 , des pseudo pyramides HPO_3 et des octaèdres $\text{ZnO}_2(\text{H}_2\text{O})_4$. Ces unités de construction se relient par des ponts Zn-O-P, engendrant ainsi une structure en couches. La liaison inter-feuilles entre les couches se fait par des liaisons hydrogène et des forces de Van der Waals.

F. Hamchaoui *et al.* [171] ont publié la structure du phosphite inorganique $\text{NH}_4[\text{In}(\text{HPO}_3)_2]$ de symétrie hexagonale ($\text{P6}_3\text{mc}$). Cette structure est construite à partir des polyèdres InO_6 et HPO_3 . Chaque octaèdre InO_6 partage ses six sommets avec des groupements phosphite et chaque groupement HPO_3 partage tous ses atomes d'oxygène avec trois cations métalliques différents, ce qui conduit à des couches $[\text{In}(\text{HPO}_3)_2]^-$ qui se propagent le long du plan ab , les cations d'ammonium sont situés entre ces couches. Des liaisons hydrogène formées entre les cations NH_4^+ et les atomes d'oxygène des groupements phosphite garantissent le maintien de l'édifice cristallin. L'agencement des liaisons hydrogène montre que l'ion ammonium est solidement fixé dans la structure au moyen de neuf liens $\text{N-H}\cdots\text{O}$, empêchent ainsi sa libre rotation à 298 K. $\text{NH}_4[\text{In}(\text{HPO}_3)_2]$ est isostructural à la famille $\text{A}^{\text{I}}[\text{M}^{\text{III}}(\text{HPO}_3)_2]$ ($\text{A} = \text{K}, \text{NH}_4, \text{Rb}$ et $\text{M} = \text{V}, \text{Fe}$) [172]. La stabilité thermique des composés de cette famille a été étudiée de la température ambiante à 1073 K. Dans les conditions atmosphériques, une augmentation de poids liée à l'oxydation du phosphite en phosphate condensé ou en pyrophosphate a été observée. Sous atmosphère d'azote, le traitement thermique mène, pour certains composés, aux pyrophosphates ou aux phosphates condensés. Pour d'autres, les produits finaux n'ont pas pu être identifiés.

Maintes phases de phosphites mixtes de sodium et d'ions divalents ou trivalents ont été préparées. Six composés ont été établis dans la série de phosphites mixtes de sodium et de métaux de transition de formule $\text{NaM}(\text{H}_2\text{PO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mn}$ [173], Co [174], Ni [175], Zn [176], Cd [177] et Mg [178]). Toutes ces phases sont isostructurales et cristallisent dans un système orthorhombique de groupe d'espace Pbca . L'atome de sodium et le cation divalent ont chacun une coordination octaédrique formée par six atomes d'oxygène provenant de cinq groupements H_2PO_3 et d'une molécule d'eau. L'arrangement structurale de ces phases est décrit comme un réseau tridimensionnel formé par les octaèdres NaO_6 et MO_6 reliés entre eux par des arêtes et donnant des chaînes en zigzag. Ces chaînes sont interconnectées par des ponts O-P-O des groupements phosphites H_2PO_3 . La cohésion des chaînes est en outre renforcée par un réseau complexe de liaisons hydrogène entre les atomes d'oxygène des molécules d'eau et les atomes d'hydrogène acide du groupement H_2PO_3 .

Les composés $\text{Na}_2[\text{M}(\text{HPO}_3)_2]$ ($\text{M} = \text{Fe}$ [179], Co [180] et Ni [180]) ont été préparés par la méthode hydrothermale. Ces composés sont isostructuraux et cristallisent dans le système orthorhombique avec le groupe d'espace Pnma . La structure révèle une charpente tridimensionnelle formée par les octaèdres MO_6 et les tétraèdres HPO_3 liées par les ponts M-

O-P. cette charpente délimite des tunnels où sont logés les cations Na^+ . L'étude des propriétés magnétiques de ces composés met en évidence la présence d'un ordre antiferromagnétique à basse température pour les composés de cobalt et de nickel ; cependant, aucune mise en ordre n'a été détectée pour le composé de fer.

Récemment, le fluorophosphite de fer, $\text{NaFe}_3(\text{HPO}_3)_2((\text{H},\text{F})\text{PO}_2\text{OH})_6$ a été investigué par I. Munao *et al.* [181]. Sa structure a été résolue dans un système triclinique de groupe d'espace centrosymétrique $\bar{P}1$. L'arrangement atomique est caractérisé par un réseau tridimensionnel formé par des tétraèdres HPO_3 et HPO_2OH ainsi que des octaèdres FeO_6 liés entre eux par des atomes d'oxygène et donnant naissance à des canaux où sont logés les cations Na^+ . La caractérisation des propriétés physiques de $\text{NaFe}_3(\text{HPO}_3)_2((\text{H},\text{F})\text{PO}_2\text{OH})_6$ par des mesures de magnétisme, de chaleur spécifique et de résonance de spin électronique confirme la présence de deux sites Fe^{3+} magnétiquement non équivalents. Le composé présente un état magnétiquement ordonné à $T_C \approx 9,4$ K.

$\text{NaSc}_3[\text{HPO}_3]_2[\text{HPO}_2(\text{OH})]_6$ [182] possède une symétrie triclinique de groupe spatial $\bar{P}1$. Sa structure cristalline a été déterminée à partir des données de diffraction des rayons X sur monocristal, elle contient deux types de groupes phosphites : HPO_3^{2-} et $\text{HPO}_2(\text{OH})^-$. Les ions Sc^{3+} et Na^+ présentent des environnements octaédriques. Les octaèdres ScO_6 et NaO_6 sont reliés par des tétraèdres de phosphite et forment une charpente tridimensionnelle contenant des canaux à huit chaînons, les liaisons P-H pointent dans ces canaux. Les expériences d'analyse thermique différentielle et thermogravimétrique du composé $\text{NaSc}_3[\text{HPO}_3]_2[\text{HPO}_2(\text{OH})]_6$, dans différentes atmosphères, permettent de conclure qu'une oxydation du phosphite en phosphate a lieu pendant le chauffage, indiqué par la perte de H_2 et H_2O . Les produits de réaction après décomposition thermique ont été caractérisés par spectroscopie IR et par diffraction des rayons X sur poudre. Le spectre IR marque l'absence des bandes caractéristiques des vibrations P-H et O-H. la diffraction des rayons X a identifié comme principal produit cristallin $\text{Sc}[\text{PO}_3]_3$ (monoclinique, groupe spatial $C1c1$) en plus d'autres impuretés non identifiées.

X. J. Wang *et al.* [183] ont synthétisé, par voie hydrothermale, six nouveaux phosphites mixtes contenant des alcalins ou des alcalino-terreux : $\text{NaIn}_3(\text{HPO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_4$, $\text{AIn}(\text{HPO}_3)_2$ ($A = \text{Rb}, \text{Cs}$) et $\text{Ba}_3\text{M}_2(\text{HPO}_3)_6$ ($M = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$). Leurs structures ont été déterminées par diffraction des rayons X sur monocristal. $\text{NaIn}_3(\text{HPO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_4$ cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/c$

du système monoclinique. Chacun des ions In^{3+} et Na^+ résident dans une géométrie octaédrique formée par cinq atomes d'oxygène provenant de cinq anions phosphite et d'un ligand H_2O . Les octaèdres InO_6 et les tétraèdres HPO_3 sont interconnectés via des arêtes pour développer un nouveau réseau anionique 3D contenant des tunnels, où sont logés les cations monovalents Na^+ et les molécules d'eau H_2O . Les charges négatives de l'ion $[\text{In}_3(\text{HPO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_3]^-$ sont équilibrées par les ions Na^+ . Les deux composés $\text{AIn}(\text{HPO}_3)_2$ ($\text{A} = \text{Rb}, \text{Cs}$) présentent des structures similaires, mais cristallisent dans des groupes spatiaux différents : hexagonal $\text{P6}_3\text{mc}$ pour $\text{RbIn}(\text{HPO}_3)_2$ et trigonal $\text{R}\bar{3}\text{m}$ pour $\text{CsIn}(\text{HPO}_3)_2$. Les deux composés présentent des couches 2D construites par l'interconnection des octaèdres InO_6 et des tétraèdres HPO_3 , entre ces couches, les cations des métaux alcalins A^+ s'installent. Les trois phases $\text{Ba}_3\text{M}_2(\text{HPO}_3)_6$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) sont isostructurales et cristallisent dans le système cristallin trigonal $\text{R}\bar{3}$. Leurs structures renferment une charpente anionique tridimensionnelle, construite par les octaèdres MO_6 et les tétraèdres HPO_3 qui partagent des sommets. La neutralité des structures est garantie par les ions Ba^{2+} qui forment des polyèdres BaO_{10} . Ces derniers se situent dans les tunnels dirigés le long de l'axe b. L'analyse thermogravimétrique des six composés a été réalisée sous flux d'azote jusqu'à 1000°C . Le thermogramme de la phase $\text{NaIn}_3(\text{HPO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_4$ présente une perte de masse de 8,42%, dans la gamme de $230\text{-}410^\circ\text{C}$, correspondant à la libération des ligands H_2O . Cette valeur concorde bien avec la perte de poids calculée (8,58%). Pour les autres phases : $\text{AIn}(\text{HPO}_3)_2$ ($\text{A} = \text{Rb}, \text{Cs}$) et $\text{Ba}_3\text{M}_2(\text{HPO}_3)_6$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$), aucune perte de masse n'a été observée jusqu'à 1000°C . Néanmoins, la masse des six composés augmente légèrement entre 550 et 850°C , en raison de l'oxydation partielle des anions phosphite en phosphate. Cette oxydation est beaucoup plus facile lorsque les analyses TG sont effectuées sous atmosphère d'air. Les diagrammes d'ADT présentent des pics associés à des pertes ou à des gains de poids

Récemment J. L. Song [184] ont rapporté la synthèse hydrothermale et les structures cristallines de phosphites de vanadium alcalin ou alcalino-terreux, à savoir, $\text{CsV}_2(\text{H}_3\text{O})(\text{HPO}_3)_4$ et $\text{Ba}_3\text{V}_2(\text{HPO}_3)_6$. Le premier cristallise dans le groupe d'espace orthorhombique Pbam et le deuxième dans le groupe d'espace trigonal $\text{R}\bar{3}$. Au cours du processus réactionnel, le cation V^{5+} dans le matériau de départ (NaVO_3) est réduit en V^{3+} , ce qui a été confirmé par le calcul de la somme des valences de liaison, par la spectroscopie de photoélectrons X et par les mesures magnétiques effectués sur $\text{CsV}_2(\text{H}_3\text{O})(\text{HPO}_3)_4$. Les deux composés présentent des structures 3D compliquées basées sur des octaèdres VO_6 qui sont

reliés aux tétraèdres HPO_3 par des sommets. Les cations alcalins ou alcalino-terreux sont situés dans les différents canaux de structures. $\text{CsV}_2(\text{H}_3\text{O})(\text{HPO}_3)_4$ présente des interactions antiferromagnétiques.

Quatre nouveaux phosphites de manganèse (II) $\text{A}_x(\text{H}_3\text{O})_{2-x}\text{Mn}_5(\text{HPO}_3)_6$ ($\text{A} = \text{Li}$, $x = 0.55$; Na , $x = 0.72$; K , $x = 0.30$; NH_4 , $x = 0.59$) ont été obtenus dans des conditions hydrothermales [185]. $\text{Li}_{0.55}(\text{H}_3\text{O})_{1.55}\text{Mn}_5(\text{HPO}_3)_6$ a été étudié par diffraction des rayons X sur monocristal, il cristallise dans le groupe d'espace $\text{P}\bar{3}\text{c}1$ du système trigonal. Les autres phases, obtenues sous forme polycristallines, sont caractérisées par diffraction des rayons X sur poudre. La structure cristalline de tous ces composés est constituée d'un squelette anionique tridimensionnel $[\text{Mn}(\text{II})_5(\text{HPO}_3)_6]^{2-}$ formé par des couches parallèles au plan ab . Ces couches sont construites d'octaèdres MnO_6 partageant des arêtes et sont reliées le long de la direction c par les unités de phosphite. Les octaèdres de manganèse forment des canaux à douze membres parallèles à l'axe c , où sont logés les cations A^+ et les molécules d'eau protonées H_3O^+ . Les mesures par résonance paramagnétique électronique indiquent l'existence d'interactions ferromagnétiques à courte distance autour de 12 K. Les mesures de la susceptibilité magnétique et de la capacité thermique montrent que tous ces composés présentent un ordre antiferromagnétique à longue distance au-dessous de 4 K, avec un effet magnéto-calorique significatif à basse température.

R. Ouarsal *et al.* [186] ont décrit la structure cristalline du dipotassium cobalt(II) di(hydrogénophosphite) dihydrate $\text{K}_2\text{Co}(\text{HPO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ce matériau cristallise dans un système monoclinique de groupe d'espace $\text{C}2/m$. La coordination de l'atome de Cobalt est réalisée par quatre groupements HPO_3^{2-} dans une conformation presque carrée, les deux autres sommets restant de l'octaèdre sont occupés par deux atomes d'oxygène issus de deux molécules d'eau. La coordination du cation potassium K^+ peut être décrite comme un prisme trigonal formé par quatre groupements phosphite HPO_3^{2-} liés de façon monodentate et un de façon bidentate. Les tétraèdres HPO_3 et les octaèdres CoO_6 partagent des sommets et donnent naissance à des chaînes parallèles à l'axe b . La connexion entre les chaînes est élaborée par des feuilles de polyèdres KO_6 perpendiculaires au plan ac et aboutissant, par conséquent, à un réseau tridimensionnel.

La préparation et la caractérisation structurale de la phase $\text{K}_2[\text{Mn}_3(\text{HPO}_3)_4]$ ont été rapportées par F. Hamchaoui *et al.* [187]. Ce composé, synthétisé par voie hydrothermale, présente une structure en couches établie par des unités linéaires de trimères Mn_3O_{12} , celles-ci sont formés

par les octaèdres MnO_6 partageant des arêtes et interconnectées par les ions phosphites HPO_3^{2-} . Les cations K^+ ont une coordination de neuf, établie par trois atomes d'oxygène les plus proches d'une couche et six autres d'une autre couche, et sont situés entre les couches anioniques $[\text{Mn}_3(\text{HPO}_3)_4]^{2-}$ compensant leurs charges négatives.

Les phosphites à valences mixtes ont pu prendre leur place dans la gamme des phosphites de métaux de transitions. Le phosphite de fer à valence mixte (II, III) hexapotassique $\text{K}_6[\text{Fe}_{8.27}(\text{HPO}_3)_{12}]$ a été préparé par F. Hamchaoui *et al.* [188]. Il cristallise dans le groupe spatial $\overline{\text{R}}\overline{3}\text{m}$ du système trigonal et présente une structure bidimensionnelle constituée de cations de fer adoptant un environnement octaédrique et de groupements phosphite présentant une géométrie pseudotétraédrique. Dans l'unité asymétrique, il y a deux atomes de Fer cristallographiquement indépendants occupant deux sites de symétrie différents : 3m pour Fe(2) qui est entièrement occupé et $\overline{3}\text{m}$ pour Fe(1) qui présente un facteur d'occupation de 0,757(3). Les octaèdres $\text{Fe}(1)\text{O}_6$ et $\text{Fe}(2)\text{O}_6$ partagent des arêtes pour former des unités linéaires de trimères Fe_3O_{12} . Les groupements phosphites lient ces entités à travers les atomes d'oxygène, conduisant aux couches $[\text{Fe}_3(\text{HPO}_3)_4]^{2-}$ qui se propagent dans le plan ab . L'occupation partielle du site Fe(1) conduit à la formation de deux couches $[\text{Fe}(\text{HPO}_3)_2]^-$ dérivées de la couche $[\text{Fe}_3(\text{HPO}_3)_4]^{2-}$ lorsque l'atome Fe(1) est absent. Les cations K^+ sont positionnés entre les couches $[\text{Fe}_3(\text{HPO}_3)_4]^{2-}$, et entre les couches $[\text{Fe}_3(\text{HPO}_3)_4]^{2-}$ et $[\text{Fe}(\text{HPO}_3)_2]^-$, en compensant leur charge négative.

D'autres phosphites de fer à valence mixte $\text{K}_{0.75}[\text{Fe}_{3.75}^{\text{II}}\text{Fe}_{1.25}^{\text{III}}(\text{HPO}_3)_6] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ [189] et $\text{Li}_{1.43}[\text{Fe}_{4.43}^{\text{II}}\text{Fe}_{0.57}^{\text{III}}(\text{HPO}_3)_6] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ [190], sont isotopes et cristallisent dans le système trigonal $\overline{\text{P}}\overline{3}\text{c}1$. La structure cristalline est formée par une charpente ouverte $[\text{Fe}_{3.75}^{\text{II}}\text{Fe}_{1.25}^{\text{III}}(\text{HPO}_3)_6]^{0.75-}$ pour le premier et $[\text{Fe}_{4.43}^{\text{II}}\text{Fe}_{0.57}^{\text{III}}(\text{HPO}_3)_6]^{1.43-}$ pour le deuxième, avec les cations alcalins comme contre-ions. Le squelette anionique est basé sur des couches d'octaèdres FeO_6 liés le long de l'axe c par les oxanions $(\text{HPO}_3)^{2-}$. Chaque feuille est construite d'anneaux à 12 membres d'octaèdres $[\text{FeO}_6]$ partageant des sommets et donnant naissance à des canaux le long de la direction $[100]$ où se trouvent les cations alcalins et les molécules d'eau. Le même type de charpente mais avec des cations de Fer(II) et des contre-ions d'ammonium a été rapporté pour $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}_5^{\text{II}}(\text{HPO}_3)_6]$ [191]. L'analyse thermogravimétrique du composé $\text{K}_{0.75}[\text{Fe}_{3.75}^{\text{II}}\text{Fe}_{1.25}^{\text{III}}(\text{HPO}_3)_6] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ révèle un premier processus de perte de masse lié à l'élimination de l'eau entre la température ambiante et 498 K. Entre 498 et 673 K, il se produit

une faible perte de masse de 0,45% qui n'a pas pu être associée à une réaction chimique. Ce deuxième processus est suivi d'un troisième processus continu associé à un gain de masse considérable dû à l'oxydation du composé [189]. L'étude thermique de $\text{Li}_{1.43}[\text{Fe}_{4.43}^{\text{II}}\text{Fe}_{0.57}^{\text{III}}(\text{HPO}_3)_6]1.5\text{H}_2\text{O}$ montre une perte de masse rapide entre la température ambiante et 220°C qui correspond à l'élimination des molécules d'eau. Le pic exothermique obtenu entre 315 et 335°C est lié au processus d'oxydation du Fe^{2+} à Fe^{3+} . A partir de 425°C, il se produit une oxydation du phosphite en phosphate suivie par une cristallisation des résidus inorganiques obtenus ce qui explique un gain important de masse. Les résultats de la spectrométrie de Mössbauer montrent une substitution de Fe^{2+} par Fe^{3+} dans les deux sites cristallographiques du fer. Cette phase présente des caractéristiques cristallographiques et chimiques idéales pour la conduction ionique et les propriétés électrochimiques [190].

J. Orive *et al.* [192] ont publié les résultats obtenus pour trois nouveaux fluoro-phosphites de fer inorganiques à savoir $[\text{Fe}_{2.08}^{\text{II}}\text{Fe}_{0.42}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HP}^{\text{III}}\text{O}_3)_{1.58}(\text{P}^{\text{V}}\text{O}_4)_{0.42}\text{F}]$, $[\text{Co}_{2.5}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HPO}_3)_2\text{F}]$ et $[\text{Ni}_{2.5}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HPO}_3)_2\text{F}]$ et dont le premier présente une valence mixte ($\text{Fe}^{\text{II}}, \text{Fe}^{\text{III}}$). Ces trois composés sont isostructuraux et cristallisent dans le groupe spatial Aba2 du système orthorhombique. La structure cristalline est composée d'un squelette tridimensionnel formé par les octaèdres $[\text{MO}_5\text{F}]$ et $[\text{MO}_4\text{F}_2]$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$ et Ni) ainsi que les tétraèdres $[\text{HPO}_3]$, ces derniers sont partiellement substitués par $[\text{PO}_4]$ dans la phase à valence mixte.

La structure de la phase $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{HPO}_3)_3\text{Cl}$ a été résolue dans un système orthorhombique avec Pnam comme groupe d'espace [193]. L'unité asymétrique contient un seul atome de fer et deux sites de lithium cristallographiquement distincts. Fe est placé au centre d'un octaèdre formé par cinq atomes d'oxygène et un atome de chlore, Li(1) est coordonné par quatre atomes d'oxygène appartenant à deux groupements phosphites bidentates alors que Li(2) est entouré par trois atomes d'oxygène et deux atomes de chlore. Chaque deux octaèdres FeO_5Cl partagent une arête commune O-Cl et donnent des dimères qui sont reliés par les groupes phosphites pour aboutir à une structure tridimensionnelle contenant des canaux où se positionnent les ions Li^+ . Ce composé reste stable jusqu'à 420°C où elle se décompose brutalement avec une perte de masse qui correspond parfaitement à la perte de HCl. A des températures plus élevées, un gain de masse, attribué à l'oxydation de Fe(II) en Fe(III) et de P(III) en P(V), a été signalé. Les

mesures magnétiques indiquent que le composé a une transition métamagnétique induite par le champ.

Un autre phosphite de fer (III) de lithium de formule chimique $\text{LiFe}(\text{HPO}_3)_2$ a été synthétisé et caractérisé [194]. Sa structure tridimensionnelle est formée par des unités octaédriques FeO_6 et pseudopyramidales HPO_3 partageant des sommets. Cette disposition conduit à la formation de canaux le long des trois directions cristallographiques, ceux orientés le long des axes a et b accueillent les ions Li^+ . La courbe ATG de cette phase montre qu'elle reste stable jusqu'à 320 °C où une perte de masse, due à la décomposition des groupements HPO_3 , a été enregistrée. Entre 450 à 800°C, un gain de masse considérable est observé, il est attribué à l'oxydation de P(III) en P(V) pour former un phosphate ou un pyrophosphate.

Cinq phosphites mixtes de zinc avec un métal alcalin ou un alcalinoterreux ont été synthétisés en solution aqueuse et caractérisés par diffraction des rayons X sur monocristal. Les deux premiers s'écrivent sous la même forme mais ont des structures différentes. Il s'agit de $\text{Na}_2\text{Zn}_3((\text{HPO}_3)_4)$ qui cristallise dans un système orthorhombique de groupe d'espace Pnma et $\text{K}_2\text{Zn}_3(\text{HPO}_3)_4$ dans un système monoclinique de groupe d'espace $\text{P2}_1/\text{c}$ [138]. La structure de chacun d'eux est constituée de tétraèdres ZnO_4 et HPO_3 partageant des sommets et reliés par les ions alcalins. C'est la coordination de l'ion alcalin qui influe la nature de la charpente. Na^+ est entouré par six atomes d'oxygène tandis que K^+ est entouré par sept, la structure du composé au potassium est par conséquent, plus ouverte que celle du sodium. L'étude structurale de la phase $\text{Zn}_3\text{Ba}(\text{HPO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})$ [138] a montré que le réseau cristallin correspondant est décrit par des couches bidimensionnelles parallèles au plan ab, formées à partir de polyèdres de zinc et de phosphore liés entre eux par des atomes d'oxygène. La connexion entre ces couches est assurée par les ions Ba^{2+} de coordination douze. Une année plus tard, l'étude structurale de $\text{AZn}(\text{HPO}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ (A = Ca, Sr) [195] a été réalisée. Ces deux phases ne sont pas isostructurales. Chaque structure est constituée de couches dans lesquelles les atomes de zinc ont une coordination tétraédrique et les cations alcalinoterreux une coordination octaédrique.

Un phosphite de fer fluoré $\text{Fe}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$ a été synthétisé au moyen d'une technique hydrothermale et caractérisé par diffraction des rayons X sur monocristallin [196]. Ce composé cristallise dans le groupe spatial orthorhombique Pnma. Sa structure est formée par des octaèdres FeO_3F_3 et des pseudo-tétraèdres HPO_3 . Les octaèdres FeO_3F_3 sont liés les uns aux

autres par des atomes d'oxygène et de fluor et forment ainsi des chaînes Fe-F-Fe-O-Fe le long de l'axe c. Ces chaînes sont unies entre elles par des atomes de fluor pour former des couches. Ces couches sont, en outre, reliées entre elles par des unités HPO₃ conduisant à une charpente tridimensionnelle. Les mesures magnétiques indiquent l'existence d'interactions antiferromagnétiques.

Le phosphite de manganèse fluoré Mn₂F₂(HPO₃) a été synthétisé dans des conditions hydrothermales en utilisant le tétraéthylène pentamine en tant qu'agent dirigeant la structure [197]. La résolution structurale montre que ce composé présente une structure orthorhombique de groupe d'espace Pnma. Chaque octaèdre MnO₃F₃ partage deux atomes de fluor avec un autre octaèdre voisin pour former un dimère Mn₂O₆F₄. Les dimères adjacents sont reliés par des atomes d'oxygène pour développer des chaînes en zigzag de deux types d'arrangements. Les arrangements de chaînes sont alternativement reliés en partageant leurs atomes de fluor aux sommets pour élaborer une couche ondulée. Les pseudo-pyramides HPO₃ relient les couches adjacentes donnant lieu à une structure compacte 3D. Mn₂F₂(HPO₃) dévoile une stabilité thermique élevée jusqu'à 550 °C. La mesure magnétique indique qu'il présente des interactions antiferromagnétiques globales avec une transition ferromagnétique à 28 K.

La synthèse ionothermale, à savoir l'utilisation d'un liquide ionique en tant que solvant et parfois agent structurant dans la préparation de solides cristallins microporeux, a reçu beaucoup d'attention. Les liquides ioniques sont une classe de sels organiques fondus, composés de cations organiques et d'anions organiques ou inorganiques, leur température de fusion est généralement inférieure à 100°C. En 2004, E. R. Cooper *et al.* [198] ont développé pour la première fois la méthode ionothermale pour la synthèse de matériaux inorganiques à structure ouverte tels que les zéolites aluminophosphates. Au cours de la dernière décennie, un certain nombre d'études sur l'utilisation de liquides ioniques en tant que solvant et agent dirigeant la structure, pour synthétiser des tamis moléculaires microporeux au phosphate d'aluminium, ont été rapportées [199-203]. Des efforts ont été faits pour préparer de nouveaux phosphites en employant la méthode ionothermale, c'est dans ce contexte que H. Xing *et al.* [204] ont opté cette méthode pour synthétiser un phosphite de nickel à charpente ouverte 5H₃O[Ni₈(HPO₃)₉Cl₃].1,5H₂O, en utilisant comme liquide ionique le 3-méthyl-1-pentylimidazolium hexafluorophosphate. Sa structure est construite grâce à des connexions entre les octaèdres Ni(1)O₅Cl, les octaèdres Ni(2)O₆ et les pseudo-pyramides HPO₃, pour créer des unités [Ni₈(HPO₃)₉Cl₃]⁵⁻ développant des canaux extra-larges de 18 anneaux selon la

direction [001]. L'équilibre de charge de la partie anionique est garanti par des molécules d'eau protonées situées dans les canaux. Les mesures magnétiques montrent que cette phase présente un ordre antiferromagnétique.

La méthode ionothermale a été aussi employée pour préparer un phosphite de manganèse (II) $[\text{NH}_4]_4[\text{Mn}_4(\text{PO}_3\text{H})_6]$, en utilisant comme liquide ionique le bromure de 1-pentyl-3-méthylimidazolium [205]. La résolution structurale montre que ce matériau présente une structure hexagonale de groupe d'espace $P6_3/\text{mmc}$. L'ion Mn^{2+} est coordonné à six atomes d'oxygène formant des octaèdres MnO_6 . Deux octaèdres adjacents sont connectés via trois atomes d'oxygène pour former un dimère Mn_2O_9 . Des liaisons alternatives entre les dimères Mn_2O_9 et les pseudo-tétraèdres HPO_3 conduisent à une structure en couches bidimensionnelle avec un rapport Mn/P de 2/3. Ces couches de phosphite de manganèse sont empilées le long de la direction [001]. Les espaces interstitiels sont occupés par des cations ammonium, qui non seulement équilibrent les charges négatives des couches, mais donnent également de multiples liaisons hydrogène entre les couches adjacentes. Ces interactions empêchent l'élimination complète des cations NH_4^+ par calcination avant l'effondrement de la structure.

Les conditions ionothermales ont été encore exploitées pour la synthèse de trois phosphites de fer à structure ouverte : $\text{Fe}_5^{\text{II}}(\text{NH}_4)_2(\text{HPO}_3)_6$, $\text{Fe}_2^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{NH}_4)(\text{HPO}_3)_4$ et $\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{HPO}_3)_3$ [206]. Les différents paramètres de synthèse, tels que les concentrations, les temps de synthèse, les températures de réaction et les solvants ont été surveillés. Les conditions de réaction optimales sont obtenues à partir d'une série d'expériences. Dans chaque type d'expérience, les produits pertinents ont été étudiés. L'analyse par diffraction des rayons X sur monocristal montre que $\text{Fe}_5^{\text{II}}(\text{NH}_4)_2(\text{HPO}_3)_6$ cristallise dans le groupe d'espace trigonal $P3c1$, $\text{Fe}_2^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{NH}_4)(\text{HPO}_3)_4$ présente une structure ouverte 3D et cristallise dans le groupe d'espace monoclinique $P2_1/c$, alors que $\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{HPO}_3)_3$ cristallise dans le groupe hexagonal $P6_3/m$. Ces trois composés sont isomorphes aux composés synthétisés par des méthodes hydrothermales cités précédemment [149, 169, 191] et présentent un comportement magnétique intéressant à basse température.

$\text{Pb}_2\text{Ga}(\text{HPO}_3)_3(\text{PO}_3)$ est un phosphite mixte obtenu par la méthode hydrothermale [207]. L'analyse par diffraction des rayons X révèle qu'il cristallise dans le groupe d'espace orthorhombique Cmcm . Sa structure tridimensionnelle est formée par l'interconnexion de deux

types de couches : des couches 2D de phosphites de plomb (II) et des couches 2D de phosphites de gallium (III).

F. Hamchaoui *et al.* [208] ont décrit la préparation par voie hydrothermale ainsi que la structure cristalline d'une série de trois phosphites de gallium $A[\text{Ga}(\text{HPO}_3)_2]$, où $A = \text{K}, \text{NH}_4, \text{Rb}$. Ces composés, isostructuraux, cristallisent dans le groupe d'espace hexagonal $P6_3mc$. Dans les trois phosphites, chaque octaèdre GaO_6 partage ses six atomes d'oxygène avec des atomes de phosphore adjacents, conduisant à des couches qui se propagent dans le plan ab . La disposition des couches conduit à un cadre bidimensionnel formé par des feuilles anioniques de formule $[\text{Ga}(\text{HPO}_3)_2]^-$ empilées le long de l'axe c . La charge négative de ce réseau est équilibrée par les ions A^+ qui se situent dans les espaces inter couches. Les analyses thermogravimétriques effectuées sous atmosphère d'air indiquent que les composés contenant les cations alcalins sont stables jusqu'à 750 K. AGaP_2O_7 ($A = \text{K}$ ou Rb) est identifié comme constituant majeur après traitement thermique. Pour le phosphite au NH_4 , la décomposition conduit à une phase amorphe accompagnée de GaPO_4 orthorhombique. Ces études thermiques mettent en évidence la réaction d'oxydation du phosphite en phosphate.

III-5. Phosphites hybrides organique-inorganique

Les matériaux hybrides organique-inorganiques sont obtenus par l'association de deux entités de nature différente, organique et inorganique. C'est une voie convenable pour réussir à combiner d'une part, la longévité des composés inorganiques et d'autre part, la flexibilité et le faible coût de fabrication des composés organiques. Ces matériaux hybrides constituent une mine de systèmes pouvant avoir des propriétés très variées qui ne résultent pas simplement de la somme des contributions individuelles de leurs composantes, mais aussi de la forte synergie créée par une interface hybride très étendue qui joue un rôle prépondérant sur la modulation d'un certain nombre de propriétés (optiques, mécaniques, séparation, catalyse, stabilité aux sollicitations chimiques et thermiques, etc.).

Les phosphites hybrides organique-inorganique sont généralement obtenus en utilisant diverses matrices (souvent une amine) organiques. Conceptuellement, on considère souvent que ces phases sont constituées de trois composants : un cation organique, un cation métallique et un anion phosphite, les deux derniers fragments forment la charpente inorganique. Dans la plupart des cas, les fractions organiques sont protonées et servent de constituants compensant la charge et remplissant l'espace. Rarement, les molécules organiques sont neutres et se

comportent comme des ligands qui se lient directement aux atomes de métal pour former des architectures avec deux réseaux mixtes inorganique et organique indépendants et interpénétrés [209-211].

Le nombre des phosphites hybrides ne cesse de croître et les quelques exemples illustrant ce paragraphe ne représentent qu'une petite partie du domaine. D'ailleurs, le rappel se restreint aux phosphites hybrides contenant le zinc dans leurs parties inorganiques.

L'équipe de Harrison a donné beaucoup d'intérêt aux phosphites hybrides, et plus particulièrement aux zinco-phosphites hybrides. De ce fait, plusieurs travaux ont été publiés. $[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2]_{0,5} \cdot \text{ZnHPO}_3$ était le premier zincophosphate étudié [209]. Il contient comme unités de construction, des tétraèdres ZnO_3N et des pseudo-pyramides HPO_3 . La liaison Zn-N correspond à un lien direct entre le zinc et la matrice organique. Les cartes de différences de Fourier ont clairement localisé deux atomes d'hydrogène H attachés à l'atome d'azote N, ainsi l'éthylènediamine est neutre et se lie aux atomes Zn par ses atomes N terminaux. C'est une structure qui contient deux réseaux indépendants mais interpénétrés, qui rappellent des polymères de coordination.

L'étude de deux polymorphes de 2-cyanoguanidine hydrogénophosphate de zinc α - et β - $\text{ZnHPO}_3 \cdot \text{N}_4\text{C}_2\text{H}_4$ révèle qu'ils sont constitués de tétraèdres ZnO_3N et de pseudopyramides HPO_3 partageant des sommets. La liaison Zn-N représente un lien direct entre le zinc et le 2-cyanoguanidine neutre. α - $\text{ZnHPO}_3 \cdot \text{N}_4\text{C}_2\text{H}_4$ est construit à partir de couches infinies contenant des boucles à 4 et 8 chaînons tandis ce que la structure de β - $\text{ZnHPO}_3 \cdot \text{N}_4\text{C}_2\text{H}_4$ montre les chaînes infinies donnant des boucles à 4 chaînons partageant des arêtes. La liaison hydrogène est supposée être un élément clé dans la stabilisation des structures cristallines résultantes [212].

Trois zinco-phosphites de créatinine, $\text{C}_4\text{N}_3\text{OH}_7 \cdot \text{ZnHPO}_3$ (**1**), $\text{C}_4\text{N}_3\text{OH}_7 \cdot \text{Zn}(\text{H}_2\text{O})\text{HPO}_3$ (**2**) et $(\text{C}_4\text{N}_3\text{OH}_7)_2 \cdot \text{ZnHPO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**3**), ont été préparés et caractérisés structurellement [213]. Ces trois composés ont des structures complètement différentes même s'ils sont synthétisés à partir des mêmes réactifs mais à des quantités variables. Les pseudopyramides HPO_3 partagent ses sommets avec les tétraèdres ZnO_2N_2 , ZnO_3N ou $\text{ZnO}_2\text{N}(\text{H}_2\text{O})$, aboutissant à des structures étendues de différentes dimensions : feuilles, clusters ou chaînes respectivement pour (**1**), (**2**)

et (3). Dans tous les cas, la créatine de départ est transformée en créatinine avant la formation du produit cristallin.

$C_5H_{14}NO.ZnCl(HPO_3)$ est un composé hybride issu d'une réaction dans un mélange eutectique de chlorure de choline et d'urée dans les proportions 1:2. Ce phosphite, élaboré et étudié en 2007 par W. T. A. Harrison [214], contient deux composants : des cations moléculaires de choline $C_5H_{14}NO^+$ et un réseau macroanionique $[ZnCl(HPO_3)]^-$. $C_5H_{14}NO^+$ a été incorporé dans la structure sans modification significative, alors que l'ion chlorure a été incorporé dans la partie inorganique de la structure au moyen d'une liaison Zn-Cl covalente. Les polyèdres ZnO_3Cl et HPO_3 partagent leurs sommets pour former des couches inorganiques se propageant dans le plan (100). Les cations organiques sont pris en sandwich entre les feuilles inorganiques. Le groupement hydroxyle de l'ion organique interagit avec les couches inorganiques au moyen de liaisons hydrogène O-H...O.

Le zincophosphate de guanidinium de formule $(CN_3H_6)_2.Zn(HPO_3)_2$ a été investigué. La résolution structurale par diffraction des rayons X montre qu'il cristallise dans un système orthorhombique de groupe d'espace $Fdd2$ [215]. Cette phase est constituée d'une matrice organique et de deux unités de construction ZnO_4 et HPO_3 . Ces dernières, liées par des sommets, conduisent à un réseau infini, anionique, tridimensionnel contenant des cycles à 12 chaînons. Les cations de guanidinium occupent toutes les cycles et interagissent avec la charpente inorganique au moyen de liaisons hydrogène N-H...O. La structure de cette phase hybride est similaire au zincophosphate de guanidinium $(CN_3H_6)_2.Zn(HPO_4)_2$ [216].

La synthèse et la structure cristalline $H_3N(CH_2)_3NH_3.Zn(HPO_3)_2$ a été rapportée par W. T. A. Harrison *et al.* [217]. Cette phase a été élaborée par voie hydrothermale à partir de l'acide phosphoreux, de l'oxyde de zinc, du 1,3-diaminopropane et de l'eau. Les réactifs ont été scellés dans un tube en téflon où ils subissent un traitement à 150°C pendant deux jours. La structure de ce composé a été déterminée dans un système orthorhombique de groupe d'espace $Pbcm$. Les unités ZnO_4 et HPO_3 partagent des sommets pour générer des chaînes infinies (1D) se propageant le long de l'axe b. Le cation organique 1,3-diammonium propane, protoné, interagit avec les chaînes zincophosphites au moyen de liaisons hydrogène N-H...O. Ces liaisons hydrogène servent aussi à réticuler les chaînes anioniques $[Zn(HPO_3)_2]^{2-}$ dans les deux directions [100] et [001].

La synthèse hydrothermale et la structure monocristalline de $(\text{CN}_4\text{H}_7)_2\text{Zn}_3(\text{HPO}_3)_4$ ont été décrites [218]. Ce phosphite cristallise dans le groupe spatial P2/n du système monoclinique. Il est composé d'un réseau inorganique tridimensionnel complexe contenant des pores à 4, 6, 8, 12 et 16 chaînons. Deux cations organiques amino-guanidinium occupent le pore à 16 chaînons et interagissent avec le squelette de zincophosphite au moyen de liaisons hydrogène N-H...O.

Le composant inorganique de la phase $(\text{NC}_5\text{H}_{12})_2.\text{Zn}_3(\text{HPO}_3)_4$ est construit à partir de tétraèdres ZnO_4 et de pseudo-pyramides HPO_3 partageant des sommets sous forme de liaisons Zn-O-P ce qui laisse apparaître des cavités. Les cations pipéridinium, adoptant une conformation chaise, séjournent dans ces cavités et interagissent avec le réseau zincophosphite au moyen de liaisons hydrogène de type N-H...O [219].

La synthèse hydrothermale, la caractérisation structurale par diffraction des rayons X et l'étude thermogravimétrique des composés hybrides $[\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_3)\text{CH}_2\text{NH}_3].[\text{Zn}_2(\text{HPO}_3)_3].\text{H}_2\text{O}$ (1) et $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_3].[\text{Zn}_3(\text{HPO}_3)_4]$ (2) ont été réalisées par W. Fuet *al.* [220]. La phase (1) cristallise dans un système monoclinique de groupe spatial P2₁/c. Elle possède une architecture en couches inorganiques, constituées de cycles à quatre et huit chaînons. Les cations organiques 1,2-diammonium-propane diprotoné et les molécules d'eau se situent entre les couches et interagissent avec elles par des liaisons hydrogène. Le composé (2) cristallise dans le système orthorhombique de groupe spatial Pbcn. Il est construit à partir d'un réseau inorganique tridimensionnel contenant des canaux à quatre, six, huit et douze chaînons. Les cations 1,6-diaminohexane, diprotonés, sont situés dans les canaux à 12 chaînons et interagissent avec le réseau *via* des liaisons hydrogène. D'après cette étude, les auteurs ont constaté que dans des conditions synthétiques similaires, l'utilisation de deux amines organiques différents conduit à des produits ayant des structures différentes et sans relation évidente. (1) possède une structure bidimensionnelle et (2) une structure tridimensionnelle. La perte de masse totale observée pour le premier composé est de 18,96%, elle est due à l'élimination de la molécule d'eau et de la matrice organique. Celle du deuxième est de l'ordre de 18,3 % et est due à l'élimination de la matrice organique. La structure des composés s'est effondrée et convertie en une phase amorphe après la calcination à 600°C pendant 2 heures. A 800°C, le premier composé recristallise en $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ et le deuxième en ZnP_2O_7 , ceci a été confirmé par diffraction des rayons X sur poudre.

Deux zincophosphites hybrides tridimensionnels à structure ouverte, $(C_6H_{14}N_2).[Zn_3(HPO_3)_4]$ et $(C_4H_{12}N_2).[Zn_3(HPO_3)_4]$ ont été préparés dans des conditions hydrothermales en utilisant deux agents structurants différentes qui sont la triéthylènediamine et la pipérazine [221]. Le premier cristallise dans le groupe d'espace $P\bar{1}$ du système triclinique alors que le deuxième cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/c$ du système monoclinique. Bien que les deux structures soient différentes, elles ont la même composition des charpentes anioniques $[Zn_3(HPO_3)_4]^{2-}$. Le réseau inorganique tridimensionnel contient des canaux composés de fenêtres délimitées par huit polyèdres le long des axes a et c. Les molécules d'amines protonées se trouvent au milieu de ces fenêtres et interagissent avec la charpente via des liaisons hydrogène. Les spectres IR des deux matériaux ont montré les bandes caractéristiques des cations d'amine organique et des groupes phosphites. Des études thermiques ont montré que les deux phosphites hybrides restent stables jusqu'à environ 300°C ; au-dessus de cette température, les structures se sont effondrées et converties en phases amorphes. A 800°C, les phases amorphes ont recristallisé en ZnP_2O_7 et une autre phase, ceci a été confirmé par diffraction des rayons X sur poudre.

Deux zincophosphites hybrides de formules $[C_6H_4(CH_2NH_3)_2][Zn_3(HPO_3)_4]$ et $[CH_3CH_2CH_2NH_3]_2[Zn_3(HPO_3)_4]$ ont été synthétisés dans des conditions hydrothermales et caractérisés par diffraction des rayons X sur monocristal [222]. Le premier cristallise dans le groupe d'espace monoclinique $P2_1/c$ alors que le second dans le groupe d'espace orthorhombique $Pccn$. Les charpentes inorganiques des deux phases sont similaires et sont composées des unités $[Zn_3(HPO_3)_4]^{2-}$. Elles sont construites à partir de couches bidimensionnelles composées d'anneaux à quatre et huit chaînons et des chaînes unidimensionnelles avec des anneaux à quatre chaînons. Leurs structures en couches sont différentes en raison de l'influence de la matrice organique correspondante. Les études thermiques indiquent que la perte de poids, correspondant à l'élimination de la phase organique, s'est produite en une seule étape pour les deux composés. Après calcination à 600°C pendant 2 heures, les deux structures se sont effondrées et converties en phases amorphes. Ces dernières recristallisent, à 800°C, en $Zn_2P_2O_7$, ce qui a été confirmé par diffraction des rayons X sur poudre.

Un zincophosphite hybride à structure ouverte tridimensionnelle $[C_4N_2H_{12}]_{0,5}.[Zn_3HPO_3]_4.H_3O$ a été synthétisé dans des conditions hydrothermales en utilisant la pipérazine comme agent structurant [223]. La résolution de la structure par diffraction des

rayons X sur monocristal montre que cet hybride cristallise dans le système monoclinique de groupe d'espace $P2_1/n$ ayant quatre motifs par maille. Cette structure est constituée de tétraèdres ZnO_4 et de pseudo-pyramides HPO_3 alternativement liés par leurs sommets pour donner naissance à une architecture tridimensionnelle contenant des canaux délimités par des cycles à 8 et 12 chaînons, se propageant le long de $[010]$, et dans lesquels se situent respectivement les molécules d'eau protonées et la pipérazine diprotonée. Ces dernières sont liées à la charpente inorganique par le biais de liaisons hydrogène $N-H...O$ et $O-H...O$.

G. M. Wang *et al.* [224] ont synthétisé deux zincophosphites hybrides différents en utilisant la même matrice organique 2,6-diméthyl-pipérazine (dmpip) mais des solvants distincts. Pour le composé $[H_2dmpip][Zn_3(HPO_3)_4]$ (**1**), le solvant utilisé est l'eau mais pour $[HMedmpip][Zn_3(HPO_3)_4]$ (**2**) (Medmpip = N-méthyl-2,6-diméthyl-pipérazinium), le milieu réactionnel est un mélange eau-méthanol. Le cation Medmpip²⁺ a été généré par N-méthylation in situ entre CH_3OH et l'amine cyclique dmpip. Bien que les deux composés soient construits à partir des mêmes tétraèdres ZnO_4 et pseudo-pyramides HPO_3 , les structures finales sont nettement différentes avec des canaux à 8, 10 et 12 anneaux ainsi que des canaux à 8, 12 anneaux respectivement pour (**1**) et (**2**). Dans les deux cas, les cations organiques interagissent avec la charpente inorganique par l'intermédiaire de liaisons hydrogène.

Un phosphite hybride de zinc $(C_6H_{16}N_2)Zn_3(HPO_3)_4 \cdot H_2O$ a été élaboré par voie hydrothermale par Y. Wang *et al.* [225]. Il cristallise dans le groupe d'espace monoclinique $P2_1/n$. Sa structure, formée de couche inorganique, est construite à partir d'une stricte alternance entre les tétraèdres ZnO_4 et les pseudopyramides HPO_3 conduisant à un réseau anionique. Les molécules trans-1,4-diaminocyclohexane diprotonées et les molécules d'eau résident dans la région intercouche et interagissent avec le réseau hôte inorganique par l'intermédiaire de liaisons hydrogène. La structure de la couche inorganique ne peut pas être conservée lors de l'élimination des molécules d'amine organique par calcination. Par conséquent, la molécule organique joue non seulement un rôle de direction de structure, mais également un rôle stabilisateur du réseau inorganique.

L'étude de quatre nouvelles structures de zinco-phosphite hybride de différentes dimensions : mono $[(C_4N_2H_{10})(C_5NH_5)][Zn_2Cl_2(HPO_3)_2]$, bi $[(C_4N_2H_{12})C_5NH_4]_4[Zn_6(HPO_3)_8]$ et $[C_3N_2H_{12}][Zn_2(HPO_3)_3] \cdot 2H_2O$ ainsi que tridimensionnelles $[C_3NH_{10}]_2[Zn_3(HPO_3)_4]$ a été accomplie par S. Mandal *et al.* [226]. La formation d'une structure de dimension inférieure

peut être liée à la nature de l'amine, les monoamines donnent généralement naissance à des structures de plus grande dimension. Tous les composés sont formés à partir des unités de construction ZnO_4 ou ZnO_3Cl et HPO_3 reliées par leurs sommets. La présence de cycles à 4 chaînons et de structures en chaîne ou en échelle unidimensionnelle dans tous les composés montre l'importance de ces unités dans la construction de structures de plus grande dimension. Les molécules organiques sont liées à la charpente inorganique au moyen de liaisons hydrogène.

Deux zincophosphites hybrides $(4,4'\text{-bipy})[Zn(HPO_3)]_2$ [227] et $[C_6N_2O_2H_{16}][Zn(HPO_3)]_2$ [228] ont été étudiés en employant respectivement des ligands piliers : la 4,4'-bipyridine et le 1,2-bis(2-aminoéthoxy)éthane $C_6N_2O_2H_{16}$. Obtenus par synthèses en conditions hydrothermales, les deux composés possèdent des symétries monocliniques avec comme groupe d'espace $P2_1/c$ pour le premier et $C2/c$ pour le second. L'atome de zinc se positionne dans un environnement tétraédrique distordu formé par trois atomes d'oxygène provenant de trois unités $[HPO_3]^{2-}$ et un atome d'azote du ligand organique. chaque tétraèdre $[HPO_3]^{2-}$ relie alternativement trois tétraédriques voisins de zinc pour former une couche inorganique bidimensionnelle neutre $(ZnHPO_3)_n$ ondulée contenant des cycles délimités par quatre et huit tétraèdres. Chaque ligand organique pontre simultanément deux atomes de Zinc de couches inorganiques adjacentes par l'intermédiaire de ses deux atomes d'azote N terminaux, donnant lieu à une structure 3D.

Des couches ondulées neutres se composant de cycles délimités par 4 et 8 tétraèdres ont été aussi dévoilés dans le matériau $[(C_5H_6N_2)Zn(HPO_3)]$ synthétisé par J. Liang *et al.* [229]. Les entités organiques 2-aminopyridine agissant comme ligand organique et agent dirigeant de la structure, pourraient imposer une force supplémentaire aux chaînes $-Zn-O-P-$ et ainsi induire un réseau hélicoïdal des chaînes inorganiques gauches et droites, qui sont interconnectées par des atomes d'oxygène pour former la couche ondulée. Les auteurs estiment, alors, que les amines cycliques aromatiques jouent un rôle clé dans la stabilisation des hélices. Le même type de couches ondulées a été observé dans le composé $[Zn(HPO_3)(C_6H_{11}NO_2)]_n$ préparé par G. M. Wang *et al.* [230]. L'atome de Zn se trouve dans une géométrie tétraédrique déformée construite par trois atomes d'oxygène de trois groupements HPO_3^{2-} voisins et un atome d'oxygène du ligand organique. Des chaînes hélicoïdales infinies de chiralité opposée se couplent en partageant des atomes d'oxygène communs pour générer des couches

bidimensionnelle ondulée $(\text{ZnHPO}_3)_n$. Ces couches de zincophosphite sont reliées entre elles avec des ligands organiques monodentés.

L'usage des acides α -aminés en tant que matrices inorganiques a pu prendre part dans la synthèse de zincophosphites hybrides ; c'est ainsi que deux matériaux ont été élaborés et caractérisés, il s'agit de $\text{C}_4\text{N}_2\text{O}_3\text{H}_8 \cdot \text{ZnHPO}_3$ [231] et de $[\text{Zn}(\text{HPO}_3)(\text{C}_{11}\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_{12})]$ [232]. Ces deux composés ont été préparés par voie hydrothermale en utilisant respectivement la L-asparagine et la L-tryptophane jouant à la fois le rôle d'agents structurants et de ligands. Les structures cristallines ont été résolues dans un système orthorhombique de groupe d'espace $\text{P2}_1\text{2}_1\text{2}_1$ pour le premier composé et dans le système monoclinique de groupe d'espace P2_1 pour le second. Dans les deux phosphites, l'atome de zinc est coordonné de manière tétraédrique à trois atomes d'oxygène découlant de trois groupements de phosphite différents, le quatrième sommet est un atome d'oxygène du groupement carboxyle de la molécule organique. Le lien alterné entre ZnO_4 et HPO_3 aboutit à des chaînes infinies à quatre anneaux. Les molécules des acides aminés chiraux en tant que ligands monodentés sont greffées sur les deux côtés de cette chaîne. Des liaisons hydrogène N-H...O sont formées entre les entités organiques et les chaînes inorganiques et aident à stabiliser les structures chirales. Les propriétés de luminescence du matériau $[\text{Zn}(\text{HPO}_3)(\text{C}_{11}\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_{12})]$ ont été étudiées et ont montré qu'il possède une activité optique en raison de l'existence de la molécule L-tryptophane. Les signaux forts du dichroïsme circulaire vibrationnel à l'état solide (VCD) indiquent que la chiralité de la molécule de l'acide aminé est maintenue dans la structure du phosphite hybride.

Un phosphite-phosphate hybride de zinc $(\text{C}_6\text{H}_{17}\text{N}_3)[\text{Zn}_4(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_3)_2]$ a été préparé par voie hydrothermale [233]. Il cristallise dans le groupe d'espace monoclinique Cc. Le réseau inorganique est basé sur une alternance des tétraèdres ZnO_4 , des tétraèdres PO_4 et des pseudo-pyramides HPO_3 formant une structure à double couche. Les molécules de 1-(2-aminoéthyl) pipérazine diprotonées résident dans la région intercouche et interagissent avec le réseau inorganique par l'intermédiaire de liaisons hydrogène. Les feuilles inorganiques ne peuvent pas être conservées lors de l'élimination des molécules organiques par calcination. Par conséquent, la molécule 1-(2-aminoéthyl) pipérazine joue un rôle important dans la stabilisation du réseau inorganique.

Y. Wang *et al.* [234] ont synthétisé un autre phosphite-phosphate hybride de zinc $(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_2)_2[\text{Zn}_4(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_3)_2]$ par voie hydrothermale, en utilisant H_3PO_3 ou H_3PO_2 comme

source de phosphore et 1,2-diaminocyclohexane en tant qu'agent dirigeant la structure. L'analyse par diffraction des rayons X sur monocristal indique qu'il cristallise dans le groupe d'espace monoclinique $P2_1/n$. Sa structure est constituée de feuilles hybrides inorganiques-organiques contenant à la fois les anions PO_4^{3-} et HPO_3^{2-} . Seuls les isomères trans des molécules 1,2- diaminocyclohexane sont impliqués dans la structure, même si un mélange des deux isomères trans et cis a été utilisé dans le milieu réactionnel.

IV. Application des phosphites

Au cours des dernières décennies, la synthèse de phosphites a fait l'objet de recherches intensives en raison de leurs applications potentielles dans divers domaines : en agriculture, en catalyse et en photocatalyse, en corrosion ainsi que pour leurs propriétés électrochimiques permettant leur utilisation en tant que matériau cathodique ou anodique dans les batteries et pour le stockage d'énergie électrochimique.

IV-1. En agriculture

Les phosphites sont reconnus depuis longtemps comme des fongicides pour lutter contre les maladies des plantes. Au début des années 1950, des études sur le rôle du phosphite en tant qu'engrais phosphaté ont montré que son application pouvait améliorer la croissance des plantes [235]. L'intérêt pour le phosphite en tant que source de phosphore a été renouvelé lorsqu'il a été découvert que l'application foliaire de phosphite de potassium sur des agrumes déficients en phosphore rétablissait une croissance normale des plantes [236, 237]. En revanche, plusieurs études ont montré que les plantes traitées par les phosphites ont présenté une réduction significative de la croissance par rapport aux plantes fertilisées aux phosphates [238-240]. L'application foliaire des phosphites augmente significativement les teneurs en phosphore dans les tissus végétaux, mais n'améliore pas la croissance des plantes. A. M. Ratjen *et al.* [241] ont énoncé que le phosphite ne doit pas être considéré comme une source de phosphore appropriée et ne doit donc pas être utilisé comme engrais phosphaté.

De ce qui précède, nous pouvons dire que le rôle des phosphites dans l'amélioration de la croissance des plantes a été sujet à controverse. Nous ne nous arrêterons pas à ces résultats contradictoires, mais nous discuterons d'un autre rôle, plus important que le premier, qui est l'effet des phosphites contre de nombreuses maladies des plantes [242].

Les phosphites sont utilisés pour protéger les plantes contre les maladies en activant leurs mécanismes de défense inhérents lors de révélation d'éliciteurs biotiques ou abiotiques spécifiques. Ces phosphites ont fait l'objet d'une attention particulière car ils sont respectueux de l'environnement et semblent capables de lutter contre les maladies des oomycètes et des champignons [242].

L'ion hydrogénophosphate H_2PO_3^- qui est la forme anionique de l'acide phosphoreux H_3PO_3 est utilisé pour protéger les plantes contre les agents pathogènes dans l'agriculture et les écosystèmes naturels [243, 244]. Il présente aussi un effet protecteur contre les nématodes, parasites observés chez le blé et l'avoine [245]. Le phosphite est particulièrement efficace dans le contrôle de la propagation et du processus d'infection de phytopathogènes importants, tels que *Phytophthora* et *Pythium spp.* *Phytophthora infestans* est l'agent responsable de la maladie du mildiou de la pomme de terre qui a conduit, en 1845, à la famine en Irlande car la pomme de terre était l'aliment principal du pays. D'autres espèces, telles que *Phytophthora sojae* et *Phytophthora capsici* sont des agents pathogènes importants des plantes cultivées qui avec *Phytophthora spp.* causent des pertes agronomiques de plusieurs milliards de dollars par an [246].

Pour les plants de pomme de terre, il a été démontré que l'application de phosphite sur les tubercules et le feuillage réduit les symptômes de la maladie chez ceux-ci contre plusieurs agents pathogènes [247]. En outre, l'application foliaire de phosphite de potassium sur les cultures en plein champ a entraîné une diminution de la sensibilité des tubercules, après la récolte, à *Phytophthora infestans*, *Fusarium solani* et *Erwinia carotovora*, ce qui suggère une réaction de défense systémique [248].

Les effets du phosphite de potassium sur les réponses de défense des plants de pomme de terre à une infection par *Phytophthora infestans* ont été étudiés [249]. Les résultats indiquent que le phosphite de potassium amorce la plante pour une réponse plus précoce et plus intense à l'infection. L'amorçage est le phénomène qui permet aux cellules de répondre de manière plus rapide et plus robuste que les cellules non amorcées. Ainsi, les plantes amorcées présentent une activation plus rapide et/ou plus forte des réponses de défense lorsqu'elles sont ensuite attaquées par des microbes, des insectes ou un stress abiotique [250].

Pour la pomme de terre, plusieurs composantes du mécanisme d'amorçage impliqué dans la réponse au stress biotique ont été étudiées [247-249, 251]. Les réponses induites par le phosphite de potassium sont efficaces contre un stress abiotique tel que le rayonnement UV-B (280-315 nm) : le phosphite de potassium augmente la résistance aux stress UV-B dans les plants de pomme de terre [252].

L'activité fongicide des phosphites a été comparée aux fongicides organiques commerciaux. L. R. Cooke *et al.* [253] ont mené plusieurs études en comparant les effets des fongicides commerciaux au phosphite mono- et dipotassique sur la brûlure des tubercules de pomme de terre. Les phosphites se sont avérés supérieurs au fongicide commercial (mancozèbe). Dans une expérience ultérieure, ils ont comparé l'effet des fongicides commerciaux appliqués seuls et en combinaison avec des phosphites et ont trouvé un effet significativement meilleur sur la brûlure des tubercules de pomme de terre, lorsque les phosphites étaient inclus dans le programme de pulvérisation. Contrairement à la majorité des fongicides commerciaux utilisés pour lutter contre les maladies causées par les oomycètes, les phosphites sont systémiques et peuvent être transportés dans des tissus végétaux souterrains. Cela explique probablement pourquoi les phosphites contrôlent plus efficacement la brûlure des tubercules de pomme de terre que les fongicides commerciaux (comme le mancozèbe) [254].

Le phosphite de potassium a été utilisé pour induire une résistance à divers pathogènes d'Oomycète tels que *Phytophthora spp.* [255] et *Pseudoperonospora spp.* [256]. Le phosphite de potassium peut interférer avec le métabolisme naturel des Oomycètes en limitant leur croissance, aussi il peut stimuler les mécanismes de défense des plantes en augmentant la synthèse et le transport des métabolites secondaires.

Le mildiou causé par *Pseudoperonospora cubensis* est une maladie majeure qui entraîne des pertes énormes et menace gravement la culture du concombre dans les régions humides du monde. L'utilisation répétée des fongicides chimiques augmente non seulement les coûts de production mais constitue également une menace réelle pour la santé publique et l'environnement. L'effet du phosphite de potassium sur les plants de concombre inoculés avec *Pseudoperonospora* a été étudié [257]. Le métabolisme primaire et les processus métaboliques associés à la paroi cellulaire sont influencés par le phosphite de potassium. Ce dernier est un inducteur de système défensif contre *Pseudoperonospora cubensis* qui augmente le niveau de transcription des gènes liés à la paroi cellulaire. Ces gènes, enzymes et protéines pourraient

coopérer pour renforcer la résistance aux attaques de pathogènes. Les résultats de l'analyse anatomique des tissus végétaux, réalisés à l'aide d'un microscope optique ont montré une augmentation du diamètre du faisceau vasculaire chez les plantes traitées au phosphite de potassium (174 μm) et une diminution des feuilles contenant l'agent pathogène (66 μm) par rapport au témoin (100 μm).

La gale de la noix de pécan, causée par le champignon *Fusicladium effusum*, est la maladie la plus répandue et la plus grave de la noix de pécan dans le sud-est des États-Unis [258, 259]. Le phosphite est un des fongicides qui se sont révélés efficaces en pulvérisation foliaire sur les cultures de noix de pécan et d'autres arbres pour lutter non seulement contre les agents pathogènes des oomycètes, mais aussi contre les pathogènes fongiques de divers genres [260-265]. Les applications foliaires de phosphite nécessitent de grandes installations de pulvérisation coûteuses, ce qui est moins abordable pour les petits producteurs. En plus, la gestion de la maladie chez les grands arbres est difficile en raison des difficultés techniques liées à une couverture de pulvérisation suffisante sur les parties supérieures des arbres. A cet égard, C. H. Bock *et al.* [266] ont étudié l'effet des applications de phosphite sur des troncs qui peut être une approche de gestion alternative pour le contrôle de la gale. La pulvérisation de phosphite sur les troncs de jeunes arbres âgés de 3 à 4 ans a permis un excellent contrôle de la gale. L'incidence et la gravité de la maladie n'ont pas été réduites chez les arbres de 11 à 12 ans par pulvérisation du tronc. Cependant, l'application foliaire de phosphite et d'un fongicide conventionnel a réduit de manière significative l'incidence et la sévérité de la gale sur la plupart des variétés cultivées, à la fois sur le feuillage et sur les fruits. Les auteurs ont suggéré que d'autres méthodes d'application de phosphite sur le tronc, par exemple des injections, pourraient s'avérer plus efficaces que l'application en surface sur des arbres plus anciens.

Phytophthora cinnamomi est un agent pathogène présent dans le sol et affectant l'écologie et la gestion des forêts d'*Eucalyptus marginata* dans le sud-ouest de l'Australie occidentale. L'agent pathogène affecte plus de 22% des espèces végétales dans cette région [267, 268]. L'effet du phosphite sur le contrôle de *Phytophthora cinnamomi* est déterminé par la concentration de phosphite à l'interface hôte-pathogène. Lorsque les concentrations en phosphite dans les racines sont faibles, le phosphite interagit avec l'agent pathogène sur le site d'entrée pour stimuler les enzymes de défense de l'hôte. A des concentrations élevées, le phosphite agit directement sur l'agent pathogène pour inhiber sa croissance avant de pouvoir établir une association avec l'hôte, et les défenses de l'hôte restent inchangées [269].

Le soja (*Glycine max* (L.) Merr.) est une culture économiquement très importante en Argentine. Cependant, les conditions de croissance sous monoculture et un système de culture sans labour ont favorisé l'apparition et la gravité d'un grand nombre de maladies, dont certaines constituent des contraintes sérieuses à la production [270]. *Macrophomina phaseolina* est la maladie des racines la plus commune et la plus répandue affectant les cultures de soja dans des conditions de température ambiante élevée et de faible humidité [271, 272]. En raison de la large gamme d'hôtes de *Macrophomina phaseolina* et de la survie à long terme de ses microsclérotés, les stratégies de gestion courantes, y compris le traitement des semences avec des fongicides, ne permettent généralement pas un contrôle adéquat de la maladie [273]. Il était donc impératif de rechercher de nouveaux agents antifongiques rentables, non toxiques et qui éliminent ou réduisent l'incidence des maladies du soja transmises par le sol. Sous ce rapport, E. Simonetti *et al.* [274] ont mis en œuvre une approche de gestion des maladies consistant à combiner des agents de lutte biologique avec des inducteurs chimiques afin de mieux contrôler les agents pathogènes du soja. Ils ont affirmé que la combinaison des rhizobactéries favorisant la croissance des plantes avec des phosphites de manganèse constitue une stratégie de lutte efficace contre la pourriture des racines du soja causée par *Macrophomina phaseolina*.

Le symptôme typique du manque de phosphore chez la plante est le changement graduel de la coloration du feuillage, allant du vert foncé chez les feuilles plus jeunes au pourpre chez les feuilles plus vieilles. La déficience du phosphore induit aussi une réduction de la croissance de la taille, du nombre de fleurs et de graines ainsi que d'une grande partie de la productivité des plantes [275]. Une application simultanée de phosphite de potassium, combinée à un fongicide, peut être utilisée efficacement pour lutter contre les maladies de la tige du riz [276]. L'efficacité du phosphite de manganèse dans la gestion de la rouille du café a été évaluée [277].

IV-2. Pour inhiber la corrosion

L'application de phosphites en tant qu'inhibiteurs de corrosion afin de limiter l'attaque des matériaux métalliques a été largement étudiée ces dernières années par de nombreux groupes. En effet, les matériaux métalliques, et plus particulièrement les aciers, qui constituent les matériaux de base dans la construction de nombreuses structures, sont fortement exposés à la corrosion lorsqu'ils sont au contact d'atmosphères humides, immergés dans de l'eau douce ou saline, implantés dans les sols ou en présence de solutions plus ou moins agressives.

L'eau salée provenant des puits de source pétrolière et contenant des espèces corrosives telles que les solides dissous [278, 279] est à l'origine de la corrosion des canalisations en acier au carbone dans de nombreuses industries pétrolières [280]. L'inhibiteur de corrosion est l'une des méthodes les plus utiles pour affronter ce problème [281-283]. Néanmoins, l'utilisation d'inhibiteurs organiques, qui sont toxiques, présente des risques potentiels pour la santé, tels que l'effet cancérigène des composés hétérocycliques aromatiques [284]. L'application de composés inorganiques en tant qu'inhibiteurs, comme alternative aux composés organiques, reste un défi à relever. C'est dans cette optique que de nombreux phosphites inorganiques ont été largement étudiés, ces dernières années, comme inhibiteurs de corrosion dans différents milieux [285-289]. Le mécanisme d'inhibition est attribué à la forte capacité d'adsorption des inhibiteurs sélectionnés sur la surface de l'acier, formant une bonne couche protectrice qui isole la surface de l'environnement agressif.

M. A. Deyab *et al.* [286] ont évalué les potentiels d'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone dans l'eau salée des puits, par trois phosphites inorganiques $M(\text{HPO}_3)$ (où $M = \text{Mn}$, Co et Cu), en utilisant des méthodes de perte de poids et de spectroscopie d'impédance électrochimique. $M(\text{HPO}_3)$ présente une bonne efficacité d'inhibition qui augmente selon l'ordre suivant $\text{Cu}(\text{HPO}_3) > \text{Co}(\text{HPO}_3) > \text{Mn}(\text{HPO}_3)$. Le taux de corrosion de l'acier au carbone dans l'eau salée diminue avec l'augmentation de la concentration du phosphite et augmente avec la température. $M(\text{HPO}_3)$ inhibe la corrosion de l'acier au carbone par un mécanisme d'adsorption spontanée qui suit l'adsorption isotherme de Langmuir.

$\text{NaNi}(\text{H}_2\text{PO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a été testé en tant qu'inhibiteur de corrosion de l'acier X70 dans l'eau salée produite (l'eau produite associée à l'huile de pétrole dans les puits de pétrole et les pipelines) [288]. Les résultats ont révélé que ce phosphite exerce un effet protecteur contre la corrosion de l'acier X70. 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. L'adsorption de $\text{NaNi}(\text{H}_2\text{PO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ à la surface métallique obéit à l'isotherme d'adsorption de Freundlich. Les courbes de polarisation ont montré que $\text{NaNi}(\text{H}_2\text{PO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est un inhibiteur de type mixte (cathodique / anodique).

Confrontée au problème de la gestion des différents déchets radioactifs de l'industrie électronucléaire en France, la formation d'argilites du Callovo-Oxfordien située dans l'Est du

bassin parisien (Bure) a été choisie comme lieu de stockage des conteneurs de déchets radioactifs sous différentes profondeurs de terrain [290]. Ces conteneurs peuvent subir une corrosion par les eaux souterraines du Callovo-Oxfordien, contenant des espèces corrosives accélératrices telles que des chlorures, des sulfates et des niveaux élevés de solides dissous [290]. L'introduction d'inhibiteurs inorganique de corrosion encapsulés dans l'argile environnante est le moyen le plus performant pour protéger les conteneurs de déchets radioactifs, les inhibiteurs de corrosion seront libérés à des moments précis. $\text{NaNi}(\text{H}_2\text{PO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a été nommé pour accomplir cette affaire, il agit comme un bon inhibiteur de corrosion de l'acier au carbone dans les eaux souterraines Callovo-Oxfordien et son efficacité d'inhibition dépend à la fois de la concentration et de la température. Le processus de corrosion est inhibé par une adsorption physique de l'inhibiteur sur la surface de l'acier au carbone et le processus d'adsorption spontané suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Sur la base des données de polarisation, $\text{NaNi}(\text{H}_2\text{PO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ peut être classé comme inhibiteur mixte [287].

La construction des radiateurs modernes est plus économique et moins lourde que les matériaux traditionnels car elle utilise l'aluminium au lieu du laiton ou du cuivre. Les solutions de refroidissement du moteur sont, généralement, utilisées pour refroidir les pièces internes des moteurs. Le liquide de refroidissement du moteur est généralement un mélange eau-éthylène glycol [291-293]. Pour lutter contre la corrosion de l'aluminium dans les solutions de refroidissement des moteurs, le phosphite mixte inorganique $\text{NaCo}(\text{H}_2\text{PO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a été employé en tant qu'inhibiteur de corrosion [285]. Les effets de la température de la solution du refroidissement du moteur et du taux de débit sur les processus de corrosion et d'inhibition ont été évalués. Les résultats acquis prouvent que l'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration en $\text{NaCo}(\text{H}_2\text{PO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ par contre, elle diminue avec l'augmentation de la température et du débit. Le processus de corrosion est inhibé par une adsorption complète (physisorption et chimisorption) du phosphite sur la surface métallique suivant l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Les courbes de polarisation révèlent que ce phosphite est un inhibiteur de type mixte (cathodique/anodique) pour cette corrosion.

L'étude réalisée par M. A. Deyab *et al.* [289], combinant l'inhibiteur à un autre moyen de protection, consiste à évaluer l'effet du phosphite mixte inorganique $(\text{NH}_4)_2[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$ sur la performance mécanique et anti-corrosion de l'acier au carbone revêtu d'époxy et immergé dans une solution à 3,5% en poids de NaCl. Les mesures

de la spectroscopie d'impédance électrochimique ont indiqué que l'incorporation de cette molécule inhibitrice de corrosion augmente la résistance du revêtement et la résistance à la polarisation tout en réduisant la capacité de revêtement et la capacité de la double couche. Par rapport à la résine époxyde pure, les revêtements époxy contenant des particules de phosphite présentent de meilleures propriétés anti-corrosion et mécaniques. 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 $(\text{NH}_4)_2[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$. Par conséquent, la génération de revêtements époxy à base du composé $(\text{NH}_4)_2[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$ 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.

Les effets de l'inhibition de deux phosphites mixtes $\text{NaMg}(\text{H}_2\text{PO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [294] et $\text{NaCo}(\text{H}_2\text{PO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [295] sur la corrosion de l'acier C38 dans des solutions de HCl (1 M), à 25°C, à l'aide des mesures gravimétriques et des techniques électrochimique, ont été étudiés. Les résultats obtenus montrent que l'efficacité inhibitrice croît avec l'augmentation de la concentration et que l'adsorption à la surface métallique suit l'isotherme de Langmuir dans le milieu corrosif étudié. Sur la base de l'étude de polarisation, les inhibiteurs agissent à la fois sur les réactions cathodiques et anodiques, avec une prédominance cathodique. L'effet de la température a été étudié et la détermination des paramètres d'activation et d'adsorption indique que l'action d'inhibition en présence de ces phosphites est due à une adsorption physique.

Le phosphite d'aluminium obtenu par réaction de l'acide phosphoreux et de l'hydroxyde d'aluminium trouve deux applications intéressantes. Il possède un effet anticorrosion métallique et il est également efficace comme agent ignifuge vu qu'il présente la caractéristique de mousse durcie par chauffage [296].

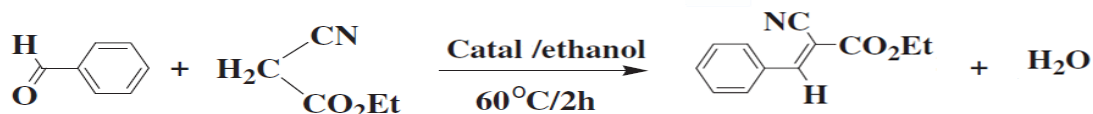
IV-3. En catalyse

La catalyse est l'action par laquelle une substance accélère une réaction thermodynamiquement possible par sa seule présence, en se retrouvant intacte à l'issue de celle-ci. Cette substance, appelée catalyseur, est utilisée en très petite quantité par rapport aux réactifs en présence. Selon les résultats des recherches documentaires, les études catalytiques sur les matériaux phosphites restent rares.

Un phosphite de zirconium en couches purement inorganique $Zr(HPO_3)_2$, calcinés à 673 K, a été évalué comme catalyseur dans les réactions de déshydratation des alcools [297]. Les auteurs ont constaté que ce matériau entraîne de fortes conversions dans ces réactions. Les résultats pour la déshydratation catalytique de l'éthanol ont montré de bonnes sélectivités pour l'éthylène. L'éther diéthylique étant le seul sous-produit obtenu dans cette expérience. Cependant, pour la réaction de déshydratation du méthanol, le système catalytique a donné lieu à de bonnes sélectivités en diméthyléther (DME) ; Seulement 3.1% du méthanol a été converti en hydrocarbures, dont 84.4% sous forme de méthane. Sur la base des résultats de cette étude, B. Z. Wan *et al.* [298] cherchaient à déterminer si l'activité du phosphite de zirconium est due à la très faible acidité des groupes phosphites, causée par les liaisons polaires P-H et les atomes d'oxygène hautement électro-négatifs autour de l'atome de phosphore, ou bien à l'acidité de Bronsted résultant de l'oxydation des groupements phosphites en phosphate, étant donné que le catalyseur était calciné. C'est dans ce contexte qu'ils ont évalué le comportement catalytique du phosphite de zirconium non calciné et calciné à 673 K ainsi que du phosphate de zirconium, pour la déshydratation de l'éthanol. Les modifications structurelles dues à la calcination ont été examinées : la calcination du phosphite de zirconium dans l'air à 673 K génère des sites acides de Bronsted sur la surface extérieure par oxydation des groupements phosphites en phosphate, bien que la structure en vrac ne soit pas modifiée. Des mécanismes de déshydratation de l'éthanol ont été proposés pour tous les catalyseurs étudiés. L'échantillon de phosphite de zirconium non calciné présente un comportement catalytique différent, sa sélectivité pour l'éther diéthylique était la plus élevée par rapport au phosphite calciné ou au phosphate de zirconium, son activité de déshydratation était supposée être due aux liaisons polaires P-H dans les groupes phosphites.

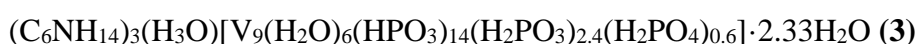
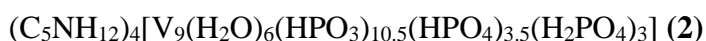
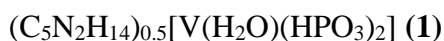
Les condensations de Knoevenagel entre les aldéhydes et les substrats contenant des groupes méthylène actifs sont importantes pour les synthèses industrielles de médicaments. L'utilisation de catalyseurs hétérogènes pour ces réactions élimine la possibilité de réactions secondaires, donnant une meilleure sélectivité et un bon rendement [299]. En 2011, La condensation de Knoevenagel du benzaldéhyde et du cyanoacétate d'éthyle a été réalisée en présence de l'un de trois catalyseurs hétérogènes : deux phosphites de zinc hybrides $[C_4H_9NH_3]_4[Zn_6(HPO_3)_8] \cdot 3H_2O$ (**1**) et $[C_3H_7ONH_3]_2[Zn_3(HPO_3)_4]$ (**2**) [300] ainsi qu'un phosphite-phosphate de zinc $[C_3H_6(OH)NH_3][Zn_2(HPO_3)(PO_4)]$ (**3**) [301]. Ces catalyseurs solides évitent le processus de séparation des catalyseurs homogènes. Les performances de ces

trois matériaux hybrides de zinc ont été testées et la réaction de condensation de Knoevenagel du benzaldéhyde et du cyanoacétate d'éthyle est la suivante :



Le rendement du produit de condensation (E) - α -cyanocinnamate d'éthyle est d'environ 55% en utilisant le composé **(1)**, 8% pour le composé **(2)** et 59% pour le composé **(3)**. La capacité catalytique de ces composés est associée à leurs caractéristiques structurales : les ions organiques des composés **(1)** et **(3)** se situent dans l'espace entre couches, ce qui les aidera à avoir des interactions complètes avec les réactifs organiques au cours du processus catalytique. Les ions organiques du composé **(2)** sont inclus dans les cavités de la structure 3D, les petits pores peuvent bloquer le contact entre les catalyseurs et les réactifs organiques, ce qui réduit l'efficacité de ce catalyseur solide. En plus, l'efficacité des catalyseurs dépend de l'activité des composants amines organiques [302].

Les propriétés catalytiques de quatre phosphites hybrides de vanadium (III) à structure ouverte ont été déterminées pour l'oxydation sélective de plusieurs sulfures alkyl aryl en utilisant l'hydroperoxyde de tert-butyle (TBHP) ou le peroxyde d'hydrogène H₂O₂ comme agents oxydants [303] :



Les tests catalytiques montrent que les quatre phosphites de vanadium sont des catalyseurs hétérogènes actifs pour l'oxydation sélective de sulfures alkyl aryl en présence de TBHP en tant qu'agent oxydant. Ils peuvent être récupérés et réutilisés après la réaction sans modification importante de leur composition chimique ou de leur structure cristalline. Cependant, l'utilisation de l'agent oxydant H₂O₂ induit une dissolution partielle pour le catalyseur **(1)** et totale pour **(2)**, **(3)** et **(4)**, donnant naissance à des espèces actives, par conséquent, les réactions ont lieu dans des milieux homogènes et les changements de couleur observés indiquent l'oxydation du vanadium de V(III) à V(V). Après les réactions d'oxydation en présence de H₂O₂, le composé **(1)** récupéré subit une diffraction des rayons X sur poudre,

l'analyse des résultats obtenus montrent que la transformation qui se produit cause une variation de l'espace intercouche du catalyseur.

La photocatalyse se distingue de la catalyse par le fait qu'il est nécessaire d'appliquer un rayonnement électromagnétique au catalyseur solide ou photocatalyseur pour qu'il devienne actif. La photocatalyse peut donc se décomposer en deux phénomènes qui interviennent simultanément : l'activation du photocatalyseur et la réaction catalysée.

Les propriétés photocatalytiques des phosphites métalliques n'ont été rapportées que récemment par J. L. Song *et al.* [184], en utilisant deux nouveaux matériaux semi-conducteurs à base de phosphite métallique, $\text{CsV}_2(\text{H}_3\text{O})(\text{HPO}_3)_4$ et $\text{Ba}_3\text{V}_2(\text{HPO}_3)_6$. Des études photocatalytiques sur la dégradation du bleu de méthylène montrent que les deux composés ont une bonne performance photocatalytique sous irradiation par la lumière visible.

IV-4. Pour les propriétés électrochimiques

Malgré l'attention portée à l'étude des matériaux phosphites, leurs propriétés électrochimiques n'ont pas été largement étudiées. Le premier matériau électroactif $\text{Li}_{1.43}[\text{Fe}^{\text{II}}_{4.43}\text{Fe}^{\text{III}}_{0.57}(\text{HPO}_3)_6] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ a été investigué par U. C. Chung *et al.* [190]. Ce composé montre un comportement redox réversible dû au mélange de Fe(II, III), couplé à une capacité d'extraction/insertion de lithium. Néanmoins, il présente une faible capacité spécifique de l'ordre de 12 mAh/g.

Par la suite, l'étude d'un autre phosphite, $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{HPO}_3)_3\text{Cl}$, a montré qu'il est électrochimiquement actif avec une capacité spécifique de 70 mAh/g et une tension de décharge moyenne supérieure à 3 V [193]. La tension relativement élevée peut être attribuée aux effets inductifs des groupes phosphite et chlorure coordonnés au centre du fer. Cet exemple a ouvert une nouvelle exploration dans la chimie des phosphites pour de nouveaux matériaux pour les batteries Li-ion, c'est dans cette optique qu'un autre phosphite de fer(III) et lithium $\text{LiFe}(\text{HPO}_3)_2$ a été synthétisé. Il présente un comportement électrochimique actif vis-à-vis de l'intercalation réversible de l'ion lithium et peut être utilisée comme matériau cathode pour les batteries lithium ion [194]. Les résultats des essais de voltampérométrie cyclique et de charge-décharge galvanostatique montrent que la tension de décharge moyenne et la capacité expérimentale peuvent atteindre 2,8 V et 70 mAh/g respectivement.

Le fluorophosphite de fer, $\text{NaFe}_3(\text{HPO}_3)_2((\text{H},\text{F})\text{PO}_2\text{OH})_6$ a été synthétisé et investigué par I. Munao *et al.* [181]. Cette phase est électrochimiquement active pour une insertion réversible des ions Na^+ , avec une tension de décharge moyenne de 2,5 V et une capacité expérimentale allant jusqu'à 90 mAh.g^{-1} . La synthèse simple, le matériau peu coûteux, l'excellente capacité de rétention ainsi que l'efficacité suggèrent que cette classe de matériau pourrait être utilisée comme cathode pour les batteries de Na.

Les composés phosphites pourraient également trouver des applications en tant que matériaux anodiques pour les batteries. Le phosphite de titane (III) $\text{Ti}_2(\text{HPO}_3)_3$ a été testé en tant que matériau anodique pour les batteries Lithium-ion. L'activité électrochimique de cette phase vers l'insertion réversible d'ions Li^+ a été étudiée par des mesures de charge-décharge galvanostatiques. Un hôte d'insertion pour l'accommodation réversible de Li^+ a été observé. Ce matériau présente une activité électrochimique vis-à-vis de l'insertion du lithium à très faible potentiel. Néanmoins, il souffre d'une perte de capacité importante et d'une mauvaise durée de vie au cours du cyclage [304].

Les condensateurs ou les supercondensateurs électrochimiques ont retenu énormément l'attention en raison de leur densité de puissance plus élevée et de leur durée de vie plus longue par rapport aux batteries secondaires. Ils possèdent aussi une densité d'énergie plus élevée par rapport aux condensateurs électriques à double couche classiques [305, 306].

La mesure des propriétés électrochimiques des matériaux $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ [307] et $\text{Co}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ [146] illustre qu'ils peuvent être utilisés tant que matériau électroactif présentant d'excellentes propriétés pour des applications comme supercondensateur. Ces composés ont une bonne capacité spécifique, une bonne capacité de débit et une excellente propriété de cyclage.

L'électrode $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ dopée au cobalt présente une capacité spécifique maximale de $714,8 \text{ F.g}^{-1}$. Les dispositifs de stockage d'énergie électrochimiques à l'état aqueux et à l'état solide basés sur du $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ dopé au Co en tant qu'électrode positive et sur charbon actif en tant qu'électrode négative ont été facilement assemblés. Les deux dispositifs présentent une densité d'énergie élevée et une excellente stabilité au cours du cyclage sans exception d'une capacité spécifique élevée. Ces excellentes performances confirment que $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$

dopé au cobalt est un matériau prometteur pour des applications dans les dispositifs de stockage d'énergie électrochimiques [308].

Références bibliographiques

1. Krafft F., *Angewandte Chemie International Edition*, 8 (1969) 660-671.
2. Toy A. D. F., Phosphorus chemistry in everyday living, *American Chemical Society*, (1976).
3. Marggrafi A.S., *Miscellanea Berolinensia*, 7 (1743) 324-344.
4. Farber E., History of Phosphorus, *Project Gutenberg*, (2010).
5. Wurtz A., Dictionnaire de chimie pure et appliquée, Paris, tome second, (1876).
6. Ashley K., Cordell D., Mavinic D., *Chemosphere*, 84 (2011) 737-746.
7. Carroll D. W., The Phosphate Industry in the United States, Sixth special report of the Commissioner of Labor, (1893).
8. U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, (2018).
9. Nathaniel P., *Springer*, 577 (2017) 319-328.
10. Steen I., *Phosphorus and Potassium*, 217 (1998) 25-31.
11. De Haes H. A. U., Jansen J., Van Der Weijden L. A., Smit W. J. A. L., Phosphate-from surplus to shortage. In: Policy memorandum of the Steering Committee for Technology Assessment. Utrecht: Ministry of Agriculture, Nature and Food Quality, (2009).
12. Smit A. L., Bindraban P. S., Schröder J. J., Conijn J. G., Van Der Meer H. G., Phosphorus in agriculture: global resources, trends and developments, The Netherlands: Plant Research International, (2009).
13. Vaccari D. A., *Scientific American*, 300 (2009) 54-59.
14. Cordell D., Thesis report, Linköping University, (2010).
15. Van Kauwenbergh S. J., World phosphate rock reserves and resources, International Fertilizer Development Center (IFDC), (2010).
16. Van V. D. P., Bouwman A. F., Beusen A. H. W., *Global Environmental Change*, 20 (2010) 428-439.
17. Van Wazer J. R., *Interscience Publishers*, 2 (1961) 93-116.
18. Greenwood N. N., Earnshaw A., Chemistry of the Elements 2nd Edition, Butterworth-Heinemann, (1997).
19. Fardeau J. C., Morel C., Franco-Maghrebine school on phosphate and phosphorus compounds, Monastir, Tunisia, (2002) 9-11.
20. Corbridge D. E. C., Phosphorus, an outline of its chemistry, biochemistry and technology, Elsevier science publishers, Amsterdam, (1990).
21. Raghothama K. G., *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology*, 50 (1999) 665-693.

22. Bridgman P. W., *Journal of the American Chemical Society*, 36 (1914) 1344-1363.
23. Zumdahl S. S., Gagnon J. M., Rouleau M., General chemistry, Edition De Boeck Université, (1999).
24. Mahan B. H., University Chemistry, second edition, Addison Wesley Publishing Company, Don Mills, Ontario, Library of Congress Catalogue Card No. 69-15373 (1969).
25. Giffin N. A., Masuda J. D., *Coordination Chemistry Reviews*, 255 (2011) 1342-1359.
26. Fluck E., Pavlidou C. M. E., Janoschek R., *Phosphorus and Sulfur*, 6 (1979) 469-474.
27. Oak Ridge National Laboratory, Summary review of health effects associated with elemental and inorganic phosphorus compounds: Health issue assessment, United States Environmental Protection Agency: Research Triangle Park, N. C., (1990).
28. Obermer E., Phosphorus burn, *The Lancet*, 241 (1943) 202.
29. Summerlin W. T., Walder A. I., Moncriep J. A., *Journal of Trauma and Acute Care Surgery*, 7 (1967) 476-484.
30. Averbuch-Pouchot M. T., Durif A., Topics in Phosphate Chemistry, World Scientific, (1996).
31. Spiess H. W., Grosescu R., Haeberlen H., *Chemical Physics*, 6 (1974) 226-234.
32. Simon A., Borrmann H., Horakh J., *Chemische Berichte*, 130 (1997) 1235-1240.
33. Okudera H., Dinnebier R. E., Simon A., *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 220 (2005) 259-264.
34. Jovari P., Pusztai L., *Applied Physics A*, 74 (2001) s1092-s1094.
35. Lannin J. S., Shanabrook B. V., *Solid State Communications*, 28 (1978) 497-500.
36. Olego D. J., Baumann J. A., Kuck M. A., Schachter R., Michel C. G., *Solid State Communications*, 52 (1984) 311-314.
37. Thurn Von H., H. Krebs, *Acta Crystallographica*, B25 (1969) 125-135.
38. Bridgman P. W., *Physical Review*, 3 (1914) 153-203.
39. Bridgman P. W., *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences*, 76 (1948) 55-70.
40. Krebs H., Weitz H., Worms K. H., *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 280 (1955) 119-133.
41. Brown A., Rundquist S., *Acta Crystallographica*, 19 (1965) 684-685.
42. Maruyama Y., Suzuki S., Kobayashi K., Tanuma S., *Physica B-C*, 105 (1981) 99-102.
43. Baba M., Izumida F., Takeda Y., Morita A., *Journal of the Japan Applied Physics*, 28 (1989) 1019-1022.
44. Jamieson J. C., *Science*, 139 (1963) 1291-1292.

45. Morita A., *Applied Physics A*, 39 (1986) 227-242.
46. Lange S., Schmidt P., Nilges T., *Inorganic Chemistry*, 46 (2007) 4028-4035.
47. O'Hare P. A. G., Lewis B. M., Shirotani I., *Thermochimica Acta*, 129 (1988) 57-62.
48. Akahama Y., Kobayashi M., Kawamura H., *Solid State Communications*, 104 (1997) 311-315.
49. Kikegawa T., Iwasaki H., Fujimura T., Endo S., Akahama Y., Akai T., Shimomura O., Yagi T., Akimoto S., Shirotani I., *Journal of Applied Crystallography*, 20 (1987) 406-410.
50. Vanderborgh C. A., Schiferl D., *Physical Review B*, 40 (1989) 9595-9599.
51. Rissi E. N., Soignard E., McKiernan K. A., Benmore C. J., Yarger J. L., *Solid State Communications*, 152 (2012) 390-394.
52. Park C. M., Sohn H. J., *Journal of Advanced Materials*, 19 (2007) 2465-2468.
53. Sun L. Q., Li M. J., Sun K., Yu S. H., Wang R. S., Xie H. M., *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 (2012) 14772-14779.
54. Yasaei P., Kumar B., Foroozan T., Wang C., Asadi M., Tuschel D., Indacochea J. E., Klie R. F., Salehikhajin A., *Journal of Advanced Materials*, 27 (2015) 1887-1892.
55. Song J., Yu Z., Gordin M. L., Hu S., Yi R., Tang D., Walter T., Regula M., Choi D., Li X., *Nano Letters*, 14 (2014) 6329-6335.
56. Kang J., Wood J. D., Wells S. A., Lee J. H., Liu X., Chen K. S., Hersam M. C., *Acs Nano*, 9 (2015) 3596-3604.
57. Jiang Q., Li J., Yuan N., Wu Z., Tang J., *Electrochimica Acta*, 263 (2018) 272-276.
58. Sultana I., Rahman M. M., Ramireddy T., Chen Y., Glushenkov A. M., *Journal of Materials Chemistry A*, 5 (2017) 23506-23512.
59. Stevenson D. P., Yost D. M., *Journal of Chemical Physics*, 9 (1941) 403-408.
60. Bock H., Mueller H., *Inorganic Chemistry*, 23 (1984) 4365-4368.
61. Scherer O. J., *Angewandte Chemie International Edition*, 39 (2000) 1029-1030.
62. Weekes M. E., Discovery of the Elements, 7th edition, Easton, Pa, *Journal of Chemical Education*, (1968) 667-699.
63. Gleason W., *Journal of the Minerals, Metals & Materials Society*, 59 (2007) 17-19.
64. Larson J. W., Pippin M., *Polyhedron*, 8 (1989) 527-530.
65. Berzelius J. J., *Traité de Chimie*, (1838).
66. Dumas M., *Traité de chimie, appliqué aux arts*, Tome premier, (1828).
67. McQuarrie D. A., Rock P. A., Gallogly E. B., *General chemistry*, (2011).
68. Corrol R. L., Thomas L. B., *Journal of the American Chemical Society*, 88 (1966) 1376-1381.

69. Mishra S. K., Gupta Y. K., *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 29 (1967) 1643-1656.
70. Gupta K. S., Gupta Y. K., *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*, (1970) 256-260.
71. Sengupta K. K., Pal B. B., Mukherjee D. C., *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 72 (1970) 230-240.
72. Mitchell A. D., *Journal of the Chemical Society*, 117 (1920) 1322-1335.
73. Sengupta K. K., Chakladar J. K., Chatterjee A. K., *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 35 (1973) 901-908.
74. Habashi F., *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 35A (1985) 5-14.
75. Habashi F., *Material Society*, 9 (1985) 393-409.
76. Awadalla F. T., Habashi F., *Radiochimica Acta*, 38 (1985) 207-210.
77. Habashi F., Awadalla F. T., *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 36 (1986) 1-6.
78. Habashi F., Awadalla F. T., Zailaf M., *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 36 (1986) 259-267.
79. Aly M.M., Nabawia A. M., *Hydrometallurgy, Egypt*, 52 (1999) 199-206.
80. Habashi F., Awadalla F. T., Yao X. B., *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 38 (1987) 115-126.
81. Shlewit H., *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 287 (2011) 49-54.
82. Klugh B. G., *Industrial and Engineering Chemistry*, 24 (1932) 371-374.
83. Atmospheric Emissions from Thermal Process Phosphoric Acid Manufacture, Durham N.C., National Air Pollution Control Administration publication ; no. AP-48, (1968).
84. Orenge M., Acide phosphorique 'procédé par voie humide', *Technique de l'ingénieur, Procédés industriels et fiches produit (Réf : J6020-J343)*, (1985).
85. Safonovaa L. P., Fadeeva Y. A., Pryakhin A. A., *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 83 (2009) 1747-1750.
86. Ross W. H., Jones R. M., *Journal of the American Chemical Society*, 47 (1925) 2165-2170.
87. Mcketta J. J., *Encyclopedia of Chemical Processing and Desing*, Editeur: Dekker M., New York, 35 (1990).
88. Furberg S., *Acta Chemica Scandinavica*, 8 (1954) 532-532.
89. Furberg S., *Acta Chemica Scandinavica*, 9 (1955) 1557-1566.
90. Smith J. P., Brown W. E., Lehr J. R., *Journal of the American Chemical Society*, 77 (1955) 2728-2730.

91. Van Wazer J. R., Phosphorus and its compounds, *Interscience*, (1958).
92. Furberg S., landmark P., *Acta Chemica Scandinavica*, 11 (1957) 1505-1511.
93. Davy H., *Philosophical Transactions*, 101 (1811) 1-35.
94. Kraut K., *Journal of the Chemical Society*, 158 (1871) 332-341.
95. Platova E. V., Batyeva E. S., Kursheva L. I., Sinyashin O. G., *Heteroatom Chemistry*, 19 (2008) 517-519.
96. Henderson D., Jenkinson A. V., Sorby P. J., Preparation of ^{32}P labelled phosphorous acid, *Australian Nuclear Science and Technology Organisation*, (1986).
97. Kolutowska J. H., *Roczniki Chemii*, 27 (1953) 191-206.
98. Voigt D., *Bulletin de la Société Chimique*, (1953) 212-214.
99. Finch A., Gardner P. J., Wood I. H., *Journal of the Chemical Society*, (1965) 746-751.
100. Loopstra B. O., Thesis report, University of Amsterdam, (1958).
101. Simon A., Fehér F., Schulze, G., *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 230 (1937) 289-307.
102. Corbridge D. E. C., Lowe E. J., *Journal of the Chemical Society*, (1954) 493-502.
103. Becker G., Hausen H. D., Mundt O., Schwarz W., Wagner C. T., Vogt T., *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 591 (1990) 17-31.
104. Burrus C. A., Jache A., Gordy W., *Physical Review*, 95 (1954) 706-708.
105. Philippot E., Lindqvist O., *Acta Chemica Scandinavica*, 24 (1970) 2803-2810.
106. Kornblum N., Cooper G. D., Taylor J. E., *Journal of the American Chemical Society*, 72 (1950) 3013-3021.
107. Ben-zvi E., *Journal of Physical Chemistry*, 67 (1963) 2698-2701.
108. Gupta K. S., Gupta Y. K., *Journal of the Chemical Society (A)*, (1971) 1180-1183.
109. Viste A., Holm D. A., Wang P. L., Veith G. D., *Inorganic chemistry*, 10 (1971) 631-633.
110. Loub J., Paulus H., *Acta Crystallographica*, B37 (1981) 2058-2059.
111. Kratochvil B., Podlahova J., Hasek J., *Acta Crystallographica*, C39 (1983) 326-328.
112. Johansson G.B., Lindqvist O., *Acta Crystallographica*, B32 (1976) 412-414.
113. Chaouch S., Ouarsal R., El Bali B., Lachkar M., Bolte M., Dusek M., *Journal of Chemical Crystallography*, 40 (2010) 526-530.
114. Colton R. H., Henn D. E., *Journal of the Chemical Society A*, (1971) 1207-1209.
115. Sofina N., Dinnebier R., Jansen M., *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 631 (2005) 2994-2996.
116. Hazell R. G., Hazell A. C., Kratochvil B., *Acta Crystallographica*, B38 (1982) 1267-1269.

117. Kosterina E. V., Troyanov S. I., Kemnitz E., Aslanov L. A., *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 27 (2001) 458-462.
118. Kosterina E. V., Troyanov S. I., Aslanov L. A., Kemnitz E., *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 27 (2001) 527-536.
119. Rafiq M., Durand J., Cot L., *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 484 (1982) 187-194.
120. Corbridge D. E. C., *Acta Crystallographica*, 9 (1956) 991-994.
121. Powell D. R., Smith S. K., Farrar T. C., Ross F. K., *Acta Crystallographica*, C50 (1994) 342-346.
122. Ouarsal R., Tahiri A. A., EL Bali B., Lachkar M., Bolte M., *Acta Crystallographica*, E58 (2002) i19-i20.
123. Ouarsal R., Tahiri A. A., Lachkar M., Slimani Z., EL Bali B., Bolte M., *Acta Crystallographica*, E58 (2002) i72-i73.
124. Ouarsal R., Lachkar M., Dusek M., Fejfarova K., El Bali B., *Acta Crystallographica*, E65 (2009) i35.
125. Song J. L., Hu C. L., Xu X., Kong F., Mao J. G., *Journal of Solid State Chemistry*, 231 (2015) 198-203.
126. Loub J., Podlahova J., Jecny J., *Acta Crystallographica*, B34 (1978) 32-34.
127. Larbot A., Durand J., Cot L., *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 508 (1984) 154-158.
128. Mahmoudkhani A. H., Langer V., *Acta Crystallographica*, E57 (2001) i19-i21.
129. Handlovic M., *Acta Crystallographica*, B25 (1969) 227-231.
130. El Bali B., Massa W., *Acta Crystallographica*, E58 (2002) i29-i31.
131. Brynda J., Kratochvil B., Cisarova I., *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 52 (1987) 1742-1747.
132. Sghayar M., Durand J., Cot L., Rafiq M., *Acta Crystallographica*, C46 (1990) 1378-1381.
133. Marcos M. D., Gomez-Romero P., Amoros P., Sapina F., Beltran-Porter D., Navarro R., Rillo C., Lera F., *Journal of Applied Physics*, 67 (1990) 5998-6000.
134. Chung U. C., Mesa J. L., Pizarro J. L., Jubera V., Lezama L., Arriortua M. I., Rojo T., *Journal of Solid State Chemistry*, 178 (2005) 2913-2921.
135. Liu L., Zhang W., Shi Z., Chen Y., Lin Z., *Solid State Sciences*, 38 (2014) 13-17.
136. Li H., Zhang L., Huo Q., Liu Y., *Journal of Solid State Chemistry*, 197 (2013) 75-80.
137. Song J. L., Zhang X. R., Lu R. F., *Journal of Colloid and Interface Science*, 475 (2016) 192-195.

138. Ortiz-Avila C. Y., Squattrito P. J., Shieh M., Clearfield A., *Inorganic Chemistry*, 28 (1989) 2608-2615.
139. Durand J., Cot L., Sghyar M., Rafiq M., *Acta Crystallographica*, C48 (1992) 1171-1173.
140. Chen W., Li N., Xiang S., *Journal of Solid State Chemistry*, 177 (2004) 3229-3234.
141. Marcos M. D., Amoros P., Beltran-Porter A., Martinez-Manez R., Attfield J. P., *Chemistry of Materials*, 5 (1993) 121-128.
142. Marcos M. D., Amoros P., Le Bail A., *Journal of Solid State Chemistry*, 107 (1993) 250-257.
143. Attfield M. P., Morris R. E., Cheetham A. K., *Acta Crystallographica*, C50 (1994) 981-984.
144. Jin L., Hong J., Ni Y., *Materials Chemistry and Physics*, 123 (2010) 337-342.
145. Ni Y., Liao K., Hong J., Wei X., *Crystal Engineering Communication*, 11 (2009) 570-575.
146. Pang H., Liu Y., Li J., Ma Y., Li G., Ai Y., Chen J., Zhang J., Zheng H., *Nanoscale*, 5 (2013) 503-507.
147. Lee D. H., Kang M., Paek S. M., Jung H., *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 37 (2016) 192-199.
148. Morris R. E., Attfield M.P., Cheetham A.K., *Acta Crystallographica*, C50 (1994) 473-476.
149. Sghyar M., Durand J., Cot L., Rafiq M., *Acta Crystallographica*, C47 (1991) 2515-2517.
150. Ewald B., Prots Y., Kniep R., *Zeitschrift für Kristallographie*, 218 (2003) 377-378.
151. Chen S., Carrillo-Cabrera W., Prots Y., Kniep R., Hoffmann S., *Thermochimica Acta*, 543 (2012) 267- 272.
152. Loub J., Paulus H., *Acta Crystallographica*, B37 (1981) 1106-1107.
153. Tijani N., Durand J., Cot L., *Acta Crystallographica*, C44 (1988) 2048-2050.
154. Loukili M., Durand J., Larbot A., Cot L., Rafiq M., *Acta Crystallographica*, C47 (1991) 477-479.
155. Zhang Y., Hu H., Clearfield A., *Inorganica Chimica Acta*, 193 (1992) 35-42.
156. Ewald B., Prots Y., Kniep R., *Zeitschrift für Kristallographie*, 220 (2005) 533-534.
157. Xiong D. B., Li M. R., Liu W., Chen H. H., Yang X. X., Zhao J. T., *Journal of Solid State Chemistry*, 179 (2006) 2571-2577.
158. Foulon J. D., Tijani N., Durand J., Rafiq M., Cot L., *Acta Crystallographica*, C49 (1993) 1-4.
159. Loukili M., Durand J., Cot L., Rafiq M., *Acta Crystallographica*, C44 (1988) 6-8.

160. Foulon J. D., Tijani N., Durand J., Rafiq M., Cot L., *Acta Crystallographica*, C49 (1993) 849-851.
161. Foulon J. D., Durand J., Cot L., *Acta Crystallographica*, C51 (1995) 348-350.
162. Xiong D. B., Zhang Z. J., Gulay L. D., Tang M. B., Chen H. H., Yang X. X., Zhao J. T., *Inorganica Chimica Acta*, 362 (2009) 3013-3018.
163. Yi Z., Chen C., Li S., Li G., Meng H., Cui Y., Yang Y., Pang W., *Inorganic Chemistry Communications*, 8 (2005) 166-169.
164. Cisarova I., Novak C., Petricek V., Kratochvil B., Loub J., *Acta Crystallographica*, B38 (1982) 1687-1689.
165. Ouarsal R., EL Bali B., Lachkar M., Dusek M., Fejfarova K., *Acta Crystallographica*, E61 (2005) i168-i170.
166. Ouarsal R., EL Bali B., Lachkar M., Dusek M., Fejfarova K., *Acta Crystallographica*, E61 (2005) i171-i173.
167. Messouri I., El Bali B., Capitelli F., Piniella J. F., Lachkar M., Slimani Z., *Acta Crystallographica*, E61 (2005) i129-i131.
168. Khaoulani I. A., Saadi M., Rafiq M., Guelzim A., *Acta Crystallographica*, C62 (2006) i43-i45.
169. Fan Y., Song T., Li G., Shi Z., Yu G., Xu J., Feng S., *Inorganic Chemistry Communications*, 8 (2005) 661-664.
170. Gordon L. E., Harrison W. T. A., *Acta Crystallographica*, E58 (2002) i41-i43.
171. Hamchaoui F., Rebbah H., Le Fur E., *Acta Crystallographica*, E69 (2013) i21-i22.
172. Hamchaoui F., Alonzo V., Venegas-Yazigi D., Rebbah H., Le Fur E., *Journal of Solid State Chemistry*, 198 (2013) 295-302.
173. Chmelikova R., Loub J. Petricek V., *Acta Crystallographica*, C42 (1986) 1281-1283.
174. Kratochvil B., Podlahova J., Habibpur S., Petricek V., Maly K., *Acta Crystallographica*, B38 (1982) 2436-2438.
175. Ouarsal R., Thesis report, Sidi Mohamed Ben Abdellah University, Fez, (2006).
176. Ouarsal R., Tahiri A. A., El Bali B., Lachkar M., Harrison W. T. A., *Acta Crystallographica*, E58 (2002) i23-i25.
177. Ouarsal R., Lachkar M., Dusek M., Albert E. B., Castello J. B. C., El Bali B., *Polyhedron*, 106 (2016) 132-137.
178. Ouarsal R., Tahiri A. A., Lachkar M., Dusek M., Fejfarova K., El Bali B., *Acta Crystallographica*, E59 (2003) i33-i35.

179. Liu W., Chen H. H., Yang X. X., Zhao J. T., *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2005 (2005) 946-951.
180. Maalej W., Vilminot S., Elaoud Z., Mhiri T., Kurmoo M., *Journal of Solid State Chemistry*, 183 (2010) 2650-2655.
181. Munaò I., Zvereva E. A., Volkova O. S., Vasiliev A. N., Armstrong A. R., Lightfoot P., *Inorganic Chemistry*, 55 (2016) 2558-2564.
182. Chen S., Prots Y., Kniep R., Hoffmann S., *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 637 (2011) 1108-1113.
183. Wang X. J., Zhang J. H., Song J. L., Kong F., Mao J. G., *Crystal Engineering Communication*, 15 (2013) 2519-2526.
184. Song J. L., Zhang J. H., Mao J. G., *Journal of Solid State Chemistry*, 237 (2016) 371-377.
185. Orive J., Fernandez de Luis R., Fernandez J. R., Lezama L., Arriortua M. I., *Dalton Transactions*, 45 (2016) 12188-12199.
186. Ouarsal R., Essehli R., Lachkar M., Zenkouar M., Dusek M., Fejfarova K., El Bali B., *Acta Crystallographica*, E60 (2004) i66-i68.
187. Hamchaoui F., Alonzo V., Roisnel T., Rebbah H., Le Fur E., *Acta Crystallographica*, C65 (2009) i33-i35.
188. Hamchaoui F., Alonzo V., Rebbah H., Le Fur E., *Acta Crystallographica*, C70 (2014) 351-354.
189. Larrea E. S., Mesa J. L., Legarra E., Aguayo A. T., Arriortua M. I., *Acta Crystallographica*, E72 (2016) 63-65.
190. 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*, 23 (2011) 4317-4330.
191. Berrocal T., Mesa J. L., Larrea E., Arrieta J. M., *Acta Crystallographica*, E70 (2014) 309-311.
192. Orive J., Mesa L. J., Legarra E., Plazaola F., Arriortua M. I., Rojo T., *Journal of Solid State Chemistry*, 182 (2009) 2191-2201.
193. Yaghoobnejad Asl H., Ghosh K., Melissa P., Meza V., Choudhury A., *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (2015) 7488-7497.
194. Yaghoobnejad Asl H., Choudhury A., *Inorganic Chemistry*, 54 (2015) 6566-6572.
195. Shieh M., Martin K. J., Squattrito P. J., Clearfield A., *Inorganic Chemistry*, 29 (1990) 958-963.
196. Liu L., Wang X., Xu L., Liu X., Liu L., Bi B., Pang W., *Inorganica Chimica Acta*, 362 (2009) 3881-3884.

197. Zhang H., Wang L. P., Shi S. H., Huang L. L., Wang L., *Chemical Research*, 28 (2012) 563-566.
198. Cooper E. R., Andrews C. D., Wheatley P. S., Webb P. B., Wormald P., Morris R. E., *Nature*, 430 (2004) 1012-1016.
199. Xu Y. P., Tian Z. J., Wang S. J., Hu Y., Wang L., Wang B. C., Ma Y. C., Hou L., Yu J. Y., Lin L. W., *Angewandte Chemie International Edition*, 45 (2006) 3965-3970.
200. Wei Y., Tian Z., Gies H., Xu R. S., Ma H. J., Pei R. Y., Zhang W. P., Xu Y. P., Wang L., Li K. D., Wang B. C., Wen G. D., Lin L. W., *Angewandte Chemie International Edition*, 49 (2010) 5367-5370.
201. Wang L., Xu Y. P., Wang B. C., Wang S. J., Yu J. Y., Tian Z. J., Lin L. W., *Chemistry-A European Journal*, 14 (2008) 10551-10555.
202. Xu R., Zhang W., Guan J., Xu Y., Wang L., Ma H., Tian Z., Han X., Lin L. W., Bao X., *Chemistry-A European Journal*, 15 (2009) 5348-5354.
203. Xing H., Li J., Yan W., Chen P., Jin Z., Yu J., Dai S., Xu R., *Chemistry of Materials*, 20 (2008) 4179-4181.
204. Xing H., Yang W., Su T., Li Y., Xu J., Nakano T., Yu J., Xu R., *Angewandte Chemie International Edition*, 49 (2010) 2328 -2331.
205. Su T., Xing H., Li Y., Wu J., Song X., Nakano T., Yu J., *Inorganic Chemistry Frontiers*, 3 (2016) 924-927.
206. Wang Z., Mu Y., Wang Y., Bing Q., Su T., Liu J., *Solid State Sciences*, 64 (2017) 76-83.
207. Song J. L., Wang X. J., *Structural Chemistry and Crystallography Communication*, 2 (2016) 1-5.
208. Hamchaoui F., Alonzo V., Marlart I., Auguste S., Galven C., Rebbah H., Le Fur E., *Journal of Solid State Chemistry*, 255 (2017) 8-12.
209. Rodgers J. A., Harrison W. T. A., *Chemical Communications*, 23 (2000) 2385-2386.
210. Shi Z., Li G., Zhang D., Hua J., Feng S., *Inorganic Chemistry*, 42 (2003) 2357-2361.
211. Kirkpatrick A., Harrison W. T. A., *Solid State Sciences*, 6 (2004) 593-598.
212. Harrison W. T. A., Phillips M. L. F., Stanchfield J., Nenoff T. M., *Inorganic Chemistry*, 40 (2001) 895-899.
213. Harrison W. T. A., Yeates R. M., Phillips M. L. F., Nenoff T. M., *Inorganic Chemistry*, 42 (2003) 1493-1498.
214. Harrison W. T. A., *Inorganic Chemistry Communications*, 10 (2007) 833-835.

215. Harrison W. T. A., Phillips M. L. F., Nenoff T. M., *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (2001) 2459-2461.
216. Harrison W. T. A., Phillips M. L. F., *Chemistry of Materials*, 9 (1997) 1837-1846.
217. Harrison W. T. A., *International Journal of Inorganic Materials*, 3 (2001) 187-189.
218. Harrison W. T. A., Phillips M. L. F., Nenoff T. M., *International Journal of Inorganic Materials*, 3 (2001) 1033-1038.
219. Harrison W. T. A., *Journal of Solid State Chemistry*, 160 (2001) 4-7.
220. Fu W., Shi Z., Zhang D., Li G., Dai Z., Chen X., Feng S., *Journal of Solid State Chemistry*, 174 (2003) 11-18.
221. Wang L., Shi Z., Fu W., Li G., Zhang D., Dong W., Dai Z., Chen X., Feng S., *Journal of Solid State Chemistry*, 177 (2004) 80-88.
222. Zhang D., Shi Z., Dong W., Fu W., Wang L., Li G., Feng S., *Journal of Solid State Chemistry*, 177 (2004) 343-349.
223. Dong W., Li G., Shi Z., Fu W., Zhang D., Chen X., Dai Z., Wang L., Feng S., *Inorganic Chemistry Communications*, 6 (2003) 776-780.
224. Wang G. M., Li J. H., Jiao J. Q., Zhang X., Zhao X. M., Yin X., Huang J. S., Wang Y. X., Lin J. H., *Inorganic Chemistry Communications*, 43 (2014) 105-109.
225. Wang Y., Yu J., Li Y., Du Y., Xu R., Ye L., *Journal of Solid State Chemistry*, 170 (2003) 303-307.
226. Mandal S., Natarajan S., *Solid State Sciences*, 8 (2006) 388-396.
227. Lin Z. E., Zhang J., Zheng S. T., Yang G. Y., *Microporous and Mesoporous Materials*, 68 (2004) 65-70.
228. Wang G. M., Zhang X., Li J. H., Wang Z. H., Wang Y. X., Lin J. H., *Inorganic Chemistry Communications*, 36 (2013) 27-30.
229. Liang J., Wang Y., Yu J., Li Y., Xu R., *Chemical Communications*, 7 (2003) 882-883.
230. Wang G. M., Zhao X. M., Zhang X., Bao Z. Z., *Acta Crystallographica*, C70 (2014) 289-291.
231. Gordon L. E., Harrison W. T. A., *Inorganic Chemistry*, 43 (2004) 1808-1809.
232. Dong Z., Zhao L., Liang Z., Chen P., Yan Y., Li J., Yu J., Xu R., *Dalton Transactions*, 39 (2010) 5439-5445.
233. Chen X., Wang Y., Yu J., Zou Y., Xu R., *Journal of Solid State Chemistry*, 177 (2004) 2518-2522.
234. Wang Y., Yu J., Du Y., Shi Z., Zou Y., Xu R., *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (2002) 4060-4063.

235. MacIntire W. H., Winterberg S. H., Hardin L. J., Sterges A. J., Clements L. B., *Agronomy Journal*, 42 (1950) 543-549.
236. Lovatt C. J., *California Avocado Society Yearbook*, 74 (1990) 61-64.
237. Lovatt C. J., Summary of Citrus Research, Edition: Citrus Research Advisory Committee, University of California, (1990) 25-26.
238. Varadarajan D. K., Karthikeyan A. S., Matilda P. D., Raghothama K. G., *Plant Physiology*, 129 (2002) 1232-1240.
239. Schroetter S., Angeles-Wedler D., Kreuzig R., Schnug E., *Landbauforschung Völkenrode*, 56 (3/4) (2006) 87-99.
240. Avila F. W., Faquin V., Araujo J. L., Marques D. J., Júnior, P. M. R., da Silva Lobato A. K., Ramos S. J., Baliza D. P., *Australian Journal of Crop Science*, 5 (2011) 646-653.
241. Ratjen A. M., Gerendas J., *Journal of plant nutrition and soil science*, 172 (2009) 821-828.
242. Deliopoulos T., Kettlewell P. S., Hare M. C., *Crop Protection*, 29 (2010) 1059-1075.
243. McDonald A. E., Grant B.R., Plaxton W. C., *Journal of Plant Nutrition*, 24 (2001) 1505-1519.
244. Guest D., Grant B., *Biological Reviews*, 66 (1991) 159-187.
245. Oka Y., Tkachi N., Mor M., *Phytopathology*, 97 (2007) 396-404.
246. Erwin D. C., Ribeiro O. K., *Phytophthora diseases worldwide*, *American Phytopathological Society*, (1996).
247. Lobato M. C., Olivieri F. P., González Altamiranda E. A., Wolski E. A., Daleo G. R., Caldiz D. O., Andreu A. B., *European Journal of Plant Pathology*, 122 (2008) 349-358.
248. Lobato M. C., Machinandiarena M. F., Tambascio C., Dosio G. A. A., Caldiz D. O., Daleo G. R., Andreu A. B., Olivieri F. P., *European Journal of Plant Pathology*, 130 (2011) 155-163.
249. Machinandiarena, M. F., Lobato, M. C., Feldman, M. L., Daleo, G. R., Andreu, A. B., *Journal of Plant Physiology*, 169 (2012) 1417-1424.
250. Conrath U., *Trends in Plant Science*, 16 (2011) 524-531.
251. Olivieri F. P., Feldman M. L., Machinandiarena M. F., Lobato M. C., Caldiz D. O., Daleo G. R., Andreu A. B., *Crop Protection*, 32 (2012) 1-6.
252. Oyarburo N. S., Machinandiarena M. F., Feldman M. L., Daleo G. R., Andreu A. B., Olivieri F. P., *Plant Physiology and Biochemistry*, 88 (2015) 1-8.
253. Cooke L. R., Little G., *Pest Management Science*, 58 (2002) 17-25.
254. Mayton H., Myers K., Fry W. E., *Crop Protection*, 27 (2008) 943-950.

255. King M., Reeve W., Van der Hoek M. B., Williams N., McComb J., O'Brien P. A., Hardy, G. E. S. J., *Molecular Genetics and Genomics*, 284 (2010) 425-435.
256. Silva O. C., Santos H. A. A., Dalla Pria M., May-De Mio L. L., *Crop Protection*, 30 (2011) 598-604.
257. Ramezani M., Ramezani F., Rahmani F., Dehestani A., *Scientia Horticulturae*, 234 (2018) 335-343.
258. Goff W. D., McVay J. R., Gazaway W. S., Pecan Production in the Southeast, Auburn University, (1996) 222.
259. Seyran M., Brenneman T. B., Stevenson K. L., *Crop Protection*, 29 (2010) 1257-1263.
260. Agostini J. P., Bushong P. M., Timmer L. W., *Plant Disease*, 87(2003) 69-74.
261. Percival G., Haynes I., *Arboriculture and Urban Forestry*, 34 (2008) 271-279.
262. Percival G. C., Noviss K., Haynes I., *Crop Protection*, 28 (2009) 629-633.
263. Rosenberger D. A., Cox K. D., Highland, N. Y., *New York Fruit Quarterly*, 17 (2009) 9-13.
264. Percival G. C., Noviss K., *Arboriculture and Urban Forestry*, 36 (2010) 86-92.
265. Bock C. H., Brenneman T. B., Hotchkiss M. W., Wood B. W., *Crop Protection*, 36 (2012) 58-64.
266. Bock C. H., Brenneman T. B., Hotchkiss M. W., Wood B. W., *Crop Protection*, 54 (2013) 213-220.
267. Shearer B. L., Tippett J. T., Jarrah dieback: the dynamics and management of *Phytophthora cinnamomi* in the jarrah (*Eucalyptus Marginata*) forest of South-Western Australia, Western Australia: Department of Conservation and Land Management, (1989).
268. Wills R. T., *Australian Journal of Ecology*, 18 (1993) 145-159.
269. Jackson T. J., Burgess T., Colquhoun I., Hardy G. E., *Plant Pathology*, 49 (2000) 147-154.
270. Carmona M., Sautua F., Perelman S., Gally M., Reis E. M., *Crop Protection*, 70 (2015) 83-91.
271. Gupta G. K., Sharma S. K., Ramteke R., *Journal of Phytopathology*, 160 (2012) 167-180.
272. Kending S. R., Rupe J. C., Scott H. D., *Plant Disease*, 84 (2000) 895-900.
273. Hwang S. F., Ahmed H. U., Gossen B. D., Kutcher H. R., Brandt S. A., Strelkov S. E., Chang K. F., Turnbull G. D., *Plant Pathology Journal*, 8 (2009) 106-112.
274. Simonetti E., Viso N. P., Montecchia M., Zilli C., Balestrasse K., Carmona M., *Microbiological Research*, 180 (2015) 40-48.

275. Sánchez-Calderón L., Chacon-López A., Pérez-Torres C. A., Herrera-Estrella L., *Cell Biology of Metals and Nutrients*, 17 (2010) 173-198.
276. Martínez S., *Crop Protection*, 89 (2016) 259-264.
277. Monteiro A. C. A., de Resende M. L. V., Valente T. C. T., Ribeiro Junior P. M., Pereira V. F., da Costa J. R., da Silva J. A. G., *Journal of Phytopathology*, 164 (2016) 1043-1053.
278. Deyab M. A., Abd El-Rehim S. S., *Electrochimica Acta*, 53 (2007) 1754-1760.
279. Keera S. T., Deyab M. A., *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 266 (2005) 129-140.
280. Deyab M. A., *Corrosion Science*, 49 (2007) 2315-2328.
281. Deyab M. A., Abd El-Rehim S. S., *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45 (2014) 1065-1072.
282. Yildiz R., *Corrosion Science*, 90 (2015) 544-553.
283. Deyab M. A., *Journal of Power Sources*, 292 (2015) 66-71.
284. Singh W. P., Bockris J. O., Toxicity issues of organic corrosion inhibitors: applications of QSAR model, *NACE International*, (1996).
285. Deyab M. A., Essehli R., El Bali B., *RSC Advances*, 5 (2015) 48868-48874.
286. Deyab M. A., Eddahaoui K., Essehli R., Rhadfi T., Benmokhtar S., Mele G., *Desalination*, 383 (2016) 38-45.
287. Deyab M. A., Ouarsal R., Lachkar M., El Bali B., Essehli R., *Journal of Molecular Liquids*, 219 (2016) 994-999.
288. Deyab M. A., El Bali B., Essehli R., Ouarsal R., Lachkar M., Fuess H., *Journal of Molecular Liquids*, 216 (2016) 636-640.
289. Deyab M. A., Ouarsal R., Al-Sabagh A. M., Lachkar M., El Bali B., *Progress in Organic Coatings*, 107 (2017) 37-42.
290. El Mendili Y., Abdelouas A., Bardeau J. F., *Journal of Materials and Environmental Science*, 4 (2013) 786-791.
291. Song G., StJohn D., *Corrosion Science*, 46 (2004) 1381-1399.
292. Oliet C., Oliva A., Castro J., Pérez-Segarra C. D., *Applied Thermal Engineering*, 27 (2007) 2033-2043.
293. Peyghambarzadeh S. M., Hashemabadi S. H., Hoseini S. M., Jamnani M. S., *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 38 (2011) 1283-1290.
294. Herrag L., El Bali B., Lachkar M., Hammouti B., *Oriental Journal of Chemistry*, 25 (2009) 265-272.

295. Herrag L., Hammouti B., Elkadiri S., El Bali B., Lachkar M., Ouarsal R., *Pigment and Resin Technology*, 37 (2008) 167-172.
296. Oyama R., Shimomichi H., Yamanaka T., *Phosphorus Research Bulletin*, 32 (2016) 10-13.
297. Cheng S., Clearfield A., *Applied Catalysis*, 26 (1986) 91-101.
298. Wan B. Z., Cheng S., Anthony R. G., Clearfield A., *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 87 (1991) 1419-1423.
299. Priya K., Buvanewari G., *Materials Research Bulletin*, 44 (2009) 1209-1213.
300. Song D., Su D., Fu Z., Liao S., *Inorganic Chemistry Communications*, 14 (2011) 150-154.
301. Fu Z., Zhang J., Tan Y., Song D., Liu C., Wu J., *Journal of Coordination Chemistry*, 64 (2011) 3808-3816.
302. Ramachary D. B., Reddy G. B., *Organic and Biomolecular Chemistry*, 4 (2006) 4463-4468.
303. Orive J., Larrea E. S., de Luis R. F., Iglesias M., Mesa J. L., Rojo T., Arriortua M. I., *Dalton Transactions*, 42 (2013) 4500-4512.
304. Lallaoui A., Edfouf Z., Benabdallah O., Idrissi S., Abd-Lefdil M., El Moursli F. C. *International Journal of Hydrogen Energy*, (2018). [[https://doi.org/ 10.1016/j.ijhydene.2018.04.223](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.04.223)].
305. Zeng H., Rice P. M., Wang S. X., Sun S., *Journal of the American Chemical Society*, 126 (2004) 11458-11459.
306. Xiao Y., Liu S., Fang S., Jia D., Su H., Zhou W., Wiley J. B., Li F., *RSC Advances*, 2 (2012) 3496-3501.
307. Pang H., Yan Z., Wei Y., Li X., Li J., Zhang L., Chen J., Zhang J., Zheng H., *Particle and Particle Systems Characterization*, 30 (2013) 287-295.
308. Li B., Shi Y., Huang K., Zhao M., Qiu J., Xue H., Pang H., *Small*, 14 (2018) 1703811-1703817.

Chapitre II
Méthodes de synthèse et techniques de
caractérisation

Ce chapitre s'articule, tout d'abord, autour du procédé utilisé pour la synthèse des matériaux étudiés au cours de ce travail. Nous présenterons, par la suite, les différentes techniques que nous avons employées pour caractériser ces matériaux : la diffraction des rayons X sur monocristal, la spectroscopie Infrarouge et l'analyse thermique différentielle et thermogravimétrie ATD/ATG.

I. Conditions expérimentales et technique de synthèse

Dans le présent travail, nous avons adopté, pour la synthèse des monocristaux de nos matériaux, une méthode simple et non coûteuse, celle de l'évaporation lente du solvant à température ambiante. Cette technique ne nécessite pas de traitement thermique, elle consiste à dissoudre les réactifs dans un solvant (généralement l'eau) sous agitation magnétique pendant quelques minutes ou quelques heures, jusqu'à la dissolution totale des précurseurs. Il peut y avoir parfois la formation d'un précipité qu'on retire du mélange par filtration. La solution obtenue est ensuite conservée à température ambiante pour l'évaporation. La vitesse de cristallisation et la surface du cristalliseur utilisée jouent un rôle important dans le contrôle de la qualité des cristaux. L'expérience a montré qu'il faut utiliser des cristalliseurs de surfaces assez petites dans le but de ralentir l'évaporation du solvant et d'obtenir des cristaux de bonne qualité.

La synthèse en solutions offre une large gamme de variation des paramètres permettant de contrôler la structure, la composition et la morphologie des cristaux. Le milieu réactionnel (eau ou autres solvants), la démarche à suivre pour mélanger les réactifs (ajout par ordre contrôlé ou mélange initial de tous les réactifs...), la durée de la réaction (quelques minutes à quelques jours), le pH et la température du traitement de la solution ou de la suspension obtenue lors du mélange des réactifs, sont autant de paramètres ajustables. Il en résulte une certaine complexité pour ces systèmes dont les synthèses peuvent, dans certains cas, être difficiles à reproduire sans une investigation systématique permettant de dégager le rôle de chacun des paramètres. Ces nombreux paramètres constituent une source de diversité pour les matériaux synthétisés par ces méthodes.

II. Techniques de caractérisation

II-1. Détermination structurale par diffraction des rayons X sur monocristal

II-1-1. Origine, utilité et production des rayons X

Découverts en 1895 par le physicien allemand Wilhelm Conrad Röntgen, les RX 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 (X le nom de l'inconnue en mathématiques). Leur caractère ondulatoire a été mis en évidence en 1912 avec la réalisation des premières expériences de diffraction suggérées par Max Von Laue qui a donné le premier cliché de diffraction d'un monocristal (sulfate de cuivre). Peu de temps après, W. H. Bragg et son fils W. L. Bragg ont établi la loi qui permet d'interpréter le phénomène de diffraction des rayons X par un cristal [1]. Cette loi, nommée loi de Bragg, est indispensable pour la détermination des structures moléculaires des cristaux par diffraction des rayons X. Les Braggs, père et fils, ont ainsi déterminé les structures cristallines d'une gamme de substances courantes, notamment le chlorure de sodium, le sulfure de zinc et le diamant [2]. Ils 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, l'utilisation de la diffraction des rayons X s'est développée, elle est considérée maintenant comme une technique analytique très puissante qui permet l'identification et la détermination quantitative des cristaux et des poudres cristallines [2].

P. P. Bol'Shakov *et al.* [3] ont appliqué, en 1975, des RX à des matériaux monocristallins en utilisant un goniomètre 3 cercles avec un détecteur ponctuel, ceci a ouvert une nouvelle voie d'analyse. La poursuite de ce genre de recherche depuis 1980 a été facilitée par l'arrivée d'une nouvelle génération de goniomètre à 4 cercles totalement automatisés, le pilotage des goniomètres, l'acquisition et le traitement des données ont été assistés par ordinateur.

Les rayons X sont produits dans un tube à rayons X également appelé tube de Coolidge. Ce tube, représenté par la figure 1, est une enceinte de verre où règne un vide poussé, contenant d'un côté un filament de tungstène qui constitue la cathode et de l'autre côté, une anode faite de matériaux différents selon les applications visées (Cu, Mo, Ag...), appelée aussi cible ou anticathode. Lorsqu'il est chauffé à environ 2000 °C par un courant électrique, le filament de tungstène libère des électrons. Sous l'effet d'une différence de potentiel de plusieurs dizaines de

kV appliquée entre les deux électrodes, ces électrons sont accélérés vers l'anode. Les rayons X sont émis selon deux mécanismes distincts :

- 1- le freinage des électrons par les atomes de l'anode crée un rayonnement continu (rayonnement de freinage) dont une partie se trouve dans le domaine des rayons X.
- 2- les électrons accélérés ont une énergie cinétique suffisante pour perturber les couches électroniques internes des atomes de la cible. Ces atomes, dans un état excité, émettent des rayons X en retournant à leur état fondamental.

Une faible portion, 1% environ de l'énergie cinétique perdue par les électrons est convertie sous forme de rayons X, les 99% restantes sont dissipées thermiquement par l'anticathode et évacuées au moyen d'un système de refroidissement (l'anode possède un dispositif de refroidissement pour éviter sa fusion). Le tube à rayon X a donc un très faible rendement.

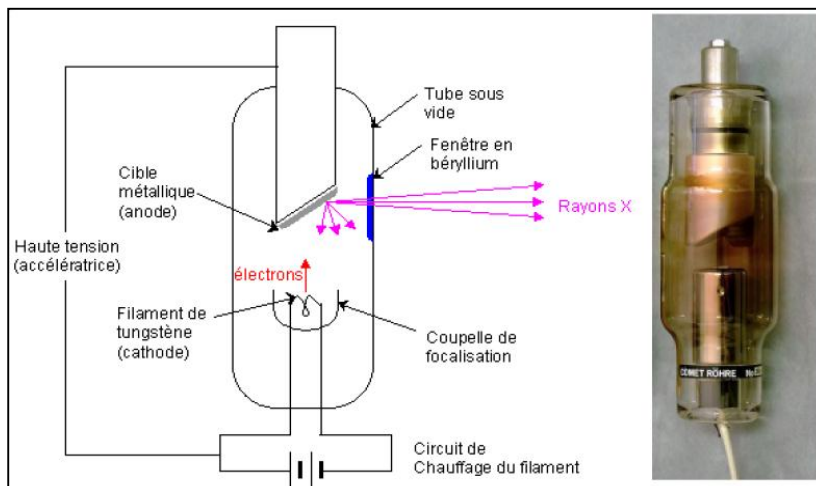


Figure 1 : Tube de Coolidge.

II-1-2. Appareillage utilisé pour l'identification des phases cristallines

Au cours de ce travail, la diffraction des rayons X a été utilisée afin d'identifier les différentes phases cristallines synthétisées. L'enregistrement de l'intensité d'un monocristal a été effectué au moyen d'un diffractomètre automatique à quatre cercles. Divers appareils ont été utilisés grâce à la collaboration avec plusieurs laboratoires 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).

La technique de diffraction des rayons X permet d'obtenir des informations à l'échelle de l'Angström. Elle sert à déterminer l'arrangement atomiques et les caractéristiques cristallographiques de la phase cristalline.

II-1-3. Analyse structurale sur monocristal

La diffraction des rayons X est une technique très puissante, universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. Elle ne s'applique qu'au milieu cristallin présentant un arrangement des atomes constitutifs de façon périodique et ordonné.

II-1-3-1. Principe de la méthode

Un corps cristallin est caractérisé par la répartition tri périodique dans l'espace d'un motif atomique. Cette répartition ordonnée constitue des familles de plans parallèles et équidistants, appelés plans réticulaires et définis par leurs indices de Miller (hkl). Les indices (hkl), qui sont des nombres entiers relatifs premiers entre eux, représentent les inverses des intersections des plans avec les vecteurs de base (\vec{a} , \vec{b} , \vec{c}) du réseau cristallin. Les plans d'une même famille (hkl) sont équidistants et leur équidistance est appelée distance inter-réticulaire, notée d_{hkl} .

Comme toute méthode expérimentale, la diffraction des rayons X repose sur des propriétés physiques de la matière, ce qui induit des conditions requises et par là même des limites d'applications.

L'interaction d'un faisceau de rayons X avec la matière donne naissance à une émission dans toutes les directions d'un rayonnement de même longueur d'onde et de phase cohérente. Ce phénomène de diffusion conduit, dans le cas d'un électron ou d'un atome, à des ondes d'amplitude très faible. En revanche, la diffusion par un composé cristallin entraîne une interférence constructive des rayons cohérents diffusés par chaque atome. Ce phénomène d'interférence constructive de rayonnements diffusés est appelé diffraction. Les rayons diffractés sont obtenus uniquement pour des angles θ satisfaisants la loi de Bragg (Figure 2) :

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

où d_{hkl} représente la distance inter-réticulaire, λ la longueur d'onde, θ l'angle d'incidence des RX et le nombre entier n l'ordre de diffraction.

Le phénomène de diffraction est mis en évidence par des taches lumineuses appelées taches ou pics de Bragg.

Les angles de diffraction θ reflètent la géométrie du réseau direct (système cristallin, paramètres de maille). Tandis que les intensités des signaux lumineux diffractés permettent de déterminer entièrement le motif cristallin (nature des atomes et leurs positions).

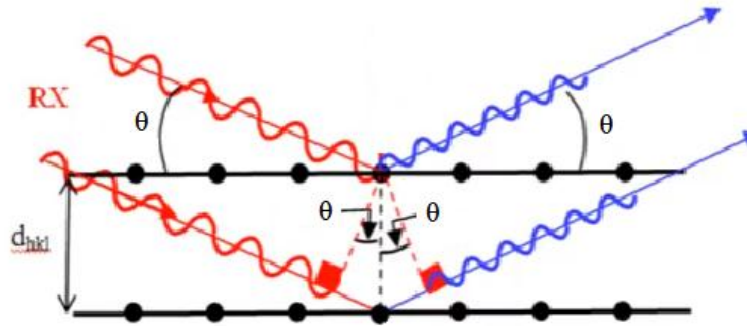


Figure 2 : Principe de la diffraction des rayons X.

Généralement, un cristal peut être décrit comme la convolution d'un motif d'atome $M(r)$ et d'un réseau $R(r)$:

$$C(r) = R(r) * M(r)$$

L'amplitude diffractée correspond à la transformée de Fourier de l'objet diffusant. En utilisant le théorème de convolution, il vient :

$$C(h) = \text{TF}\{C(r)\} = \text{TF}\{R(r) * M(r)\} = R(h) \times M(h)$$

Le terme $R(h)$ représente la transformée de Fourier du réseau, c'est le réseau réciproque. Le terme $M(h)$, appelé facteur de structure, représente la transformée de Fourier de la structure atomique d'une maille du cristal c'est à dire la transformée de Fourier de sa densité électronique totale. La connaissance du réseau réciproque et des facteurs de structure détermine complètement l'arrangement atomique au sein du cristal.

Le facteur de structure $F(hkl)$ s'écrit :

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

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 généralement un nombre complexe, représenté sous la forme suivante :

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

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

Si les facteurs de structure et leurs phases sont connus, la distribution de la densité électronique dans le volume de la maille élémentaire peut être calculée en utilisant l'expression suivante :

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

L'intensité diffractée par les atomes d'un cristal situés sur une famille de plan (hkl) est égale au carré du module du facteur de structure :

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

La mesure de l'intensité $I(hkl)$ ne peut fournir que le module $|F(hkl)|$, l'information de la phase étant alors perdue. Ceci est généralement connu, en cristallographie, sous l'expression « 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. Dans la pratique, ce problème est contourné en recherchant quel modèle atomique du cristal reproduit au mieux les intensités diffractées mesurées. Il existe diverses méthodes permettant d'obtenir ces modèles (méthodes de Patterson, méthodes directes, méthodes du charge flipping).

La démarche suivie lors de l'analyse structurale sur monocristal comporte plusieurs étapes :

- 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 images de diffraction
- Résolution de la structure
- Affinement de la structure
- Analyse, interprétation et présentation des résultats en générant un fichier des informations cristallines (Crystallographic Informations File, appelé fichier CIF).

II-1-3-2. Choix et montage d'un monocristal

Le choix du cristal est primordial, l'utilisation d'un bon microscope, si possible polarisant, est donc nécessaire. Le cristal choisi est placé sur une tête goniométrique et au moindre soupçon de macle, il est rejeté. Il est absolument indispensable que l'échantillon choisi soit un monocristal, sans macles ni inclusions apparentes, c'est à dire un cristal d'un aspect homogène.

La qualité du cristal garantie l'obtention d'une diffraction assez intense et d'atténuer au maximum les effets de l'absorption.

Un bon monocristal ne nécessite pas forcément des faces parfaites bien que cela soit souvent un critère de qualité. Le cristal choisi ne doit être ni trop gros, ni trop petit, et de forme aussi régulière que possible. S'il est trop petit, il ne diffracte pas assez ce qui nécessite une augmentation du temps de mesure. S'il est trop gros, l'homogénéité des mesures n'est plus assurée, sans compter les effets de l'absorption qui deviennent d'autant plus gênants et difficiles à corriger lorsque le volume augmente. La taille optimale du monocristal sélectionné, résulte alors d'un compromis entre son pouvoir diffractant, et l'absorption des rayons X. Le cas idéal c'est de choisir un cristal ayant une taille n'excédant pas la section homogène du faisceau de rayons X dans lequel l'échantillon baigne. Cette section est fixée par le choix du collimateur utilisé.

Le monocristal choisi est collé sur une tige mince qui est ensuite montée sur la tête goniométrique. La position du cristal est réglée pour qu'il reste positionner dans le faisceau de RX quelques soient les mouvements. Autrement, les pics de diffraction dont la forme reflète l'image du cristal, seront légèrement décentrés, il s'ensuivra des erreurs plus grandes sur les paramètres de maille et, à la limite, des mesures d'intensité de qualité médiocre, car le cristal risque de quitter partiellement le faisceau des rayons X.

II-1-3-3. Collecte et réduction des données

a- Collecte des données

Pour déterminer convenablement la structure d'un composé, il faut effectuer une collecte suffisante d'intensité de rayons X diffractés, de manière à ce que le maximum de plans réticulaires du composé soit enregistré. Pour ce fait, le cristal porté par le goniomètre et le détecteur se déplacent selon une géométrie appelée « 4 cercles », ce qui permet de couvrir une grande partie de l'espace réciproque.

L'enregistrement des intensités intégrées se fait à l'aide d'un détecteur. On obtient un diagramme qui contient un grand nombre de taches arrangées régulièrement sur un film. Les taches de diffraction forment le réseau réciproque et sont donc nommées par leurs indices de Miller (hkl). L'analyse du diagramme révèle la répartition des électrons au sein de chaque molécule du cristal.

A partir de ce diagramme, on calcule à chaque point la densité du nuage électronique correspondant à la molécule. Les résultats sont représentés sous forme de courbes reliant les points de même densité et ceci dans les différents plans explorés successivement. La superposition de ces plans fait apparaître la forme et les contours de la molécule. Des systèmes graphiques pilotés par ordinateur sont généralement utilisés. Ils permettent, à l'aide de dispositifs appropriés, une visualisation stéréoscopique. Le résultat final sera donc un modèle atomique complet de la molécule. Il reste imprécis et nécessite un affinement en calculant certains facteurs de structure et en minimisant l'écart entre les positions calculées et les positions mesurées sur le modèle.

b- Réduction des données

Un certain nombre de facteurs concourent à altérer les intensités mesurées au cours d'une expérimentation de diffraction des rayons X sur monocristal. Il s'agit des phénomènes dépendants de la méthode de mesure (correction de Lorentz et polarisation), des phénomènes liés à la nature du cristal analysé (correction d'absorption et d'extinction) ou au dispositif expérimental (divergence du faisceau). Pour cette raison, les intensités collectées doivent être corrigées de ces effets avant de les exploiter. Cette procédure s'appelle "réduction des données", c'est une étape particulièrement importante car elle conditionne la qualité et la réalité physique des paramètres déterminés et donc du modèle élaboré. 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. Toutes ces corrections sont faites à l'aide de programmes.

** Correction de Lorentz et de polarisation*

Pour un cristal réel, de dimensions finies et qui présente des imperfections, les nœuds réciproques ne sont pas ponctuels mais occupent un volume non négligeable dans l'espace réciproque. Plus la durée pendant laquelle un nœud reste en position de diffraction est grande, plus l'intensité de la réflexion correspondante est importante. Les temps requis par les différents nœuds réciproques pour traverser la sphère d'Ewald sont différents. C'est cette différence dans le temps de diffraction qui est responsable d'erreurs systématiques dans les mesures d'intensités. Le facteur de Lorentz prend en compte le temps que fait une réflexion pour traverser la sphère d'Ewald. Il ne dépend que de l'angle de diffraction et est donné par la relation suivante :

$$L = \frac{1}{\sin^2 \theta}$$

La correction de Lorentz consiste à ramener tous les nœuds au même temps de traversée.

Le facteur de polarisation prend en compte l'effet de la polarisation partielle du rayonnement après la diffraction par le cristal. La polarisation affaiblit l'intensité du faisceau diffracté. Cette diminution dépend de l'angle 2θ et est donnée par la relation suivante :

$$P = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$$

En pratique la correction de Lorentz est toujours associée à la correction de polarisation, on parle de la correction de (Lorentz- polarisation) et on utilise le produit :

$$LP = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin 2\theta}$$

* *Correction d'absorption :*

Lorsqu'un faisceau de rayon X traverse un objet homogène, il subit une absorption qui est fonction de la densité électronique de l'objet. En diffraction des RX, l'atténuation dépend de l'objet, de la distance parcourue par le faisceau et de sa longueur d'onde.

Le faisceau réfléchi est atténué par un facteur global T, dit de transmission. Cette correction est évaluée par la formule :

$$T = \frac{1}{V} \int \exp[-\mu(I_1 + I_2)] dV$$

I_1 et I_2 représente respectivement les trajets dans le cristal avant et après la diffraction.

μ : Coefficient d'absorption de l'objet traversé.

V : volume du cristal.

La correction de l'absorption consiste à diviser l'intensité mesurée, qui est toujours inférieure à l'intensité réelle, par le facteur T.

II-1-3-4. Résolution de la structure

La résolution d'une structure cristalline est le résultat d'approximations successives basées sur le fait que la réception du motif structural et l'image de diffraction sont liées l'une à l'autre par des sommations de Fourier. Une structure est supposée résolue lorsque la plupart des atomes sont localisés dans la maille. La localisation de quelques atomes permettra un premier calcul des phases et l'accès à une carte de densité électronique plus précise, à partir de laquelle on pourra positionner d'autres atomes et donc calculer de meilleures phases et ainsi de suite.

Il faut donc pouvoir localiser quelques atomes pour commencer le processus. De nombreuses méthodes ont été développées pour la détermination structurale mais les plus importantes sont la méthode de Patterson et les méthodes directes. Ces deux méthodes diffèrent par le fait que la première donne quelques informations sur les positions atomiques, alors que la seconde, fournit des informations sur les phases et permettra de calculer une série de Fourier. Les méthodes de détermination structurale ne donnent qu'une valeur approchée de la phase du cristal qui, pendant l'affinement, se transformera en valeur exacte.

II-1-3-5. Affinement cristallographique

L'application des procédures de résolution décrite ci-dessus conduit normalement à des résultats grossiers et imparfaits de la structure cristalline. Les structures brutes obtenues sont ensuite affinées pour 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. Le but de l'affinement d'une structure cristallographique est non seulement d'améliorer le modèle construit en termes de positions atomiques lors des étapes précédentes mais aussi de déterminer les paramètres caractérisant les mouvements des atomes, afin de représenter au mieux la structure cristalline.

Avant de procéder à l'affinement, il est nécessaire d'analyser les résultats obtenus. Il faut en particulier vérifier que toutes les distances interatomiques et que les angles entre les liaisons ont des valeurs plausibles et conformes aux données de la stéréochimie.

Pour effectuer cet affinement, les cristallographes disposent de programmes (en général un module annexe du programme de détermination de structure) qui utilisent la méthode des moindres carrés pour ajuster au mieux les paramètres de chacun des atomes de la maille.

Pour caractériser la confiance que l'on peut accorder à une hypothèse structurale, on utilise les différents facteurs d'accord.

II-1-3-6. Les facteurs d'accord ou de fiabilité

Les facteurs de fiabilité permettent de calculer le degré de fiabilité de la maille proposée par rapport à la structure cristalline réelle. Ces facteurs doivent converger vers un minimum et

doivent être fournis lorsque la structure est publiée. Les trois facteurs les plus couramment utilisés sont :

* Le facteur pondéré wR , qui est plus spécifiquement relié à un affinement sur les F^2 :

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

* Le deuxième facteur non pondéré R , est basé sur les F :

$$R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

* Le dernier facteur est connu sous le nom de « goodness of fit » : GooF, Gof, ou simplement S .

$$S = \left[\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{(N_R - N_P)} \right]^{1/2}$$

Tel que :

w est le poids attaché à chaque observation.

F_c et F_o donnent respectivement les facteurs de structure calculés sur la base de la distribution supposée d'atomes et les facteurs de structure observés provenant des intensités mesurées.

N_R et N_P représentent respectivement le nombre de réflexions indépendantes (nombre de données) et le nombre de paramètres affinés (nombre de variables).

Théoriquement, si le schéma de pondération est bien choisi, la valeur de S doit être voisine de 1.

A partir de l'étude de diffraction des rayons X sur un monocristal, on peut obtenir :

- La nature du composé chimique synthétisé
- Une représentation 3D complète du contenu de la maille cristalline
- Les distances et angles interatomiques, la conformation des molécules
- Les interactions inter et intramoléculaires
- La configuration de la molécule.

II-1-3-7. Le fichier CIF (Crystallographic Information File)

Le fichier CIF est un fichier en format standard, qui permet d'archiver les données cristallographiques d'un composé, de les transmettre entre différents laboratoires ou d'un programme à un autre. Il est également utilisé pour soumettre de manière électronique un article à une revue scientifique (cas des revues de l'IUCr) ou de transférer les résultats de détermination

structurale à une base de données. Ce fichier est automatiquement généré par les logiciels d'affinement tels que SHELXTL (XL) ou Mopro à la fin de chaque affinement.

Un fichier CIF est toujours en format ASCII (« American Standard Code for Information Interchange ») et chaque ligne contient au maximum 80 caractères. Seuls les caractères suivants sont permis : A B C D E F G H I J K L M N O P Q R S T U V W X Y Z 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 ! @ # \$ % ^ & * () _ + " ~ < > ? | \ - = [] ; ' ` , / . Des terminologies bien spécifiques sont utilisées dans un fichier CIF.

La conversion d'un texte du format Word en format ASCII peut être effectuée à l'aide du logiciel PubCIF [4]. Les logiciels tels que enCIFer [5] permettent d'éditer et de détecter les erreurs de syntaxe qu'il présente.

II-2. Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie Infrarouge est une spectroscopie moléculaire de nature vibrationnelle. Elle est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé et aide, via la détection des vibrations caractéristiques des groupements atomiques, à l'identification de ce matériau inconnu.

Cette méthode d'analyse est simple à mettre en œuvre et non destructive. Elle permet d'analyser aussi bien les matériaux organiques que les matériaux inorganiques. La grande diversité des montages expérimentaux permet la caractérisation de pratiquement tous types d'échantillons, quel que soit leur état physique ou de surface.

II-2-1. Les différents domaines de l'infrarouge

La gamme spectrale de l'infrarouge est habituellement séparée en trois domaines : le lointain, le moyen et le proche infrarouge. Les plages spectrales sont respectivement 30-400 cm^{-1} , 400-4000 cm^{-1} et 4000-12500 cm^{-1} .

Même si les régions du proche IR et du lointain IR ont suscité un certain intérêt, l'utilisation de la spectroscopie de l'IR moyen reste la plus adaptée pour l'élucidation de la composition moléculaire d'un composé. Etant donné que l'énergie du rayonnement infrarouge moyen coïncidait avec celle des mouvements internes de la molécule, la relation entre l'absorption d'un rayonnement IR par une molécule et sa structure moléculaire a été mise en évidence.

II-2-2. Appareillage et acquisition des spectres

Deux grands types de spectromètres peuvent être utilisés pour l'obtention des spectres infrarouge : les spectromètres dispersifs qui sont très anciens et les spectromètres à transformée de Fourier [6]. Leurs différences résident essentiellement dans le système de sélecteurs de longueurs d'onde.

Les spectromètres à transformée de Fourier ont été développés pour apporter une réponse aux limitations des spectromètres dispersifs (la relative lenteur des mesures, la relative insensibilité, la complexité mécanique). La difficulté principale à résoudre était celle de la lenteur de l'acquisition des spectromètres dispersifs. Il était indispensable d'imaginer un dispositif mesurant toutes les fréquences simultanément, ce qui conduit à un gain de temps important et permet l'acquisition de plusieurs spectres augmentant le rapport signal/bruit de celui-ci.

La rapidité, la reproductibilité, la fiabilité, la haute résolution spectrale, la simplicité mécanique et l'auto-calibration interne automatique sont les principaux avantages d'un spectromètre à transformée de Fourier. Les spectres obtenus moyennant cet appareil sont extrêmement précis en longueurs d'onde.

Il existe plusieurs techniques d'acquisition des spectres infrarouges, celle utilisée durant cette thèse est l'analyse en mode réflexion totale atténuée ou ATR (Attenuated Total Reflexion). Le principe de l'ATR consiste à faire propager le rayonnement infrarouge dans un cristal d'indice élevé dont les parois sont en contact avec l'échantillon analysé, d'indice plus faible, et à observer les modifications du rayonnement. Lorsque le rayonnement arrive à l'interface cristal/échantillon, une infime partie du signal, appelée onde évanescente, est transmise dans l'échantillon, ce qui donne lieu à des absorptions de l'énergie par les molécules du matériau. L'un des avantages majeurs de cette technique est la possibilité d'analyser des échantillons sans préparation particulière. En effet, la préparation de pastilles KBr pour des analyses en transmission est longue et susceptible d'altérer la structure initiale du matériau.

Pour nos échantillons, les spectres infrarouge 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 Régionale d'Interface (C.U.R.I) de l'université de Fès. Les acquisitions ont été réalisées dans le domaine des fréquences comprises entre 4 000 et 400 cm^{-1} .

II-2-3. Principe de la spectroscopie IR

Le domaine infrarouge entre 4000 et 400 cm^{-1} correspond au 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.

Le champ électromagnétique du rayonnement interagit avec les charges électriques de la molécule. Pour qu'une vibration soit active en spectroscopie infrarouge, il faut qu'elle entraîne une variation du moment dipolaire de la molécule. Lorsque la fréquence du champ coïncide avec la fréquence de vibration de la molécule, l'interaction créée excite la vibration de certaines liaisons et donc l'absorption de l'énergie de l'onde excitatrice [7]. 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. Une bande d'absorption est donc observée sur le spectre à une énergie caractéristique de la liaison et du mouvement de vibration [8].

Un spectre IR se constitue par le tracé de la transmittance $T = I / I_0$, ou de l'absorbance $A = -\log(T)$ (I_0 et I représentent respectivement les intensités incidente et transmise par l'échantillon) d'un photon en fonction de son nombre d'onde $1/\lambda$. Le nombre d'onde, unité le plus couramment utilisé en spectrométrie IR, a l'avantage d'être directement proportionnel à la fréquence et donc à l'énergie du rayonnement absorbé.

La fréquence d'oscillation dépend des masses des atomes et de la force de liaison. Cette fréquence est donnée par la loi de Hooke :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{E}{h.c} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k(M_x + M_y)}{M_x M_y}}$$

Avec $\bar{\nu}$: fréquence de vibration ou nombre d'onde (cm^{-1}),
 λ : longueur d'onde du photon incident (cm),
 c : vitesse de la lumière ($2,998 \cdot 10^{10} \text{ cm.s}^{-1}$),
 E : énergie du photon (J),
 h : constante de Planck ($6,6260689 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$),
 k : constante de force de la liaison (dyne.cm^{-1} , $1 \text{ dyne} = 10^{-4} \text{ N}$),
 M_x et M_y : masses des atomes x et y (g).

II-2-4. Modes vibrationnels

Il existe, pour une molécule quelconque, plusieurs modes de vibrations correspondant à des fréquences caractéristiques données. Ces vibrations peuvent être classées suivant deux catégories :

* Les vibrations d'élongation (Stretching) : elles correspondent à une variation de la distance interatomique dans l'axe de la liaison entre les atomes. Lorsqu'elles intéressent trois atomes, elles peuvent être de 2 natures différentes :

- élongation symétrique vs

- élongation asymétrique vas, qui se trouve dans la zone du spectre IR entre 4000 cm^{-1} à 1000 cm^{-1} , elle nécessite plus d'énergie que la vibration symétrique.

* Les vibrations de déformations (bending) : Elles sont caractérisées par une modification de l'angle entre les deux liaisons. 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 donc d'être entravées par la présence d'atomes voisins. On distingue 4 types de vibrations de déformations : la rotation (rocking), le cisaillement (bending), le balancement (wagging) et la torsion (twisting).

II-3. Analyse Thermique Différentielle (ATD) et Analyse Thermogravimétrie (ATG)

Le but de l'analyse thermique est d'étudier la stabilité thermique des matériaux en enregistrant la chaleur absorbée ou dégagée par un changement d'état d'une substance (fusion, cristallisation) ou par une réaction chimique (polymérisation, décomposition). Son principe consiste à enregistrer un écart de température éventuel entre un échantillon susceptible de subir un changement d'état et une substance de référence lorsqu'ils sont chauffés simultanément.

II-3-1. Analyse Thermogravimétrique (ATG)

La thermogravimétrie (ATG) est une analyse quantitative qui est basée sur la mesure des variations de masse, que subie un échantillon, au cours du chauffage, sous air ou sous atmosphère inerte. Cette variation peut être soit une perte de masse due à une déshydratation ou/et à une décomposition du matériau étudié, soit un gain de masse lors de la fixation de gaz par exemple. La courbe de variation de la masse en fonction de la température, appelée thermogramme, se présente sous forme de paliers : chaque saut correspond à une transformation subie par l'échantillon.

Les facteurs qui peuvent influencer cette technique peuvent être soit d'origine instrumentale (vitesse de chauffe, atmosphère du four, géométrie de la nacelle contenant l'échantillon) soit liés aux caractéristiques de l'échantillon lui-même (masse, tailles des particules, cristallinité).

II-3-2. Analyse Thermique Différentielle (ATD)

L'analyse thermique différentielle (ATD) est généralement associée à l'analyse thermogravimétrie. Elle est basée sur l'étude de l'énergie dégagée ou absorbée dans un système (échantillon et référence) par la mesure de la différence de température entre une substance et une référence inerte pendant des transformations physiques (changement d'état, de phases) ou chimiques (perte d'eau, de matières organiques, oxydation etc) lors d'un cycle thermique, sous atmosphère contrôlée. L'échantillon et la référence sont soumis au même programme de chauffage et on obtient, ainsi, un thermogramme différentiel représenté par une courbe ayant des pics pointant vers le bas et d'autres pointant vers le haut, respectivement pics endothermiques et pics exothermiques.

II-3-3. Appareillage

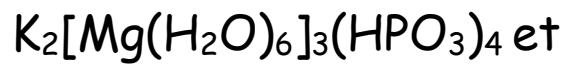
L'appareil utilisé, de type SDT-Q600 commercialisé par TA Instruments, est doté d'une plage de température de chauffage allant de l'ambiante jusqu'à 1000°C avec une vitesse de 10°C/min. Les mesures ont été effectuées sur des échantillons dans des creusets en platine ouverts sous flux d'air. Le thermoanalyseur utilisé enregistre, en même temps, les analyses thermogravimétriques et les analyses thermiques différentielles, ce qui permet de corréler les variations thermiques aux différentes pertes de masse.

Références bibliographiques

1. Hill R. J., Fischer R. X., *Journal of Applied Crystallography*, 23 (1990) 462-468.
2. Fransen M., *American laboratory*, 34 (2002) 42-49.
3. Bolshakov, P., Vasilev, D., Titovets, Y., X-ray-diffraction determination of components of tensor stresses and deformations in coarse-grained materials, *Zavodskaya Laboratoriya*, 41 (1975) 1099-1102.
4. Westrip S. P., *Journal of Applied Crystallography*, 43 (2010) 920-925.
5. Allen F. H., Johnson O., Shields G. P., Smith B. R., Towler M., *Journal of Applied Crystallography*, 37 (2004) 335-338.
6. Stuart B., *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and applications*, John Wiley and Sons, Ltd, Chichester, (2004) 45-70.
7. Hollas M. J., *Spectroscopie*, Sciences Sup, Edition Dunod, Paris, (2003).
8. Dalibart M., Servant L., *Spectroscopie dans l'infrarouge*, Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation (2000).

Chapitre III

Synthèse, étude structurale, spectroscopique et
thermique de phosphites mixtes et neutres



I. Introduction

Les phosphites des métaux de transition forment une grande famille de composés à structures souvent ouvertes [1-5]. Les travaux consacrés aux phosphites mixtes de type $A_nM_m(\text{HPO}_3)_p \cdot x\text{H}_2\text{O}$ avec A = métal alcalin et M = alcalino terreux, métal pauvre ou métal de transition sont peu nombreux. Nous pouvons citer quelques exemples : $\text{K}_2\text{Co}(\text{HPO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [6], $\text{Li}_{1.43}[\text{Fe}_{4.43}^{\text{II}}\text{Fe}_{0.57}^{\text{III}}(\text{HPO}_3)_6]1.5\text{H}_2\text{O}$ [7], $\text{K}_{0.75}[\text{Fe}_{3.75}^{\text{II}}\text{Fe}_{1.25}^{\text{III}}(\text{HPO}_3)_6]0.5\text{H}_2\text{O}$ [8], $\text{NaIn}_3(\text{HPO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_4$ [9], $\text{CsIn}(\text{HPO}_3)_2$ [9] et $\text{RbIn}(\text{HPO}_3)_2$ [9]. Dans ce chapitre, nous présentons la préparation et la détermination structurale, spectroscopique et thermique de cinq nouvelles phases de type $\text{Rb}_2[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$ ($M = \text{Mg}, \text{Ni}$), $\text{K}_2[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$ et $\text{Cs}_2[\text{M}'(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$ ($M' = \text{Co}, \text{Ni}$). Ces composés ont été élaborés par chimie douce à partir de solutions aqueuses, ce qui présente l'avantage de réduire le coût énergétique et le temps de préparation. Pour pouvoir expliquer le comportement cristallographique, nous avons entamé la résolution de leurs structures cristallines sur monocristal à partir des données de diffraction des rayons X. La présence des entités moléculaires HPO_3^{2-} et H_2O , constituant le composé, a été confirmée par une étude spectroscopique infrarouge précédée par une étude de dénombrement des modes de vibrations. Le comportement thermique a été également examiné. Nous reportons dans ce chapitre les résultats de ces études.

II. Méthode de préparation des phases mixtes $\text{Rb}_2[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$ ($M = \text{Ni}, \text{Mg}$), $\text{K}_2[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$ et $\text{Cs}_2[\text{M}'(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$ ($M' = \text{Co}, \text{Ni}$)

Tous ces composés ont été synthétisés par voie douce, en utilisant deux solutions différentes. Solution ① : 5,8 mmol de H_3PO_3 ont été dissouts dans 5mL d'eau distillée et dosés par une solution de A_2CO_3 ou AOH ($A = \text{Rb}, \text{K}$ ou Cs) jusqu'à la deuxième acidité. Solution ② : 10 mL d'une solution 1M de H_3PO_3 . La solution ① est ajoutée goutte à goutte à la solution ② suivi par l'addition de 5 mmol de carbonate de métal MCO_3 ou des chlorures métalliques $\text{MCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Le mélange est maintenu sous agitation pendant quelques heures. Un tel protocole a permis d'obtenir des cristaux de très bonne qualité qui apparaissent généralement au bout de quelques semaines. Ces cristaux sont ensuite récupérés et lavés avec une solution eau/éthanol (20/80) puis, séchés à l'air libre. Tous ces composés se présentent sous forme de monocristaux de taille convenable pour une détermination structurale par diffraction des rayons X sur monocristal.

III. Etude structurale des composés $\text{Rb}_2[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Mg}$), $\text{K}_2[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$ et $\text{Cs}_2[\text{M}'(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$ ($\text{M}' = \text{Co}, \text{Ni}$)

III-1. Etude structurale de $\text{Rb}_2[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Mg}$) et $\text{K}_2[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$

III-1-1. Détermination des structures

La diffraction des rayons X sur monocristal constitue le meilleur outil, sans équivoque, pour l'investigation des architectures moléculaires (structures cristallines). L'étude structurale des composés $\text{Rb}_2[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Mg}$) et $\text{K}_2[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$ a été entreprise sur des monocristaux de taille suffisante. Les intensités diffractées par chaque monocristal ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique à quatre cercles utilisant la radiation monochromatique $\text{K}\alpha$ du Mo ($\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$ ou $0,71073 \text{ \AA}$). Les intensités mesurées ont été préalablement corrigées des effets de Lorentz-polarisation puis d'absorption à l'aide du programme CrysAlis RED [10]. Les trois structures cristallines ont été résolues par les méthodes directes moyennant le programme SIR 2002 [11] pour $\text{Rb}_2[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$ et $\text{K}_2[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$ et le programme SUPERFLIP [12] pour $\text{Rb}_2[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$, puis affinées par la méthode des moindres carrés à l'aide du programme JANA 2006 [13]. Les illustrations graphiques ont été réalisées à l'aide du Programme DIAMOND [14]. Tous les atomes non-hydrogène ont été affinés anisotropiquement et les atomes d'hydrogène ont été localisés sur des cartes de densités électroniques tridimensionnelles et n'ont pas été fixés. Pour les trois composés étudiés, les données cristallographiques, les conditions d'enregistrement des intensités diffractées ainsi que les résultats d'affinement sont consignés dans le Tableau 1. Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermique équivalents avec leurs écarts types ainsi que les facteurs d'agitation thermique anisotropes sont rassemblés dans l'annexe.

Tableau 1 : Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et affinement des phases $Rb_2[M(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$ ($M = Ni, Mg$) et $K_2[Mg(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$.

Données cristallographiques			
Formule chimique	$Rb_2[Mg(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$	$Rb_2[Ni(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$	$K_2[Mg(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	C2/m	C2/m	C2/m
Masse molaire (g /mol)	888	991,2	795,3
Longueur d'onde ($K\alpha$ Mo)	0,71073	0,71073	0,71069
Paramètres de la maille	a = 34,1755(12) Å b = 7,0211(2) Å c = 6,1951(2) Å $\beta = 90,790(3)^\circ$	a = 34,0725(13) Å b = 7,0223(2) Å c = 6,1957(2) Å $\beta = 90,755(3)^\circ$	a = 33,912(11) Å b = 7,003(2) Å c = 6,183(2) Å $\beta = 91,18(3)^\circ$
Volume de la maille (Å ³)	1486,37(8)	1482,30(9)	1468,06(8)
Multiplicité Z	2	2	2
Densité calculée d_{cal} (g /cm ³)	1,9835	2,22004	1,7986
Facteur d'absorption (mm ⁻¹)	3,678	5,471	0,713
F(000)	900	996	828
Dimension du cristal (mm)	0,5037×0,2858×0,1808	0,2119×0,1302×0,0678	0,1465×0,0919×0,0246
Couleur du cristal	incolore	verte	Incolore
Collecte des données			
Diffractomètre	Goniometer Xcalibur, détecteur : Atlas (Gemini ultra Cu)	Oxford Diffraction CCD	Oxford Diffraction Xcalibur 2 avec une zone de détecteur sapphire 2
Correction d'absorption	Analytique ($T_{min} = 0,323$; $T_{max} =$ 0,648)	Analytique ($T_{min} = 0,413$; $T_{max} =$ 0,742)	Analytique ($T_{min} = 0,869$; $T_{max} =$ 0,942)
Domaine angulaire : θ_{min} - θ_{max} (°)	2,96 – 26,51	2,96 – 26,50	2,97 – 26,63
Variation des indices	$h = -42 \rightarrow 42$ $k = -8 \rightarrow 8$ $l = -7 \rightarrow 7$	$h = -42 \rightarrow 42$ $k = -8 \rightarrow 8$ $l = -7 \rightarrow 7$	$h = -42 \rightarrow 42$ $k = -8 \rightarrow 8$ $l = -7 \rightarrow 7$
Affinement			
Nombre de réflexions mesurées indépendantes	11154 1678	9100 1667	10099 1632
Nombre de réflexions avec $I > 3 \sigma(I)$	1515	1162	1067
Nombre de paramètres variables	137	136	136
Facteurs de reliabilité finaux [$I > 3\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0292$ $WR_2 = 0,0938$	$R_1 = 0,0292$ $WR_2 = 0,0828$	$R_1 = 0,0280$ $WR_2 = 0,0393$
S(F^2)	2	1,47	1,40
$(\Delta/\sigma)_{max}$	0,0015	0,0004	0,0320
$(\Delta\rho)_{max}$ et $(\Delta\rho)_{min}$ (e.Å ⁻³)	0,64 ; -0,88	0,64 ; -0,76	0,34 ; -0,30

III-1-2. Description des structures et discussion

La détermination structurale des trois composés $\text{Rb}_2[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ni}$) et $\text{K}_2[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$ a permis d'établir le modèle structural dont l'unité asymétrique contient deux atomes $\text{M}(\text{II})$, un atome $\text{A}(\text{I})$ et deux groupements HPO_3 liés entre eux. La Figure 1 représente une projection des arrangements atomiques de ces composés suivant la direction $[001]$. Elle montre la coordination des atomes de phosphore P, du métal divalent M et de l'alcalin A. Chaque octaèdre AO_6 partage ses six sommets avec $\text{M}(1)(\text{H}_2\text{O})_6$, $\text{M}(2)(\text{H}_2\text{O})_6$ et $\text{HP}(2)\text{O}_3$ pour former des bandes infinies étendues suivant l'axe b. Les bandes voisines sont reliées les unes aux autres par des liaisons hydrogène de type $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$ afin de générer des couches 2D. Les couches adjacentes sont aussi interconnectées par des ponts hydrogène pour générer une structure 3D.

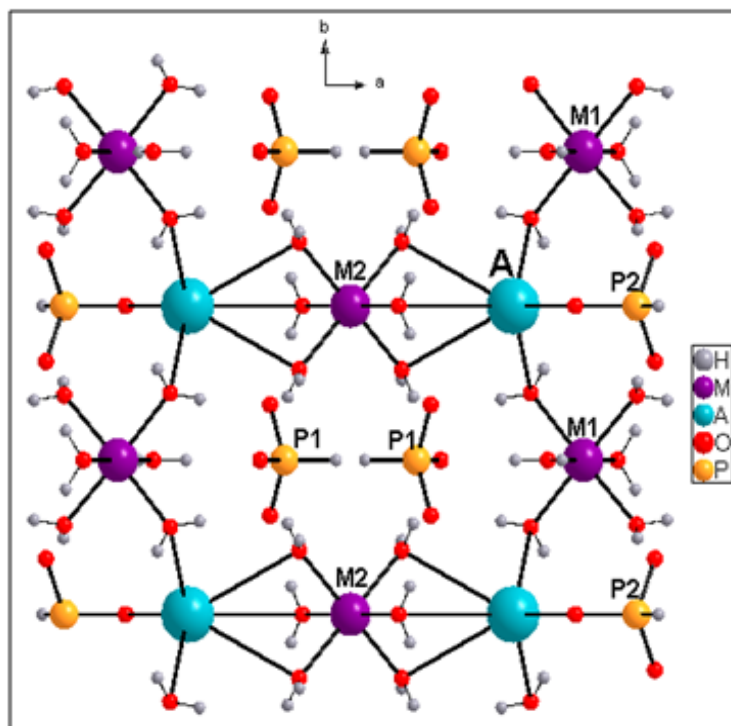


Figure 1 : Projection de la structure des phases $\text{Rb}_2[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ni}$) et $\text{K}_2[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$ montrant la coordination des atomes du phosphore, du métal alcalin A et du métal divalent M.

La stricte alternance entre AO_6 et $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6$ par des arêtes $\text{A}-\text{O}-\text{M}$ donne lieu à un cycle à 8 chaînons le long de l'axe c. Chaque cycle est formé par quatre octaèdres AO_6 , deux octaèdres $\text{M}(1)(\text{H}_2\text{O})_6$ et deux octaèdres $\text{M}(2)(\text{H}_2\text{O})_6$. Deux groupements phosphites $\text{HP}(1)\text{O}_3$ sont logés dans chaque cycle (Figure 2) et sont liés à la structure via des liaisons hydrogène.

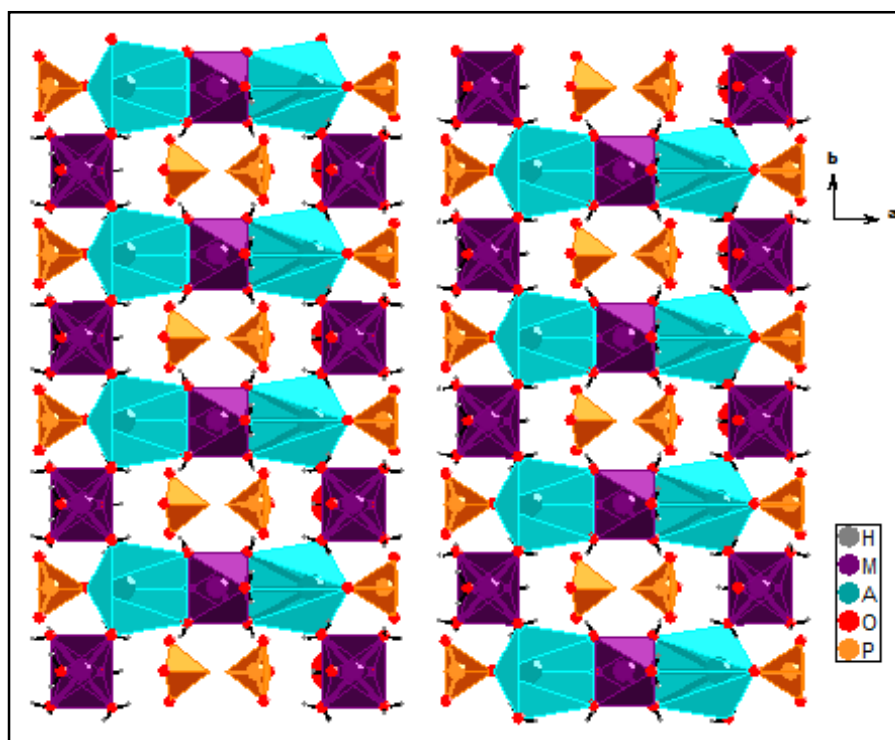


Figure 2 : Logement des groupements $HP(1)O_3$ dans les cycles à 8 chaînons.

III-1-2-1. Environnement du métal alcalin A(I)

Dans l'unité asymétrique de cette structure, nous observons un seul type d'atome du métal alcalin qui occupe la position spéciale 4i. Chaque atome A adopte une coordination octaédrique formée par cinq atomes d'oxygène provenant de cinq molécules d'eau différentes, le sommet restant est occupé par un atome d'oxygène du groupement $HP(2)O_3$ avec une distance A-O généralement plus courte que les autres. L'octaèdre AO_6 partage trois sommets avec un seul polyèdre $M(2)(H_2O)_6$, deux sommets avec deux différents polyèdres $M(1)(H_2O)_6$, le sixième est lié au groupement $HP(2)O_3$.

Les distances interatomiques et les angles entre liaisons dans les polyèdres AO_6 sont regroupés dans le Tableau 2. Les distances moyennes $d(Rb-O)$ sont de l'ordre de 3,101 Å et 3,090 Å respectivement pour $Rb_2[Mg(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$ et $Rb_2[Ni(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$. Ces valeurs sont comparables à celles observées dans $RbIn(HPO_3)_2$ (3,075 Å) [9], $RbV(HPO_3)_2$ (3,036 Å) [15], $RbFe(HPO_3)_2$ (3,029 Å) [15] et $(RbH_2PO_3)_2 \cdot H_3PO_3$ (2,952 Å) [16]. La distance moyenne $d(K-O)$ est de l'ordre de 3,023 Å dans $K_2[Mg(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$. Cette valeur est proche de celles trouvées dans la littérature : 2,965 Å pour $KV^{III}(HPO_3)_2$ [15], 2,952 Å pour $KFe^{III}(HPO_3)_2$ [15], 2,935 Å pour $K_{0.75}[Fe^{II}_{3.75}Fe^{III}_{1.25}(HPO_3)_6] \cdot 0.5H_2O$ [8], 2,880 Å pour $K_2[Mn_3(HPO_3)_4]$ [17] et 2,861 Å pour $K_2Zn_3(HPO_3)_4$ [18].

Tableau 2 : Distances interatomiques et angles entre liaisons dans les octaèdres AO₆.

Rb₂[Mg(H₂O)₆]₃(HPO₃)₄						
Rb	O4	O8ⁱ	O8ⁱⁱ	O9	O10ⁱⁱⁱ	O10^{iv}
O4	2,901(5)	123,94(4)	123,94(4)	91,72(7)	132,15(4)	132,15(4)
O8ⁱ	5,240(4)	3,035(2)	81,65(5)	119,58(3)	68,18(5)	102,78(5)
O8ⁱⁱ	5,240(4)	3,968(3)	3,035(2)	119,58(3)	102,78(5)	68,18(5)
O9	4,404(5)	5,413(8)	5,413(8)	3,227(5)	52,67(4)	52,67(4)
O10ⁱⁱⁱ	5,584(8)	3,501(5)	4,878(4)	2,854(3)	3,206(3)	53,94(5)
O10^{iv}	5,584(8)	4,878(4)	3,501(5)	2,854(3)	2,908(3)	3,206(3)
Rb₂[Ni(H₂O)₆]₃(HPO₃)₄						
Rb	O2ⁱ	O2ⁱⁱ	O5ⁱⁱⁱ	O5^{iv}	O6	O7
O2ⁱ	3,016(3)	81,97(7)	67,77(7)	102,25(7)	119,18(5)	124,05(5)
O2ⁱⁱ	3,956(4)	3,016(3)	102,25(7)	67,77(7)	119,18(5)	124,05(5)
O5ⁱⁱⁱ	3,461(5)	4,830(5)	3,187(4)	53,51(8)	52,74(5)	132,53(5)
O5^{iv}	4,830(5)	3,461(5)	2,869(4)	3,187(4)	52,74(5)	132,53(5)
O6	5,375(9)	5,375(9)	2,843(5)	2,843(5)	3,215(6)	91,89(11)
O7	5,244(5)	5,244(5)	5,593(9)	5,593(9)	4,415(7)	2,921(5)
K₂[Mg(H₂O)₆]₃(HPO₃)₄						
K	O2	O6ⁱⁱⁱ	O7ⁱ	O7ⁱⁱ	O9ⁱ	O9ⁱⁱ
O2	2,809(38)	90,27(7)	123,3(4)	123,3(4)	131,48(4)	131,48(4)
O6ⁱⁱⁱ	4,228(25)	3,147(41)	121,18(4)	121,18(4)	53,68(4)	53,68(4)
O7ⁱ	5,093(28)	5,336(67)	2,977(10)	81,70(5)	68,91(5)	104,23(5)
O7ⁱⁱ	5,093(28)	5,336(67)	3,895(2)	2,977(10)	104,23(5)	68,91(5)
O9ⁱ	5,402(75)	2,828(3)	3,449(37)	4,809(26)	3,115(22)	55,14(5)
O9ⁱⁱ	5,402(75)	2,828(3)	4,809(26)	3,449(37)	2,884(3)	3,115(22)

Les six distances A-O sont sur la diagonale du tableau.

Les angles O-A-O sont au-dessus de la diagonale.

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

Codes de symétrie de Rb₂[Mg(H₂O)₆]₃(HPO₃)₄ : i (x, 1-y, -1+z) ; ii (x, y, -1+z) ; iii (-x, 1-y, -z) ; iv (-x, y, -z).

Codes de symétrie de Rb₂[Ni(H₂O)₆]₃(HPO₃)₄ : i (0.5-x, -0.5+y, -z) ; ii (0.5-x, 0.5-y, -z) ; iii (-x, y, -z) ; iv (-x, -y, -z).

Codes de symétrie de K₂[Mg(H₂O)₆]₃(HPO₃)₄ : i (x, y, 1+z) ; ii (x, 1-y, 1+z) ; iii (1-x, y, 1-z).

III-1-2-2. Environnement du métal divalent M(II)

Dans les phases étudiées, nous distinguons deux positions cristallographiques indépendantes du cation M²⁺ : M(1) occupe une position spéciale 4i et M(2), qui lie deux unités asymétriques, est localisé sur une position spéciale 2b de symétrie 2/m.

Les cations M²⁺ présentent un environnement octaédrique, chaque octaèdre M(2)(H₂O)₆ est lié à deux octaèdres AO₆ par tous ses sommets qui sont des atomes d'oxygène des molécules d'eau. Cependant M(1)(H₂O)₆ ne met en commun que deux de ses sommets avec deux différents groupements AO₆.

Les distances interatomiques et les angles entre liaisons dans les polyèdres M(1)(H₂O)₆ et M(2)(H₂O)₆ sont regroupés dans le Tableau 3. Les distances moyennes d(M-O) dans les trois phosphites Rb₂[Mg(H₂O)₆]₃(HPO₃)₄, K₂[Mg(H₂O)₆]₃(HPO₃)₄ et Rb₂[Ni(H₂O)₆]₃(HPO₃)₄ ont respectivement des valeurs de l'ordre de 2,071, 2,070 et 2,064 Å. Ces valeurs sont similaires à celles trouvées dans la littérature pour des phosphites de Magnésium [19-21] et de Nickel [22-26]. La mesure des angles O-M-O est comprise entre [86,84 (8)–180 (8)°], [86,14 (11)–180 (18)°] et [86,01 (8)–180 (8)°] dans les composés Rb₂[Mg(H₂O)₆]₃(HPO₃)₄, Rb₂[Ni(H₂O)₆]₃(HPO₃)₄ et K₂[Mg(H₂O)₆]₃(HPO₃)₄ respectivement.

Les métaux divalent cristallographiquement distincts M(1) et M(2) ont des environnements chimiques très similaires, ils sont entourés par six atomes d'oxygène dans une coordination octaédrique. Pour comparer la distorsion des octaèdres MO₆, une attention particulière a été accordée aux deux phases Rb₂[M(H₂O)₆]₃(HPO₃)₄ (M = Ni, Mg). La déformation des octaèdres a été estimée en calculant la distorsion des distances selon la formule suivante [27] :

$$\Delta_{\text{oct}} = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^6 \left[\frac{R_i - R_m}{R_m} \right]^2$$

R_i étant la longueur de la liaison individuelle et R_m la longueur de la liaison moyenne.

Les valeurs calculées, Δ_{oct}(Ni(1)) = 5,04x10⁻⁵, Δ_{oct}(Ni(2)) = 4,4x10⁻⁵ et Δ_{oct}(Mg(1)) = 3,25x10⁻⁵, Δ_{oct}(Mg(2)) = 5,66x10⁻⁵ montrent que la distorsion pour l'octaèdre Ni(1) est plus grande que Ni(2), celle pour Mg(1) est significativement plus petite que Mg(2). Aussi la distorsion pour le composé du Mg (4,45x10⁻⁵) est inférieure que celle du Ni (4,72x10⁻⁵).

Tableau 3 : Distances (Å) et angles (°) décrivant les deux groupements $M(1)O_6$ et $M(2)O_6$ de $Rb_2[M(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$ ($M = Mg, Ni$) et $K_2[Mg(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$.

$Rb_2[Mg(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$						
Mg1	O5	O6	O7	O7 ^v	O8	O8 ^v
O5	2,095(4)	179,10(11)	90,36(5)	90,36(5)	88,99(5)	88,99(5)
O6	4,174(6)	2,079(4)	90,27(5)	90,27(5)	90,40(5)	90,40(5)
O7	2,948(3)	2,935(4)	2,061(2)	91,85(8)	178,54(7)	86,84(8)
O7 ^v	2,948(3)	2,935(4)	2,961(3)	2,061(2)	86,84(8)	178,54(7)
O8	2,925(4)	2,951(3)	4,140(4)	2,846(4)	2,079(2)	94,45(8)
O8 ^v	2,925(4)	2,951(3)	2,846(4)	4,140(4)	3,053(3)	2,079(2)
Mg2	O9	O9 ⁱⁱⁱ	O10	O10 ⁱⁱⁱ	O10 ^{iv}	O10 ^{vi}
O9	2,044(4)	179,99(10)	92,34(5)	87,66(5)	87,66(5)	92,34(5)
O9 ⁱⁱⁱ	4,088(7)	2,044(4)	87,66(5)	92,34(5)	92,34(5)	87,66(5)
O10	2,973(4)	2,854(3)	2,077(2)	91,14(8)	180,00(8)	88,86(8)
O10 ⁱⁱⁱ	2,854(3)	2,973(4)	2,966(5)	2,077(2)	88,86(8)	180,00(8)
O10 ^{iv}	2,854(3)	2,973(4)	4,154(4)	2,908(3)	2,077(2)	91,14(8)
O10 ^{vi}	2,973(4)	2,854(3)	2,908(3)	4,154(4)	2,966(5)	2,077(2)
$Rb_2[Ni(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$						
Ni(1)	O1	O1 ^v	O2	O2 ^v	O3	O4
O1	2,049(3)	92,44(11)	86,14(11)	178,57(11)	90,38(7)	91,07(7)
O1 ^v	2,959(4)	2,049(3)	178,57(11)	86,14(11)	90,38(7)	91,07(7)
O2	2,816(5)	4,123(4)	2,075(3)	95,28(11)	89,75(7)	88,84(7)
O2 ^v	4,123(4)	2,816(5)	3,066(4)	2,075(3)	89,75(7)	88,84(7)
O3	2,929(5)	2,929(5)	2,931(5)	2,931(5)	2,079(5)	177,91(16)
O4	2,952(4)	2,952(4)	2,913(5)	2,913(5)	4,166(7)	2,087(4)
Ni(2)	O5	O5 ⁱⁱⁱ	O5 ^{iv}	O5 ^v	O6	O6 ⁱⁱⁱ
O5	2,070(3)	92,25(11)	179,99(11)	87,75(11)	92,47(7)	87,53(7)
O5 ⁱⁱⁱ	2,984(6)	2,070(3)	87,75(11)	179,99(11)	87,53(7)	92,47(7)
O5 ^{iv}	4,140(5)	2,869(4)	2,070(3)	92,25(11)	87,53(7)	92,47(7)
O5 ^v	2,869(4)	4,140(5)	2,984(6)	2,070(3)	92,47(7)	87,53(7)
O6	2,969(6)	2,843(5)	2,843(5)	2,969(6)	2,041(5)	180,00(18)
O6 ⁱⁱⁱ	2,843(5)	2,969(6)	2,969(6)	2,843(5)	4,082(9)	2,041(5)
$K_2[Mg(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$						
Mg1	O5	O7	O7 ⁱ	O8	O8 ⁱ	O10
O5	2,081(23)	89,38(5)	89,38(5)	90,29(5)	90,29(5)	178,26(11)
O7	2,936(28)	2,094(11)	95,84(6)	178,11(7)	86,01(8)	89,45(5)
O7 ⁱ	2,936(28)	3,108(2)	2,094(11)	86,01(8)	178,11(7)	89,45(5)
O8	2,929(13)	4,144(22)	2,827(33)	2,051(12)	92,13(8)	90,92(5)
O8 ⁱ	2,929(13)	2,827(33)	4,144(22)	2,954(3)	2,051(12)	90,92(5)
O10	4,162(46)	2,938(11)	2,938(11)	2,945(28)	2,945(20)	2,081(24)
Mg2	O6	O6 ^{iv}	O9	O9 ⁱⁱ	O9 ⁱⁱⁱ	O9 ^{iv}
O6	2,04(3)	180,00(11)	93,24(5)	93,24(5)	86,76(5)	86,76(5)
O6 ^{iv}	4,08(6)	2,04(3)	86,76(5)	86,76(5)	93,24(5)	93,24(5)
O9	2,992(22)	2,828(3)	2,077(14)	87,94(8)	180,00(8)	92,06(8)
O9 ⁱⁱ	2,992(22)	2,828(3)	2,884(3)	2,077(14)	92,06(8)	180,00(8)
O9 ⁱⁱⁱ	2,828(3)	2,992(22)	4,154(28)	2,989(39)	2,077(14)	87,94(8)
O9 ^{iv}	2,828(3)	2,992(22)	2,989(39)	4,154(28)	2,884(3)	2,077(14)

Les six distances M-O sont sur la diagonale du tableau.

Les quinze angles O-M-O sont au-dessus de la diagonale.

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

Code de symétrie de $\text{Rb}_2[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$: iii (-x,y,-z) ; iv (-x,1-y,-z) ; v (x,-y,z) ; vi (x,1-y,z).

Code de symétrie de $\text{Rb}_2[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$: iii (-x,y,-z) ; iv (-x,-y,-z) ; v(x,-y,z).

Code de symétrie de $\text{K}_2[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$: i (x,-y,z) ; ii (x,1-y,z) ; iii (1-x,1-y,-z) ; iv (1-x,y,-z).

Les polyèdres $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6$ sont isolés les uns des autres dans les différentes structures étudiées.

Les plus courtes distances M...M sont de l'ordre de 6,195(0) Å, 6,196(0) Å et 6,183(2) Å respectivement pour $\text{Rb}_2[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$, $\text{Rb}_2[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$ et $\text{K}_2[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$. Ces valeurs sont similaires entre elles ainsi qu'avec les phases $(\text{NH}_4)_2[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$ (6,1550 Å) [22], $(\text{NH}_4)_2[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$ (6,1666 Å) [21] ; cependant, elles sont considérablement plus longues que les distances M...M trouvées dans les phases $\text{NaMg}(\text{H}_2\text{PO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (5,031 Å) [20], $\text{Ni}(\text{HPO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3,04 Å) [24], $\text{Na}_2\text{Ni}(\text{HPO}_3)_2$ (5,317 Å) [23] et $\text{NaNi}(\text{H}_2\text{PO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (5,4091 Å) [26]. Cette différence est peut être due à la nature des ligands entourant le métal de transition M. Pour nos composés, tous ces ligands sont des molécules d'eau qui sont engagés dans des liaisons hydrogène avec des groupements HPO_3^{2-} ce qui rend les distances M...M plus longues. Pour les phosphites $(\text{NH}_4)_2[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$ [22] et $(\text{NH}_4)_2[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$ [21], les distances M...M sont du même ordre de grandeur que les nôtres car l'environnement du métal transitionnel est le même que celui de nos phases.

III-1-2-3. Environnement du phosphore

Chacun des composés $\text{Rb}_2[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$, $\text{Rb}_2[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$ et $\text{K}_2[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$ possède deux centres cristallographiques indépendants de phosphore qui sont localisés sur des positions spéciales 4i de symétrie m. La coordinence de chaque atome de phosphore est un tétraèdre HPO_3 , de symétrie C_{3v} , formé par trois atomes d'oxygène de type non hydroxyle et un atome d'hydrogène. Le phosphore P(1) n'est lié au réseau que par des liaisons hydrogène, alors que la jonction du phosphore P(2) se fait via le métal alcalin (Rb, K) et des ponts hydrogène.

Les distances moyennes dans les structures des trois phosphites élaborés $\text{Rb}_2[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$, $\text{Rb}_2[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$ et $\text{K}_2[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$ sont respectivement $d(\text{P}-\text{O})$ [1,521, 1,527 et 1,520] Å et $d(\text{P}-\text{H})$ [1,226, 1,363 et 1,321] Å. Ces valeurs sont très proches pour toutes ces phases et sont similaires aux valeurs données dans la littérature [1, 18, 28-31]. Le Tableau 4 résume les différentes distances (Å) et angles (°) entre liaisons dans les tétraèdres HPO_3 .

Tableau 4 : Distances (Å) et angles (°) décrivant les deux groupements $HP(1)O_3$ et $HP(2)O_3$ de $Rb_2[M(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$ ($M = Mg, Ni$) et $K_2[Mg(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$.

$Rb_2[Mg(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$				
P1	O1	O1^v	O2	H1
O1	1,519(2)	112,46(8)	112,27(7)	106,07(6)
O1^v	2,526(2)	1,519(2)	112,27(7)	106,07(6)
O2	2,530(3)	2,530(3)	1,527(3)	107,17(163)
H1	2,233(29)	2,233(29)	2,255(36)	1,268(34)
P2	O3	O3^{vi}	O4	H2
O3	1,521(2)	112,66(8)	111,79(6)	106,77(7)
O3^{vi}	2,532(2)	1,521(2)	111,79(6)	106,77(7)
O4	2,521(3)	2,521(3)	1,524(3)	106,60(166)
H2	2,182(30)	2,182(30)	2,182(30)	1,185(36)
$Rb_2[Ni(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$				
P1	O9	O10	O10^{iv}	H2
O9	1,532(4)	112,37(9)	112,37(9)	109,42(206)
O10	2,539(4)	1,523(3)	112,17(15)	104,96(9)
O10^{iv}	2,539(4)	2,528(4)	1,523(3)	104,96(9)
H2	2,396(51)	2,321(43)	2,321(43)	1,401(51)
P2	O7	O8	O8ⁱ	H1
O7	1,523(4)	112,13(10)	112,13(10)	109,94(207)
O8	2,531(5)	1,528(3)	112,34(15)	104,89(9)
O8ⁱ	2,531(5)	2,539(4)	1,528(3)	104,89(9)
H1	2,335(48)	2,266(41)	2,266(41)	1,335(49)
$K_2[Mg(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$				
P1	O1	O1ⁱ	O4	H2
O1	1,516(5)	112,49(8)	112,33(5)	106,08(7)
O1ⁱ	2,521(2)	1,516(5)	112,33(5)	106,08(7)
O4	2,527(7)	2,527(7)	1,527(16)	106,97(133)
H2	2,274(33)	2,274(3)	2,296(44)	1,326(31)
P2	O2	O3	O3ⁱⁱ	H1
O2	1,521(6)	112,06(6)	112,06(6)	106,97(133)
O3	2,522(20)	1,520(7)	112,63(8)	106,30(5)
O3ⁱⁱ	2,522(20)	2,529(2)	1,520(7)	106,30(5)
H1	2,283(41)	2,273(26)	2,273(26)	1,316(34)

Les trois distances P-O et la distance P-H 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.

III-1-2-4. Les liaisons hydrogène

La Figure 3, représentant la projection de la structure des phases étudiées, montre la complexité du réseau de liaisons hydrogène. Ces dernières relient les différentes entités pour assurer le maintien de l'édifice cristallin dans le réseau tridimensionnel. Chaque structure étudiée présente neuf liaisons hydrogène de type O-H...O, elles sont établies entre les atomes d'hydrogène des molécules d'eau qui agissent en tant que donneurs et les atomes d'oxygène des groupements HPO_3^{2-} qui sont des accepteurs. Les atomes d'oxygène liés au phosphore P présentent chacun trois ponts hydrogène excepté l'atome lié à l'alcalin A qui n'en établit que deux.

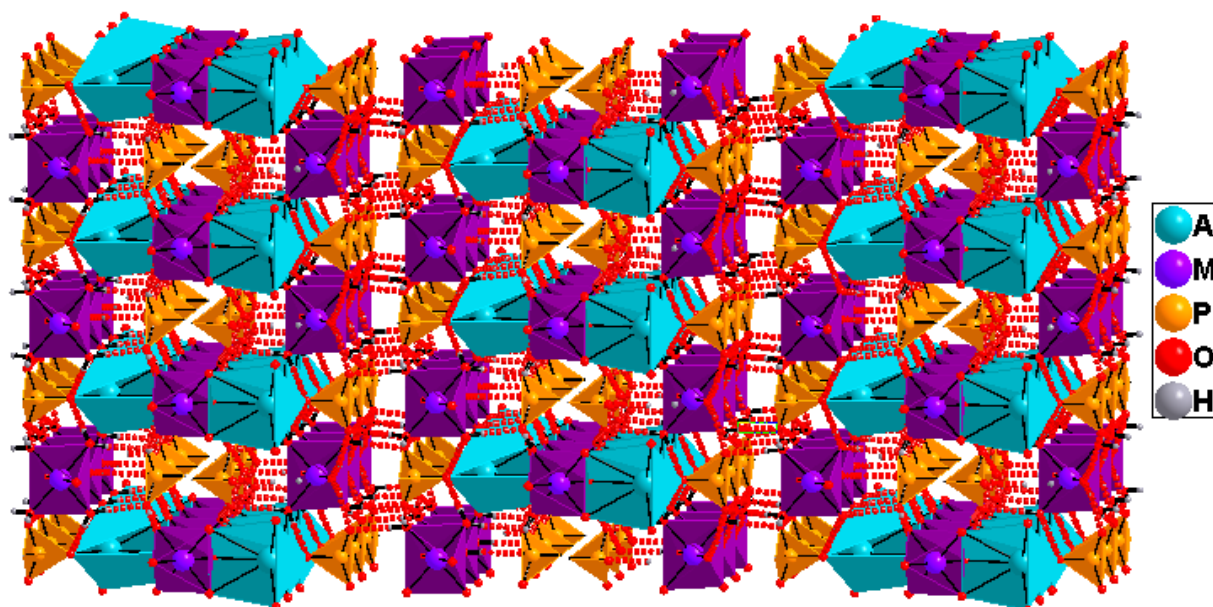


Figure 3 : Enchaînement des liaisons hydrogènes dans les structure étudiées (les liaisons hydrogène sont représentées par des lignes en pointillées).

Les distances et les angles décrivant les liaisons hydrogène observées dans les trois phases étudiées sont regroupés dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Bilan des liaisons hydrogène dans les composés $Rb_2[M(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$ ($M=Ni, Mg$) et $K_2[Mg(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$.

$Rb_2[Mg(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$	D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	Ang D-H...A (°)
	O(5)-H(5)...O(3)	0,824 (23)	1,882 (24)	2,672 (2)	160,30 (221)
	O(6)-H(6b)...O(2)	0,817 (17)	1,839 (17)	2,656 (4)	179,99 (371)
	O(7)-H(7a)...O(3)	0,816 (20)	1,945 (18)	2,751 (3)	169,22 (176)
	O(8)-H(8a)...O(1)	0,811 (19)	1,900 (19)	2,708 (4)	147,09 (182)
	O(8)-H(8b)...O(4)	0,819(19)	1,886(23)	2,696(3)	169,71(230)
	O(7)-H(7b)...O(3)	0,816 (15)	1,915 (15)	2,717 (3)	167,13 (130)
	O(9)-H(9)...O(1)	0,820 (23)	1,859 (23)	2,673 (2)	171,18 (224)
	O(10)-H(10a)...O(2)	0,816 (23)	1,899 (23)	2,715 (3)	178,09 (228)
	O(10)-H(10b)...O(1)	0,820 (14)	1,957 (17)	2,738 (3)	158,80 (128)
$Rb_2[Ni(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$	D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	Ang D-H...A (°)
	O(2)-H(2b)...O(7)	0,816 (37)	1,883 (36)	2,695 (4)	173,32 (363)
	O(1)-H(1a)...O(8)	0,820 (26)	1,940 (25)	2,737 (4)	163,97(244)
	O(1)-H(1b)...O(8)	0,820 (17)	1,982 (21)	2,738 (4)	153,03 (125)
	O(4)-H(4a)...O(8)	0,818 (31)	1,875 (31)	2,683 (4)	169,39 (300)
	O(3)-H(3a)...O(9)	0,817 (26)	1,846 (22)	2,660 (6)	173,66 (212)
	O(5)-H(5a)...O(9)	0,819 (31)	1,902 (33)	2,708 (4)	167,46 (307)
	O(2)-H(2a)...O(10)	0,816 (24)	1,906 (25)	2,721 (5)	176,60 (222)
	O(5)-H(5b)...O(10)	0,815 (24)	1,940 (25)	2,748 (4)	171,29 (199)
	O(6)-H(16)...O(10)	0,819 (33)	1,850 (33)	2,668 (4)	177,29 (309)
$K_2[Mg(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$	D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	Ang D-H...A (°)
	O(6)-H(61)...O(1)	0,832 (16)	1,827 (17)	2,654 (10)	172,17 (151)
	O(7)-H(71)...O(1)	0,813 (19)	1,887 (27)	2,700 (31)	176,18 (148)
	O(9)-H(91)...O(1)	0,825 (14)	1,906 (22)	2,717 (18)	167,62 (130)
	O(7)-H(72)...O(2)	0,821 (21)	1,890 (24)	2,711 (18)	176,71 (204)
	O(5)-H(51)...O(3)	0,818 (18)	1,861 (18)	2,669 (12)	168,98 (157)
	O(8)-H(81)...O(3)	0,818 (14)	1,894 (17)	2,706 (12)	171,73 (129)
	O(8)-H(82)...O(3)	0,823 (17)	1,921 (20)	2,741 (2)	174,16 (140)
	O(9)-H(92)...O(4)	0,827 (23)	1,877 (25)	2,704 (16)	177,53 (222)
	O(10)-H(102)...O(4)	0,826 (17)	1,812 (17)	2,636 (12)	176,76 (140)

III-2. Etude structurale des phases $\text{Cs}_2[\text{M}'(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$ ($\text{M}' = \text{Co}, \text{Ni}$)

III-2-1. Détermination des structures

L'enregistrement des intensités diffractées par chaque monocristal a été réalisé à 295 K sur un diffractomètre à quatre cercles de type Oxford Xcalibur, équipé d'un détecteur Atlas, utilisant la radiation $\text{K}\alpha$ du molybdène. Les intensités mesurées ont été corrigées des effets de polarisation et de Lorentz puis des effets d'absorption à l'aide du programme CrysAlis RED [10]. L'indexation et l'intégration des taches de diffraction ont été effectuées avec le logiciel CrysAlis RED [10]. Les structures ont été résolues à l'aide du programme SUPERFLIP [12]. L'affinement du modèle structural, par la méthode des moindres carrés, a été réalisé avec le logiciel Jana 2006 [13]. Les positions atomiques des atomes du métal, de l'alcalin, du phosphore et de l'oxygène ont été affinées avec des agitations thermiques anisotropes alors que les atomes d'hydrogène sont affinés de manière isotrope. Les faibles valeurs finales des indicateurs de qualité obtenues (facteurs de reliabilité pondérés et non pondérés ainsi que S) et de la densité électronique résiduelle témoignent de la bonne qualité de l'affinement effectué et de l'exactitude du modèle obtenu.

Pour les deux phases étudiées, les détails sur les conditions d'enregistrement des intensités diffractées, les données cristallographiques et les résultats d'affinement sont communiqués dans le Tableau 6. Les positions atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotropes et anisotropes sont présentés dans l'Annexe.

III-2-2. Description des structures et discussion

L'étude structurale a montré que les deux composés $\text{Cs}_2[\text{M}'(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$ ($\text{M}' = \text{Co}, \text{Ni}$) sont isostructuraux et cristallisent dans le système monoclinique avec $\text{C}2/m$ comme groupe d'espace. La maille élémentaire contient deux groupements formulaires. Dans les structures de ces composés, le césium Cs n'occupe qu'un seul site cristallographique $4i$ alors que les atomes du métal transitionnel M' se répartissent sur deux sites inéquivalents de multiplicités différentes $2a$ et $4i$. L'élément phosphore P est localisé en deux positions équivalentes de même multiplicité $4i$. Les molécules d'eau résident sur six sites cristallographiques, trois d'entre elles occupent les positions $4i$ et le reste les positions $8j$. Une vue en perspective (Figure 4) montre la coordination des atomes du césium Cs, du métal de transition M' et du phosphore P avec les atomes d'oxygène.

Tableau 6 : Données cristallographiques, condition de collecte de données et affinement de structure de $Cs_2[M'(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$ ($M' = Co, Ni$).

Données cristallographiques		
Formule chimique	$Cs_2[Co(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$	$Cs_2[Ni(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	C2/m	C2/m
Masse molaire (g/mol)	1086,8	1086,1
Longueur d'onde ($K\alpha$ Mo)	0,71073	0,71073
Paramètres de la maille	a = 12,6132(5) Å b = 7,2488(3) Å c = 16,7990(6) Å $\beta = 92,591(4)^\circ$	a = 12,5509(3) Å b = 7,2452(2) Å c = 16,6690(4) Å $\beta = 92,490(2)^\circ$
Volume de la maille Å ³	1534,37(10)	1514,34(7)
Multiplicité Z	2	2
Densité calculé d_{cal} (g/cm ³)	2,3516	2,3811
Facteur d'absorption (mm ⁻¹)	4,238	4,499
F(000)	1062	1068
Dimension du cristal (mm)	0,2290×0,2078 × 0,1572	0,3809 × 0,3432 × 0,2298
Couleur du cristal	Rose	Verte
Collecte des données		
Diffractomètre	Diffractomètre à quatre cercles, Goniometer Xcalibur, détecteur: Atlas (Gemini ultra Cu)	Diffractomètre à quatre cercles, Goniometer Xcalibur, détecteur : Atlas (Gemini ultra Cu)
Correction d'absorption	Analytique (Tmin = 0,523 ; Tmax = 0,671)	Analytique (Tmin = 0,276 ; Tmax = 0,471)
Domaine angulaire : θ_{min} - θ_{max} (°)	2,8034 – 26,4922	3,24 – 26,5
Variation des indices	$h = -15 \rightarrow 15$ $k = -8 \rightarrow 9$ $l = -21 \rightarrow 21$	$h = -15 \rightarrow 15$ $k = -9 \rightarrow 9$ $l = -20 \rightarrow 20$
Affinement		
Nombre de réflexions mesurées	9960	9552
indépendantes	1721	1698
Nombre de réflexions avec $I > 3\sigma(I)$	1269	1534
Nombre de paramètres variables	137	137
Facteurs de reliabilité finaux [$I > 3\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0373$ $WR_2 = 0,0927$	$R_1 = 0,0256$ $WR_2 = 0,0821$
S(F^2)	1,69	1,69
$(\Delta/\sigma)_{max}$	0,0094	0,0403
$(\Delta\rho)_{max}$ et $(\Delta\rho)_{min}$ (e.Å ⁻³)	1,53 ; -0,66	0,64 ; -0,33

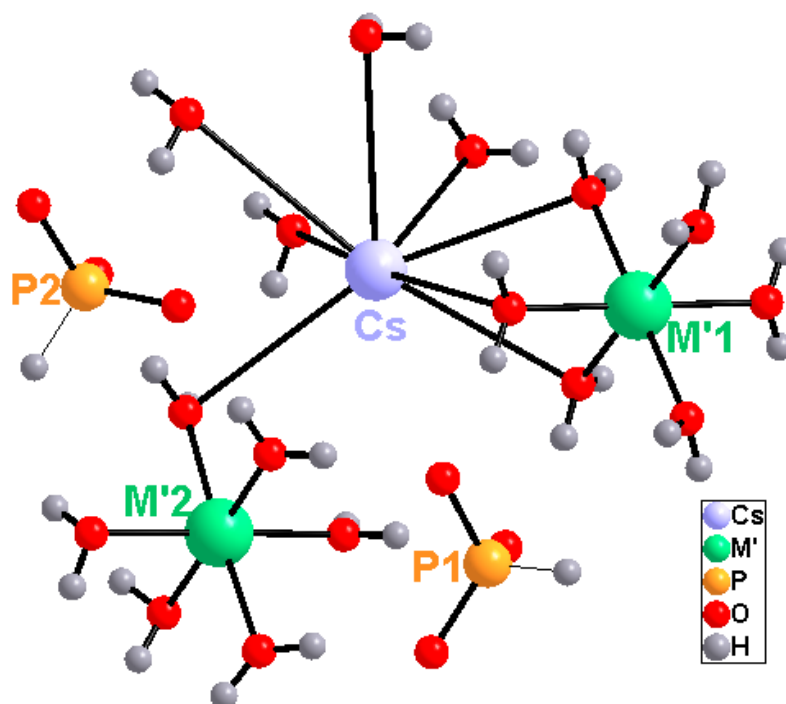


Figure 4 : Vue en perspective des environnements des atomes Cs, M' et P dans la phase $Cs_2[M'(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$ ($M' = Co, Ni$).

La Figure 5 représente les différentes projections, sur les plans (ab), (bc) et (ac), de la structure cristalline des composés $Cs_2[M'(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$ ($M' = Co, Ni$). Cette structure peut être décrite comme des couches isolées perpendiculaires à l'axe cristallographique c, construites par les octaèdres $M'(H_2O)_6$ et les polyèdres $Cs(H_2O)_8$ liés entre eux par des atomes d'oxygène communs. Les deux groupements HPO_3 sont liés aux polyèdres $Cs(H_2O)_8$ et $M'(H_2O)_6$ via des liaisons hydrogène impliquant les oxygène de HPO_3 et les hydrogène des molécules d'eau. La jonction entre les couches voisines est assurée par des liens hydrogène, il en résulte un réseau tridimensionnel.

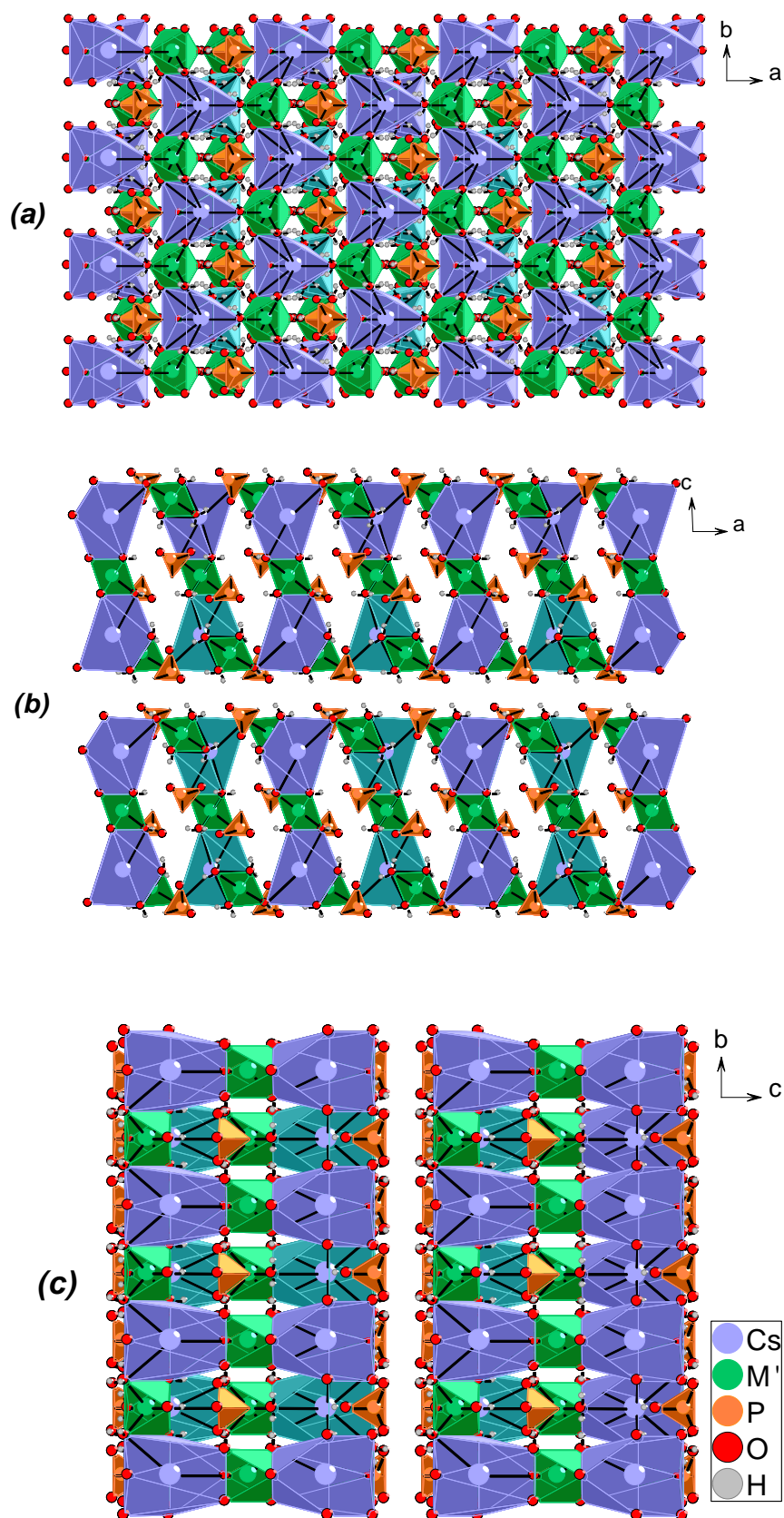


Figure 5 : Projection de la structure de $\text{Cs}_2[\text{M}'(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$ ($\text{M}' = \text{Co}, \text{Ni}$): (a) dans le plan (ab) , (b) dans le plan (ac) , (c) dans le plan (bc) .

III-2-2-1. Environnement du métal alcalin Cs

L'unique site du césium Cs présente une coordination à huit atomes d'oxygène provenant de huit molécules d'eau différentes. Les polyèdres $Cs(H_2O)_8$ présentent des distorsions comme l'indique le domaine des distances Cs-O allant de 3,365(8) à 3,566(5) Å dans $Cs_2[Co(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$ et de 3,340(4) à 3,532(3) Å dans $Cs_2[Ni(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$ (Tableau 7). Ceci résulte principalement de la nature électrostatique des liaisons Cs-O. La distance moyenne $d(Cs-O)$ est égale à 3,456 Å et 3,434 Å respectivement pour les composés au Co et au Ni. Ces valeurs sont comparables à celles rapportées pour d'autres phosphites de césium $CsIn(HPO_3)_2$: 3,411 Å [13], α - $CsH_2PO_3 \cdot H_3PO_3$: 3,217 Å [32] et β - $CsH_2PO_3 \cdot H_3PO_3$: 3,310 Å [32].

Tableau 7 : Distances (Å) et angles (°) décrivant les polyèdres $Cs(H_2O)_8$ dans les composés $Cs_2[M'(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$ [$M' = Co$ et Ni].

$Cs_2[Ni(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$								
Cs	O5	O5 ⁱ	O6	O7 ^{iv}	O7 ^v	O8	O9 ^{iv}	O9 ^v
O5	3,348(3)	49,13(6)	49,29 (4)	164,65(5)	117,22(5)	113,92(4)	118,67(5)	88,23(5)
O5 ⁱ	2,784(3)	3,348(3)	49,29(4)	117,22(5)	164,65(5)	113,92(4)	88,23(5)	118,67(5)
O6	2,789(3)	2,789(3)	3,340(4)	117,95(3)	117,95(3)	160,66(8)	69,79(4)	69,79(4)
O7 ^{iv}	6,818(4)	5,873(5)	5,889(4)	3,532(3)	75,14(5)	76,67(3)	48,24(5)	94,75(5)
O7 ^v	5,873(5)	6,818(4)	5,889(4)	4,307(3)	3,532(3)	76,67(3)	94,75(5)	48,24(5)
O8	5,673(5)	5,673(5)	6,663 (8)	4,312(4)	4,312(4)	3,419(5)	124,13(4)	124,13(4)
O9 ^{iv}	5,872(5)	4,753(5)	3,902(4)	2,865(4)	5,159(4)	6,094(6)	3,479(3)	75,78(6)
O9 ^v	4,753(5)	5,872(5)	3,902(4)	5,159 (4)	2,865(4)	6,094(6)	4,273(4)	3,479(3)
$Cs_2[Co(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$								
Cs	O5	O5 ⁱ	O6	O7 ^{iv}	O7 ^v	O8	O9 ^{iv}	O9 ^v
O5	3,381(4)	49,43(8)	49,74(6)	165,46(8)	117,73(7)	114,29(5)	118,88(8)	88,67(8)
O5 ⁱ	2,827(5)	3,381(4)	49,74(6)	117,73(7)	165,46(8)	114,29(5)	88,67(8)	118,88(8)
O6	2,837(4)	2,837(4)	3,365(8)	118,13(5)	118,13(5)	161,58(11)	69,49(6)	69,49(6)
O7 ^{iv}	6,891(8)	5,946(8)	5,945(6)	3,566(5)	73,91(7)	75,91(5)	48,72(9)	93,89(9)
O7 ^v	5,946(8)	6,891(8)	5,945(6)	4,287(5)	3,566(5)	75,91(5)	93,89(9)	48,72(9)
O8	5,710(9)	5,710(9)	6,693(15)	4,296(6)	4,296(6)	3,416(9)	123,94(7)	123,94(7)
O9 ^{iv}	5,917(9)	4,803(10)	3,908(7)	2,911(8)	5,156(6)	6,097(10)	3,490(5)	74,49(11)
O9 ^v	4,803(10)	5,917(9)	3,908(7)	5,156(6)	2,911(8)	6,097(10)	4,225(6)	3,490(5)

Code de symétrie : i (x, -y, z) ; iv (-0.5+x, -0.5+y, z) ; v (-0.5+x, 0.5-y, z)

Les polyèdres $Cs(H_2O)_8$ sont isolés les uns des autres et partagent tous leurs sommets avec les octaèdres $M'(H_2O)_6$ les plus proches. Chaque atome Cs met en commun trois de ses sommets avec un seul métal $M'(1)$, les cinq sommets restants sont partagés avec trois différents atomes $M'(2)$ comme le montre la Figure 6(a).

III-2-2-2. Environnement du métal de transition M' ($M' = Co, Ni$)

Les deux cations divalents indépendants $M'(1)$ et $M'(2)$ sont situés, respectivement, sur des positions de symétrie spéciales $2/m$ et m . Chacun de ces cations est coordonné par six atomes d'oxygène appartenant à six molécules d'eau différentes. A partir des distances interatomiques et des angles entre liaisons données dans le Tableau 8, nous constatons que la maille contient des octaèdres réguliers entourant $M'(1)$ et d'autres non réguliers entourant $M'(2)$. L'octaèdre $M'(1)(H_2O)_6$ est connecté à deux polyèdres $Cs(H_2O)_8$ avoisinants, en mettant en commun deux arêtes adjacentes avec chacun d'eux. L'octaèdre $M'(2)(H_2O)_6$, quant à lui, partage cinq de ses sommets avec trois différents polyèdres $Cs(H_2O)_8$ (Figure 6(b) et 6(c)). Les distances moyennes $d(M'-O)$ sont respectivement de l'ordre de 2,083 et 2,052 Å dans $Cs_2[Co(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$ et $Cs_2[Ni(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$. Ces valeurs sont semblables à celles trouvées dans d'autres phosphites de cobalt $K_2Co(HPO_3)_2 \cdot 2H_2O$: 2,105 Å [6], $(NH_4)_2[Co(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$: 2,093 Å [33] et $NaCo(H_2PO_3)_3 \cdot H_2O$: 2,101 Å [34] et de nickel ($NaNi(H_2PO_3)_3 \cdot H_2O$: 2,070 Å [26], $(NH_4)_2[Ni(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$: 2,057 Å [22], $Na_2Ni(HPO_3)_2$: 2,078 Å [23], $Ni_{11}(HPO_3)_8(OH)_6$: 2,085 Å [25]).

Pour ces deux phosphites, les indices de distorsion des longueurs de liaisons autour des octaèdres $M'O_6$ valent $[2,31 \times 10^{-7} ; 5,33 \times 10^{-5}]$ et $[5,4 \times 10^{-8} ; 4,33 \times 10^{-5}]$ respectivement pour $[Co(1) ; Co(2)]$ et $[Ni(1) ; Ni(2)]$.

Dans chacune des deux structures, les polyèdres $M'(H_2O)_6$ sont isolés les uns des autres et ne sont reliés que par l'intermédiaire des groupements $Cs(H_2O)_8$. La distance $M \dots M$ entre les deux atomes du métal de transition les plus proches est égale à 6,678 Å et 6,636 Å pour le Co et le Ni, respectivement. Ces valeurs sont considérablement plus longues que les distances $M \dots M$ trouvées dans les phases $K_2Co(HPO_3)_2 \cdot 2H_2O$: 5,319 Å [6], $NaNi(H_2PO_3)_3 \cdot H_2O$: 5,4091 Å [26], $Na_2Ni(HPO_3)_2$: 5,317 Å [23] et $Ni(HPO_3) \cdot H_2O$: 3,04(1) Å [24]. La différence observée entre nos valeurs et celles trouvées dans la littérature [6, 23, 24, 26] est peut être due à la nature des ligands entourant le métal. Pour nos phases, les métaux de transition sont entourés par six molécules d'eau toutes engagées dans des liens hydrogène avec les

groupements HPO_3^{2-} . Ces derniers ne sont liés à la structure que par des liaisons hydrogène ce qui rend les distances M...M plus longues.

Tableau 8 : Distances (Å) et angles (°) décrivant les deux groupements $M'(1)(\text{H}_2\text{O})_6$ et $M'(2)(\text{H}_2\text{O})_6$ dans $\text{Cs}_2[M'(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$ ($M' = \text{Co}$ et Ni).

$\text{Cs}_2[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$						
Co1	O5	O5ⁱ	O5ⁱⁱ	O5ⁱⁱⁱ	O6	O6ⁱⁱ
O5	2,078(4)	85,74(13)	94,26(13)	180,00(12)	86,15(8)	93,85(8)
O5ⁱ	2,827(5)	2,078(4)	180,00(12)	94,26(13)	86,15(8)	93,85(8)
O5ⁱⁱ	3,045(7)	4,155 (6)	2,078(4)	85,74(13)	93,85(8)	86,15(8)
O5ⁱⁱⁱ	4,155(6)	3,045(7)	2,827(5)	2,078(4)	93,85(8)	86,15(8)
O6	2,837(4)	2,837(4)	3,034(6)	3,034(6)	2,076(6)	180,00(14)
O6ⁱⁱ	3,034(6)	3,034(6)	2,837(4)	2,837(4)	4,153(10)	2,076(6)
Co2	O7	O7ⁱ	O8	O9	O9ⁱ	O10
O7	2,104(4)	89,46(13)	91,24(10)	88,39(15)	177,81(14)	91,12(9)
O7ⁱ	2,962(5)	2,104 (4)	91,24(10)	177,81(14)	88,39(15)	91,12(9)
O8	2,991(6)	2,991(6)	2,081(6)	89,24(12)	89,24(12)	176,68(20)
O9	2,911(8)	4,175(7)	2,916 (7)	2,072(5)	93,76(16)	88,50(12)
O9ⁱ	4,175(7)	2,911(8)	2,916 (7)	3,024(6)	2,072(5)	88,50(12)
O10	3,006(6)	3,006(6)	4,185(10)	2,915(7)	2,915(7)	2,106(6)
$\text{Cs}_2[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$						
Ni(1)	O5	O5ⁱ	O5ⁱⁱ	O5ⁱⁱⁱ	O6	O6ⁱⁱ
O5	2,048(2)	85,64(9)	94,36(9)	179,99(8)	85,84(6)	94,16(6)
O5ⁱ	2,784(3)	2,048(2)	179,99(8)	94,36(9)	85,84(6)	94,16(6)
O5ⁱⁱ	3,004(4)	4,095(4)	2,048(2)	85,64(9)	94,16(6)	85,84(6)
O5ⁱⁱⁱ	4,095(4)	3,004(4)	2,784(3)	2,048(2)	94,16(6)	85,84(6)
O6	2,789(3)	2,789(3)	2,999(4)	2,999(4)	2,047(3)	180,00(11)
O6ⁱⁱ	2,999(4)	2,999(4)	2,789(3)	2,789(3)	4,094(6)	2,047(3)
Ni(2)	O7	O7ⁱ	O8	O9	O9ⁱ	O10
O7	2,074(2)	90,24(8)	91,24(6)	88,21(9)	178,42(9)	90,72(6)
O7ⁱ	2,939(3)	2,074(2)	91,24(6)	178,42(9)	88,21(9)	90,72(6)
O8	2,945(4)	2,945(4)	2,046(4)	89,11(7)	89,11(7)	177,23(14)
O9	2,865(4)	4,116(4)	2,869 (4)	2,043(3)	93,33(10)	88,99(7)
O9ⁱ	4,116(4)	2,865(4)	2,869 (4)	2,972(4)	2,043(3)	88,99(7)
O10	2,941(4)	2,941(4)	4,105(6)	2,876(4)	2,876(4)	2,060(4)

Codes de symétrie : i (x,-y,z) ; ii (-x,y,-z) ; iii (-x,-y,-z) ; iv (x,1-y,z)

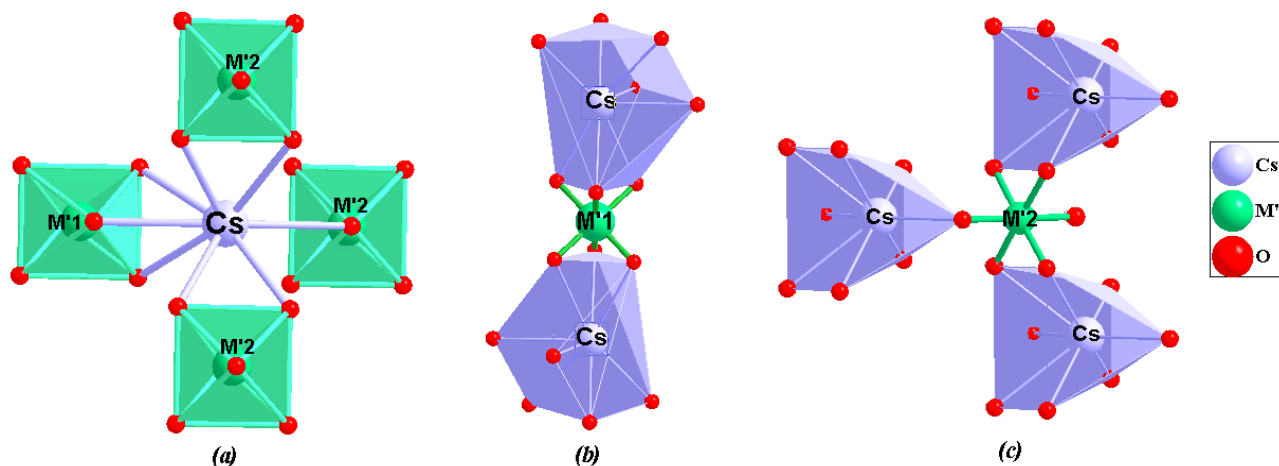


Figure 6 : Environnement des atomes (a) : Cs, (b) : M'(1) et (c) : M'(2) dans les composés $Cs_2[M'(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$ [$M' = Co$ et Ni]. Les atomes d'hydrogène ont été volontairement omis des molécules d'eau par soucis de clarté.

III-2-2-3. Environnement du phosphore

Dans l'unité asymétrique, nous distinguons deux anions phosphite cristallographiquement différents. Ces anions ne présentent aucun lien entre eux et ne sont liés aux autres groupements que par des liaisons hydrogène. Les deux atomes de phosphore P(1) et P(2) sont coordonnés par trois atomes d'oxygène dans une géométrie tétraédrique, le quatrième sommet du tétraèdre est occupé par un atome d'hydrogène, la présence du groupement P-H est confirmé par la spectroscopie infrarouge.

Les distances interatomiques et les angles entre liaisons dans les groupements HPO_3^{2-} sont donnés par le Tableau 9. La valeur moyenne des distances P-O est égale à 1,525 Å pour les deux composés $Cs_2[M'(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$ ($M' = Co$ et Ni). Les angles O-P-O sont compris entre $111,31(11)^\circ$ et $111,94(10)^\circ$ et entre $111,67(8)^\circ$ et $112,16(11)^\circ$ respectivement pour $Cs_2[Co(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$ et $Cs_2[Ni(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$. Ces valeurs sont presque les mêmes pour les phases $Rb_2[M(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$ ($M = Mg, Ni$) et $K_2[Mg(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$ et sont proches de celles habituellement observées dans les phosphites [2, 23, 33, 35-37].

Tableau 9 : Distances (Å) et angles (°) décrivant les tétraèdres HPO_3^{2-} dans les composés $\text{Cs}_2[\text{M}'(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$ [$\text{M}' = \text{Co}$ et Ni] (les écarts types sont donnés entre parenthèses).

$\text{Cs}_2[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$				
P1	O1	O2	O2ⁱ	H1
O1	1,529(4)	111,94(10)	111,94(10)	109,27(227)
O2	2,529(4)	1,523(3)	111,87(15)	105,7(1)
O2ⁱ	2,529(4)	2,523(4)	1,523(3)	105,7(1)
H1	2,292(50)	2,235(42)	2,235(42)	1,275(50)
P2	O3	O3^{vi}	O4	H2
O3	1,525(4)	111,91(19)	111,31(11)	109,65(10)
O3^{vi}	2,527(5)	1,525(4)	111,31(1)	109,65(10)
O4	2,519(5)	2,519(5)	1,526(4)	102,59(254)
H2	2,489(55)	2,489(55)	2,377(65)	1,520(63)
$\text{Cs}_2[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$				
P1	O1	O2	O2ⁱ	H1
O1	1,525(3)	111,94(7)	111,94(7)	109,03(164)
O2	2,528(3)	1,525(2)	111,70(8)	105,91(7)
O2ⁱ	2,528(3)	2,524(2)	1,525(2)	105,91(7)
H1	2,277 (35)	2,233(99)	2,233(99)	1,266(33)
P2	O3	O3^{vi}	O4	H2
O3	1,524(2)	112,16(11)	111,67(8)	108,48(8)
O3^{vi}	2,530(3)	1,524(2)	111,67(8)	108,48(8)
O4	2,525(3)	2,525(3)	1,527(3)	103,97(206)
H2	2,357(32)	2,357(32)	2,291(46)	1,379(38)

Codes de symétries : i(x,-y,z) ; vi (x,1-y,z)

III-2-2-4. Liaisons hydrogène

Dans le réseau cristallin des deux phosphites $\text{Cs}_2[\text{M}'(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$ ($\text{M}' = \text{Co}$ et Ni), Les polyèdres $\text{Cs}(\text{H}_2\text{O})_8$ et $\text{M}'(\text{H}_2\text{O})_6$ ne se connectent aux groupements HPO_3 qu'au travers des liaisons hydrogènes de type $\text{O}_w\text{-H}\dots\text{O}_p$, impliquant les ions phosphites HPO_3^{2-} (via O_p) et les molécules d'eau H_2O (via O_w). Etant complètement déprotonés, les deux ions phosphites sont accepteurs de liaisons hydrogènes, les molécules d'eau étant des donneurs. L'atome d'hydrogène de l'ion HPO_3^{2-} ne participe à aucune liaison hydrogène. Chaque ions phosphites HPO_3^{2-} interagit avec quatre octaèdres $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6$ voisins par le biais d'un total de 9 ponts hydrogène $\text{O-H}\dots\text{O}$ (Tableau 10). Ces liens, formés entre les cations et les anions, jouent un rôle important dans le maintien de l'édifice cristallin des composés étudiés. Le système tridimensionnel complexe de liaisons hydrogène est représenté sur la Figure 7.

Tableau 10 : Caractéristiques géométriques des liaisons hydrogène intra- et inter-moléculaires des composés $Cs_2[M'(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$ ($M' = Co, Ni$) avec le donneur D, l'accepteur A et l'hydrogène H.

	D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	Ang D-H...A
$Cs_2[Co(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$	O(5)-H(5a)...O(2)	0,815 (17)	1,907 (18)	2,682 (4)	158,52 (141)
	O(5)-H(5b)...O(1)	0,818 (37)	1,868 (38)	2,685 (4)	175,84 (330)
	O(6)-H(6a)...O(2)	0,814 (37)	1,894 (37)	2,680 (3)	161,94 (366)
	O(7)-H(7a)...O(3)	0,812 (17)	1,921 (18)	2,725 (5)	170,19 (146)
	O(7)-H(7b)...O(3)	0,816 (25)	1,934 (24)	2,747 (5)	174,12 (194)
	O(8)-H(8a)...O(3)	0,820 (4)	1,914 (38)	2,703 (4)	161,40 (37)
	O(9)-H(9a)...O(4)	0,815 (51)	1,884 (51)	2,686 (6)	168,08 (509)
	O(9)-H(9b)...O(2)	0,821 (18)	1,849 (17)	2,664 (4)	170,99 (154)
	O(10)-H(10a)...O(1)	0,818 (18)	1,852 (18)	2,670 (6)	179,31 (158)
	O(10)-H(10b)...O(4)	0,813 (48)	1,876 (44)	2,685 (8)	173,57 (410)
$Cs_2[Ni(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$	O(5)-H(5a)...O(2)	0,818 (10)	1,875 (12)	2,678 (3)	166,88 (103)
	O(5)-H(5b)...O(1)	0,814 (26)	1,878 (28)	2,682 (3)	169,44 (234)
	O(6)-H(6a)...O(2)	0,810 (23)	1,889 (23)	2,678 (2)	164,76 (226)
	O(7)-H(7a)...O(3)	0,818 (14)	1,923 (14)	2,735 (3)	171,38 (130)
	O(7)-H(7b)...O(3)	0,816 (24)	1,946 (20)	2,746 (3)	166,37 (191)
	O(8)-H(8a)...O(3)	0,824 (28)	1,894 (26)	2,711(3)	170,70 (237)
	O(9)-H(9a)...O(4)	0,821 (32)	1,871 (32)	2,691 (3)	177,55 (312)
	O(9)-H(9b)...O(2)	0,820 (32)	1,861 (13)	2,673 (3)	170,48 (118)
	O(10)-H(10a)...O(1)	0,818 (21)	1,875 (17)	2,687 (4)	171,64 (170)
	O(10)-H(10b)...O(4)	0,821 (30)	1,869 (28)	2,686 (5)	173,38 (268)

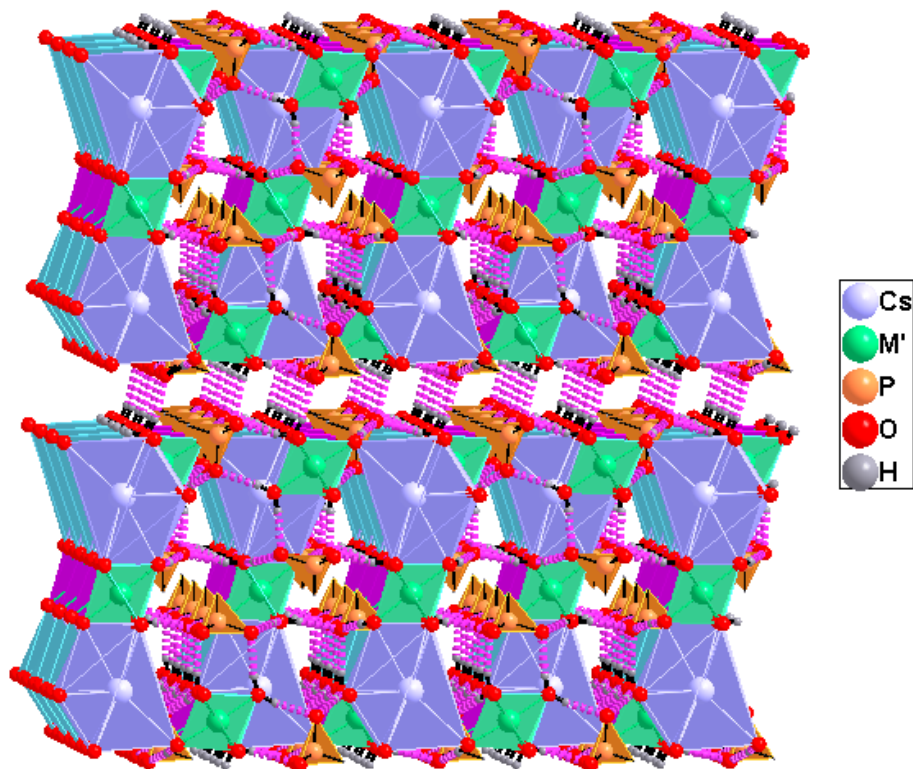


Figure 7 : Vue des interactions hydrogène O-H...O dans les phases $Cs_2[M'(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$ [$M' = Co$ et Ni] (ces interactions sont représentés par des pointillés).

IV. Valence de liaison

IV-1. Notion de valence de liaison

Lors de la vérification de structures cristallines, le concept de la valence de liaison est largement utilisé par de nombreux auteurs. Le succès de cette notion empirique tient en sa robustesse lors de son application, et ce, quelles que soient les distorsions plus ou moins importantes présentes dans les environnements atomiques. Les résultats des valences de liaisons pour chaque atome de la structure sont des paramètres très importants pour la validité de la cohésion de l'édifice cristallographique.

Le modèle des liaisons de valence, établi en 1929 par L. Pauling [38], est basé principalement sur une relation empirique, appelée seconde loi de Pauling qui stipule que pour que l'environnement local autour d'un atome central "i" soit plausible, il faut que la somme des valences de liaison s_{ij} entre cet atome et tous ses voisins "j" soit égale à la valence formelle S_i de l'atome central "i". Une erreur de l'ordre de $\pm 10\%$ est acceptable vis-à-vis du degré d'oxydation de l'ion considéré.

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 [39]. Inversement, connaissant les longueurs de liaison, la valence d'un atome donné peut être déterminée [40].

Diverses méthodes de calcul des valences de liaison sont proposées [40-42]. La méthode la plus utilisée actuellement est celle développée par Brown et Altermatt [43]. La variation de la valence d'une liaison est calculée selon la relation suivante :

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

où

$b = 0.37 \text{ \AA}$: une constante universelle.

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

R_{ij}^0 : Paramètre dépendant de la nature des atomes "i" et "j" (c'est la longueur de liaison correspondant à une unité de valence).

Les valeurs empiriques des paramètres R_{ij}^0 et b pour différentes liaisons ont été calculées par Brown et Altermatt [43, 44] à partir de structures cristallines répertoriées dans la littérature.

Les valeurs de R_{ij}^0 utilisées pour nos composés, sont extraites de la référence [45] et rassemblées dans le tableau suivant :

Liaison	R_{ij}^0
Co-O	1,692
Ni-O	1,654
Mg-O	1,693

Dans une structure donnée, la valence de chaque atome est, d'après Brown [43] :

$$S_i = \sum s_{ij}$$

La sommation est généralement restreinte aux plus proches voisins de l'atome "i".

IV-2. Distribution des sommes de valence de liaisons

Les sommes des valences de liaison ont été déterminées pour les phosphites étudiés, en considérant les liaisons M-O. Les valeurs obtenues sont rassemblées dans le Tableau 11. Elles sont en bon accord avec les états d'oxydation M^{2+} et confirment l'équilibre de charge attendu.

Tableau 11 : Bilan des liaisons de valence pour les phases $Rb_2[M(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$ ($M = Mg, Ni$), $K_2[Mg(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$ et $Cs_2[M'(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$ ($M' = Co, Ni$).

$Rb_2[Mg(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$								
Mg1-...	O5	O6	O7	O7 ^v	O8	O8 ^v		
d _{ij}	2,095	2,079	2,061	2,061	2,079	2,079	S _i	Σth
s _{ij}	0,337	0,352	0,369	0,369	0,352	0,352	2,131	2
Mg2-...	O9	O9 ^{iv}	O10	O10 ⁱⁱⁱ	O10 ^{iv}	O10 ^{vi}		
d _{ij}	2,044	2,044	2,077	2,077	2,077	2,077	S _i	Σth
s _{ij}	0,387	0,387	0,354	0,354	0,354	0,354	2,190	2
$Rb_2[Ni(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$								
Ni1-...	O1	O1 ^v	O2	O2 ^v	O3	O4		
d _{ij}	2,049	2,049	2,075	2,075	2,079	2,087	S _i	Σth
s _{ij}	0,344	0,334	0,320	0,320	0,317	0,314	1,949	2
Ni2-...	O5	O5 ⁱⁱⁱ	O5 ^{iv}	O5 ^v	O6	O6 ⁱⁱⁱ		
d _{ij}	2,070	2,070	2,070	2,070	2,041	2,041	S _i	Σth
s _{ij}	0,325	0,325	0,325	0,325	0,351	0,351	2,002	2
$K_2[Mg(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$								
Mg1-...	O5	O7	O7 ⁱ	O8	O8 ⁱ	O10		
d _{ij}	2,081	2,094	2,094	2,051	2,051	2,081	S _i	Σth
s _{ij}	0,350	0,338	0,338	0,380	0,380	0,350	2,136	2
Mg2-...	O6	O6 ^{iv}	O9	O9 ⁱⁱ	O9 ⁱⁱⁱ	O9 ^{iv}		
d _{ij}	2,04	2,04	2,077	2,077	2,077	2,077	S _i	Σth
s _{ij}	0,391	0,391	0,354	0,354	0,354	0,354	2,198	2
$Cs_2[Co(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$								
Co1-...	O5	O5 ⁱ	O5 ⁱⁱ	O5 ⁱⁱⁱ	O6	O6 ⁱⁱ		
d _{ij}	2,078	2,078	2,078	2,078	2,076	2,076	S _i	Σth
s _{ij}	0,352	0,352	0,352	0,352	0,354	0,354	2,116	2
Co2-...	O7	O7 ⁱ	O8	O9	O9 ⁱ	O10		
d _{ij}	2,104	2,104	2,081	2,072	2,072	2,106	S _i	Σth
s _{ij}	0,328	0,328	0,349	0,358	0,358	0,326	2,047	2
$Cs_2[Ni(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$								
Ni1-...	O5	O5 ⁱ	O5 ⁱⁱ	O5 ⁱⁱⁱ	O6	O6 ⁱⁱ		
d _{ij}	2,048	2,048	2,048	2,048	2,047	2,047	S _i	Σth
s _{ij}	0,344	0,334	0,344	0,344	0,345	0,345	2,066	2
Ni2-...	O7	O7 ⁱ	O8	O9	O9 ⁱ	O10		
d _{ij}	2,074	2,074	2,046	2,043	2,043	2,060	S _i	Σth
s _{ij}	0,321	0,321	0,346	0,349	0,349	0,333	2,019	2

V. Etude par spectroscopie vibrationnelle

L'objectif de ce paragraphe est d'essayer de caractériser les spectres de vibrations sur la base de la structure cristallographique et d'attribuer l'ensemble des fréquences observées aux différents modes de vibration attendus.

La spectroscopie infrarouge est une technique largement employée pour étudier les modes de vibrations d'assemblages atomiques ou moléculaires et notamment de réseaux cristallins. Afin d'interpréter les spectres d'absorption infrarouge des composés étudiés, nous avons, préalablement à l'étude expérimentale, mis en œuvre la théorie des groupes pour prévoir le nombre de modes de vibration et en particulier ceux actifs en infrarouge.

Lorsque la fréquence d'une onde électromagnétique infrarouge est égale à une fréquence propre de vibration de la molécule, cette dernière rentre en résonance et l'onde est absorbée. Le mode de vibration doit faire osciller un dipôle, pour permettre l'interaction entre un champ électrique (porté par la molécule) et un champ électromagnétique (porté par l'onde) : seules les vibrations qui font varier le moment dipolaire de la molécule absorbent les radiations infrarouges. La fréquence à laquelle est absorbé le rayonnement dépend de la nature des liaisons, de la masse des atomes concernés et de l'environnement proche du groupement considéré.

V-1. Dénombrement des modes de vibration dans les cristaux

La périodicité du cristal réduit l'étude des vibrations à l'échelle de la maille. La symétrie de cette dernière est à l'origine d'un classement des modes normaux lors de vibrations moléculaires. Le nombre de vibrations permises augmente avec l'abaissement de la symétrie. Comme l'activité infrarouge dépend étroitement du type de mouvements atomiques impliqués dans les vibrations, via une variation du moment dipolaire, le classement des modes normaux renseigne sur le nombre de modes actifs. La théorie des groupes est l'outil mathématique qui permet de passer de la symétrie du cristal au dénombrement des modes de vibration.

V-2. Analyse des modes principaux de cristaux contenant des molécules

V-2-1. Vibrations internes et externes

Si la maille contient des molécules neutres ou ioniques, on pourra leur préférer une méthode qui utilise au mieux les données que l'on possède sur les entités moléculaires introduites dans

la composition du cristal. Il est établi par l'expérience que les molécules conservent leur individualité à l'état solide, car on trouve dans les spectres d'absorption des bandes voisines de celles qui existent dans les spectres de la substance liquide, gazeuse ou dissoute. On les nomme bandes internes pour rappeler qu'elles sont dues aux déformations internes de la molécule. Elles ont des fréquences relativement élevées (200 à 4000 cm^{-1}), parce que les atomes sont fortement liés les uns aux autres. Les vibrations internes sont constituées par les déformations des molécules. Ces déformations laissent fixes le centre de masse et l'orientation des axes principaux d'inertie de chaque molécule.

Les spectres des cristaux contiennent des bandes supplémentaires, de fréquences en général sensiblement inférieures à celles des bandes internes (10 à 200 cm^{-1}). Elles sont dues aux déplacements mutuels des molécules ou des ions de la maille et nommées bandes externes. Ces bandes sont caractéristiques de la composition et de la symétrie du motif cristallin et elles disparaissent lorsque l'édifice cristallin est détruit. Les vibrations externes sont constituées par les mouvements de l'ensemble des molécules ou des ions rigides. Elles se décomposent en :

- Oscillation de translation des atomes et des ions monoatomiques ou oscillations de translation des centres de masse des molécules et des ions polyatomiques.
- Oscillation de rotation, appelées aussi pivotement ou librations des molécules ou ions polyatomiques.

La connaissance de la structure cristalline de la maille et de ses éléments de symétrie permet le dénombrement des oscillations de translation et de rotation correspondant à chaque type de symétrie.

V-2-2. Groupe moléculaire, groupe de site et groupe facteur

Groupe moléculaire :

Une molécule placée dans un cristal possède, si on fait abstraction du reste de la maille, des éléments de symétrie propres qui définissent un groupe ponctuel qui s'appelle le groupe moléculaire G.M.. Autrement dit, le G.M. est le groupe de symétrie auquel appartient l'entité moléculaire à l'état libre.

Groupe facteur :

On sait que l'ensemble des opérations de symétrie d'un cristal (rotation, réflexion, inversion, rotation-réflexion) en plus des translations conduit à définir 230 groupes d'espace G.E..

L'ensemble des translations forme un sous-groupe G.T. invariant du groupe d'espace. Les groupes G.T. ainsi formés définissent les 14 réseaux de Bravais.

Le groupe facteur est le groupe quotient $G.F. = G.E./G.T.$ dont les éléments sont les différents éléments de symétrie de la maille élémentaire. Il est isomorphe de l'un des 32 groupes ponctuels qui caractérisent les classes des cristaux, c'est-à-dire qu'à chaque élément du groupe facteur correspond un élément du groupe ponctuel, avec les mêmes lois de composition interne, donc la même table de multiplication.

Groupe de site :

Lorsqu'une molécule neutre ou ionique entre dans la constitution de la maille cristalline, sa symétrie est abaissée. On est ainsi amené à considérer la symétrie d'un point de vue local dans le cristal et à utiliser la notion de site. 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 [46]. Le groupe de site G.S. doit être un sous-groupe du groupe de la molécule G.M. et du groupe facteur G.F..

V-2-3. Définition des modes normaux de vibration

Dans une maille cristalline constituée de N atomes, trois coordonnées sont attribuées à chaque atome pour définir sa position, l'atome possède alors, trois degrés de liberté de mouvement indépendants dans les trois directions de l'espace, ce qui aboutit à 3N degrés de liberté nécessaire pour décrire le mouvement entier des atomes dans la maille. Parmi ces 3N degrés de liberté, 3 correspondent à des déplacements en phase et de même amplitude de tous les atomes de la maille selon les trois directions. Ainsi, les déplacements de chaque maille du cristal selon une direction cristallographique correspondent aux phonons acoustiques. Les 3N-3 autres degrés de liberté des atomes dans la maille correspondront aux phonons optiques. De ce fait, un cristal à N atomes par maille présente 3 branches acoustiques de fréquences nulles à l'origine et 3N-3 branches optiques.

Trois autres coordonnées, nécessaires pour spécifier l'orientation moléculaire autour du centre de gravité, représentent les degrés de liberté de rotation. A noter, qu'une molécule linéaire n'en

possède que deux, vu que la rotation autour de l'axe moléculaire ne produit pas de déplacements des noyaux.

En conclusion, une maille à N atomes possède $3N-6$ ($3N-5$ pour une molécule linéaire) degrés de liberté interne, désignés sous le terme « modes normaux de vibration de la molécule », responsables de tous les changements de la forme de la molécule sans déplacer ni tourner son centre de gravité.

Considérons maintenant un cas légèrement plus complexe d'un cristal moléculaire de Z molécules identiques par maille, chaque molécule étant composée de N atomes. $3NZ$ degrés de liberté sont donc attendus pour chaque maille dont 3 correspondent aux branches acoustiques. Il est judicieux à ce stade de faire la distinction en modes internes et vibrations de réseau. Les modes internes correspondent aux vibrations des molécules ($3N-6$ vibrations par molécule), les vibrations de réseau correspondent aux translations ($3Z-3$ degrés de liberté) et aux rotations ($3Z$ degrés de liberté) des molécules dans la maille. Au total, nous attendons donc $(3N-6)Z$ branches optiques correspondant aux vibrations internes, $6Z-3$ branches optiques aux vibrations de réseau et bien entendu 3 branches acoustiques.

Pour des raisons de symétrie, une molécule peut présenter deux (ou plusieurs) modes de vibration qui correspondent à une même énergie vibrationnelle. Il s'agit de vibration doublement ou triplement dégénérée. Le nombre de bandes observées sur le spectre peut donc être plus petit que le nombre de degrés de liberté interne.

Parmi les vibrations internes moléculaires, on distingue deux groupes :

- D'une part, les vibrations qui entraînent une variation de la longueur des liaisons, elles s'appellent modes d'élongation ou de valence ou encore « stretching ». Ces vibrations sont représentées par ν et se situent généralement dans la région du spectre allant de 4000 à 1000 cm^{-1} . Ces modes de vibration peuvent être symétriques (ν_s) ou asymétriques (ν_{as}) : dans le premier cas, ce sont des vibrations avec conservation de la symétrie moléculaire, dans le second cas, il y a une perte d'un ou plusieurs éléments de symétrie de la molécule ce qui exige plus d'énergie ($\nu_{as} > \nu_s$).
- D'autre part, les vibrations qui impliquent une modification de l'angle entre les liaisons sans changement des distances interatomiques, elles s'appellent vibration de déformation. Ces déformations peuvent avoir lieu dans le plan des deux liaisons

concernées ou hors du plan. Les vibrations de déformations sont d'intensité plus faible que celle d'élongation. Elles sont nombreuses et beaucoup plus sensibles à l'environnement car elles ont besoin pour se produire d'un volume plus important et risquent donc d'être entravées par la présence d'atomes voisins.

V-2-4. Dénombrement des vibrations à l'aide de la théorie des groupes de symétrie

Il existe deux méthodes de dénombrement des différents modes de vibration dans les solides cristallins.

V-2-4-1. Méthode d'analyse du groupe facteur

Elle a été présentée par Bhagavantam et Venkatarayudu [47], elle consiste à considérer une seule maille du cristal et à la traiter comme une molécule polyatomique isolée dont la symétrie est celle du groupe ponctuel. C'est une méthode générale qui permet de prédire le nombre de modes actifs en IR et en Raman sans préciser les modes internes et les modes externes.

V-2-4-2. Méthode d'analyse du groupe de site

Elle est aussi appelée méthode de corrélation. Elle a été préconisée par Halford [46] et Horning [48]. La méthode du groupe de site permet une détermination rapide de la symétrie des modes de vibration à l'aide de tables. Elle est plus détaillée et offre l'avantage de classer les modes internes et externes.

Dans un cristal, les molécules et les ions polyatomiques équivalents sont situés dans des sites de symétrie donnée. Halford a montré que la symétrie de site est utilisable pour le dénombrement des modes de vibration à condition que les autres groupements de la maille soient considérés comme fixes dans leur position d'équilibre.

La méthode du site semble être la plus simple et la plus efficace, elle est établie par l'expérience que les molécules conservent leur individualité à l'état solide. Il est donc possible de pouvoir décrire les vibrations des molécules dans la maille à partir de celle de la molécule isolée, c'est-à-dire de pouvoir établir la corrélation entre le groupe ponctuel de la molécule G.M. et le groupe facteur G.F.. Ceci peut être fait à travers le groupe de site G.S. qui est un sous-groupe au G.F. et au G.M..

L'établissement du diagramme de corrélation, entre les classes des représentations irréductibles des groupes G.M., G.S. et G.F., conduit au dénombrement des modes de vibration du cristal et à la détermination des classes de représentations irréductibles du groupe G.F. qui leur sont associées, en tenant compte du nombre d'entités moléculaires par maille. Auparavant, il est nécessaire de retenir, pour chaque groupe d'espace, les positions possibles des atomes ou des groupements d'atomes et les groupes de symétrie des sites correspondants [49].

La corrélation entre G.M. et G.S. traduit l'effet statique de la symétrie du site sur les propriétés des vibrations moléculaires, elle conduit aisément au dénombrement des modes de vibration internes et externes de la molécule dans son site, c'est à dire lorsqu'elle est soumise à des déformations dues au champ cristallin. L'effet de site provoque en général un abaissement de symétrie, donc un éclatement des modes dégénérés et une levée des interdictions formulées par les règles de sélection.

L'ensemble des vibrations de tous les ions ou molécules de même espèce se couplent dans la maille de façon symétrique ou antisymétrique par rapport à l'ensemble des éléments de symétrie, donc par rapport aux éléments du groupe facteur. L'effet de couplage implique une deuxième corrélation, mais entre G.S. et G.F.. Cette corrélation traduit l'effet dynamique du couplage vibrationnel entre les diverses molécules de la maille réduite, elle consiste à déterminer le nombre de représentations irréductibles du groupe de site dans le groupe facteur et conduit alors aux modes de vibrations des différentes molécules constituant la maille élémentaire.

Les tables de corrélation permettent de connaître comment se décomposent les différentes représentations irréductibles lors du passage d'un groupe à un sous-groupe et réciproquement [50-53]. C'est ainsi que les modes de vibrations d'un cristal sont classées dans les différentes représentations irréductibles du groupe ponctuel et que les vibrations actives en Infrarouge sont déterminées.

En général, les effets de site sont plus importants que les effets de couplage. Dans le premier cas, il est parfois possible d'observer une séparation des composantes de plusieurs dizaines de cm^{-1} , dans le second cas la séparation ne dépasse jamais quelques cm^{-1} .

Les cations et les anions monoatomiques sont considérés comme des ensembles rigides qui peuvent effectuer des mouvements de translation (la rotation est empêchée), les modes normaux associés à ces mouvements sont déterminés par la symétrie du site occupé par l'ion. Le nombre et le type des modes de translation sont prévus par la corrélation entre G.S. et G.F..

La méthode du site présente l'avantage de pouvoir classer directement les modes internes.

V-2-5. Règles de sélection

À partir du groupe de symétrie auquel appartient une molécule considérée, il est possible, en appliquant la théorie des groupes, d'obtenir toutes les vibrations possibles de la molécule. La connaissance des symétries des modes de vibration du cristal permet de déterminer certaines règles de sélection concernant ces modes. Les activités infrarouge des vibrations principales dans les cristaux peuvent être déduites par simple examen des tables de caractères du groupe ponctuel isomorphe du groupe facteur. Ces tables regroupent un ensemble d'informations capitales en spectroscopie, en particulier les règles de sélection et les propriétés géométriques.

Pour qu'un mode de vibration soit actif en infrarouge et donne naissance à une bande d'absorption observable, il faut qu'il induise une variation du moment dipolaire de la molécule. Autrement dit, il doit posséder la même symétrie qu'une composante du vecteur moment dipolaire électrique. Pour utiliser cette règle, nous devons savoir que les composantes du vecteur moment dipolaire ont les mêmes symétries que les fonctions x , y , z [50, 54], qui se trouvent sur la droite de la table des caractères. L'intensité de la bande sera d'autant plus importante que la modification du moment dipolaire sera grande. Si la modification est faible, la bande peut ne pas être observée. Notons aussi que la fréquence de la bande d'absorption peut coïncider avec la fréquence d'absorption d'une autre bande.

V-3. Etude par spectroscopie infrarouge des phosphites étudiés $\text{Rb}_2[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ni}$), $\text{K}_2[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$ et $\text{Cs}_2[\text{M}'(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$ ($\text{M}' = \text{Co}, \text{Ni}$)

Les techniques spectroscopiques IR ont été appliquées sur les composés préparés. Elles permettent d'apporter des renseignements sur les vibrations des liaisons des différents groupements constituant les matériaux étudiés.

La théorie des groupes a été mise en œuvre pour calculer le nombre de modes de vibration des différents groupements moléculaires présents en relation avec les données structurales à savoir les groupements HPO_3 et H_2O .

V-3-1. Dénombrement des modes de vibration des phosphites $\text{Rb}_2[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ni}$), $\text{K}_2[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$ et $\text{Cs}_2[\text{M}'(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$ ($\text{M}' = \text{Co}, \text{Ni}$)

Dans cette partie, nous nous proposons d'exposer brièvement les bases de la théorie des réseaux cristallins et d'en retirer les résultats nécessaires pour prévoir et interpréter les spectres de composés cristallins, Nous montrerons comment la théorie des groupes peut être utilisée pour un dénombrement des vibrations d'un réseau cristallin.

L'étude cristallographique a montré que les phosphites élaborés cristallisent dans le système monoclinique, avec $\text{C}2/m$ comme groupe d'espace. Le groupe ponctuel associé est $2/m$ dans la notation de Hermann-Mauguin ou C_{2h} dans la notation de Schoenflies (plus couramment utilisée dans les tables de caractères). Chaque maille contient deux unités formulaires donc 158 atomes ; ce qui aboutit, en excluant les trois modes acoustiques de vibrations, à 471 modes optiques de vibrations.

En se basant sur le fait que la structure des composés étudiés est constituée d'entités chimiques individualisées, nous avons jugé nécessaire d'effectuer le dénombrement par la méthode du groupe de sites des groupements H_2O et HPO_3^{2-} . Afin de ne pas avoir redondance de modes, nous considérons A et M comme des atomes isolés.

En appliquant la méthode de site et à l'aide de la théorie des groupes, nous essayons de dénombrer et d'attribuer les modes de vibration des différents groupements moléculaires présents en relation avec les données structurales.

Les différentes étapes de cette démarche, du dénombrement à l'enregistrement et à l'analyse des spectres vibrationnels, sont illustrées pour les composés étudiés.

Pour une molécule contenant N atomes, nous avons 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 [55] :

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

avec N_j : le nombre d'atomes inchangés par l'opération j ,
 α : angle de rotation pour l'opération de symétrie considérée ($\alpha=0$ pour l'identité et pour un plan σ , π pour un centre i , $2\pi/n$ pour un axe C_n ou S_n),
 $+$: opérations propres : E, C_n ,
 $-$: opérations impropres : S_n , I, σ ,
 $(2\cos\alpha \pm 1)$: représente la contribution des coordonnées d'un atome au caractère de la représentation réductible.

Dans une dernière étape, il suffit de réduire la représentation réductible Γ_{3N} en somme directe de représentations irréductibles du groupe de symétrie. Le nombre de répétition de chaque représentation irréductible dans la représentation réductible est calculé par cette relation :

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

- h étant l'ordre du groupe, c'est le nombre d'éléments de symétrie du groupe ($h = 6$ pour C_{3v} et 4 pour C_{2v}),
- g_j : nombre d'opération de symétrie de la $j^{\text{ème}}$ classe,
- $\chi_i(\Gamma_i)$: caractère correspondant à la représentation irréductible Γ_i de la $j^{\text{ème}}$ classe,
- χ_j : caractère de la représentation réductible dans chaque classe d'opération j .

Chaque structure des matériaux élaborés est composée de deux cations monovalents notés A^+ , trois cations divalents notés M^{2+} , quatre groupements HPO_3^{2-} et dix-huit molécules d'eau. Les alcalins A se trouve dans un site $4i$ de symétrie C_s , les atomes M se disposent dans des sites $2a$ et $4i$. Les centres de gravité des groupements HPO_3^{2-} sont placés dans les sites $4i$. Les molécules d'eau sont de deux types, elles occupent des sites de symétrie C_s et C_1 . Les groupes moléculaires et les groupes de sites des différentes entités constitutives des composés $A_2[M(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$ sont illustrés dans le Tableau 12.

Tableau 12 : Groupes moléculaires et groupes de site des entités de $A_2[M(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$.

Entité moléculaire	Groupe moléculaire (G.M.)	Groupe de site (G.S.)
HPO_3^{2-}	C_{3v}	C_s
H_2O	C_{2v}	C_s, C_1
A	—	C_s
M	—	C_{2h}, C_s

V-3-1-1. Différents modes de vibration du groupement HPO_3^{2-} dans le cristal

Les éléments de symétrie de l'anion HPO_3^{2-} lui octroient la symétrie ponctuelle C_{3v} [56, 57]. Étant constitué de 5 atomes, le groupement HPO_3^{2-} , à l'état libre, possède 9 modes de vibrations internes. Les six autres sont les mouvements de l'ensemble de l'ion (translations et rotations). On peut déduire la représentation irréductible des modes normaux de vibration ($\Gamma_{m.i}$) par élimination des contributions de la translation et de la rotation selon l'équation suivante :

$$\Gamma_{m.i} = \Gamma_{3N} - \Gamma_{rot} - \Gamma_{trans}$$

Γ_{3N} : représentation totale,

Γ_{rot} : représentation irréductible de rotation,

Γ_{trans} : représentation irréductible de translation.

Il est possible de retrouver la répartition des représentations irréductible par une simple inspection des tables de caractères ; En effet, les fonctions de base (x, y, z) et (R_x , R_y , R_z), apparaissant dans les tables des caractères, permettent de déduire la contribution de la translation et de la rotation de la molécule. Ainsi les coordonnées simples (x, y, z) indiquent que les modes de vibration sont actifs en infrarouge, les combinaisons doubles des coordonnées cartésiennes (z^2 , x^2-y^2 , xz ...) indiquent qu'ils sont actifs en spectrométrie Raman.

Le Tableau 13 présente la table des caractères relative aux groupes ponctuels C_{3v} ainsi que les caractères vibratoires associés à chaque opération de symétrie dans la représentation réductible Γ_{3N} du groupement HPO_3^{2-} .

Tableaux 13 : Table de caractères du groupe de symétrie C_{3v} et détermination des caractères de vibration de l'ion libre HPO_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)	$(x^2-y^2, xy), (xz, yz)$
N_j	5	2	3		
$(2\cos\alpha \pm 1)$	3	0	1		
$\chi(\Gamma_{3N})$	15	0	3		

Le nombre de chaque représentation irréductible dans la représentation réductible Γ_{3N} est :

$$\begin{aligned} n(A_1) &= \frac{1}{6}(15 \cdot 1 \cdot 1 + 0 \cdot 2 \cdot 1 + 3 \cdot 3 \cdot 1) = 4 \\ n(A_2) &= \frac{1}{6}(15 \cdot 1 \cdot 1 + 0 \cdot 2 \cdot 1 + 3 \cdot 3 \cdot (-1)) = 1 \\ n(E) &= \frac{1}{6}(15 \cdot 1 \cdot 2 + 0 \cdot 2 \cdot (-1) + 3 \cdot 3 \cdot 0) = 5 \end{aligned}$$

La représentation réductible $\Gamma_{3N}(\text{HPO}_3^{2-})$ s'écrit, d'après ces résultats, sous la forme :

$$\Gamma_{3N}(\text{HPO}_3^{2-}) = 4A_1 \oplus A_2 \oplus 5E$$

Il faut éliminer les représentations irréductibles associées aux mouvements de rotation et de translation, déduites directement de la table des caractères :

$$\begin{aligned} \Gamma_{\text{rot}}(\text{HPO}_3^{2-}) &= A_2 \oplus E \\ \Gamma_{\text{trans}}(\text{HPO}_3^{2-}) &= A_1 \oplus E \end{aligned}$$

Nous déduisons les représentations irréductibles associées aux mouvements de vibration internes :

$$\begin{aligned} \Gamma_{\text{m.i}}(\text{HPO}_3^{2-}) &= \Gamma_{3N} - \Gamma_{\text{Rot}} - \Gamma_{\text{Trans}} \\ \Gamma_{\text{m.i}}(\text{HPO}_3^{2-}) &= 3A_1 \oplus 3E \end{aligned}$$

La table des caractères permet de préciser que les deux modes A_1 et E sont actifs en infrarouge et en Raman.

V-3-1-2. Différents modes de vibration de la molécule H_2O

La molécule d'eau H_2O de symétrie ponctuelle C_{2v} , possède 3 degrés de liberté, c'est-à-dire 3 vibrations fondamentales possibles. La table des caractères concernant le groupe ponctuel C_{2v} et les caractères de vibration de la molécule libre H_2O sont affichés dans le Tableau 14.

Tableaux 14 : Caractères du groupe de symétrie C_{2v} et caractères de vibration de la molécule d'eau isolée.

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$		
A_1	1	1	1	1	Z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz
Nj	3	1	3	1		
$(2\cos\alpha \pm 1)$	3	-1	1	1		
$\chi(\Gamma_{3N})$	9	-1	3	1		

Dans la représentation réductible Γ_{3N} , nous calculons le nombre de chaque représentation irréductible :

$$n(A_1) = \frac{1}{4}(9 \cdot 1 \cdot 1 + (-1) \cdot 1 \cdot 1 + 3 \cdot 1 \cdot 1 + 1 \cdot 1 \cdot 1) = 3$$

$$n(A_2) = \frac{1}{4}(9 \cdot 1 \cdot 1 + (-1) \cdot 1 \cdot 1 + 3 \cdot 1 \cdot (-1) + 1 \cdot 1 \cdot (-1)) = 1$$

$$n(B_1) = \frac{1}{4}(9 \cdot 1 \cdot 1 + (-1) \cdot 1 \cdot (-1) + 3 \cdot 1 \cdot 1 + 1 \cdot 1 \cdot (-1)) = 3$$

$$n(B_2) = \frac{1}{4}(9 \cdot 1 \cdot 1 + (-1) \cdot 1 \cdot (-1) + 3 \cdot 1 \cdot (-1) + 1 \cdot 1 \cdot 1) = 2$$

La représentation réductible $\Gamma_{3N}(\text{H}_2\text{O})$ peut ainsi s'écrire :

$$\Gamma_{3N}(\text{H}_2\text{O}) = 3A_1 \oplus A_2 \oplus 3B_1 \oplus 2B_2$$

$\Gamma_{\text{vib}}(\text{H}_2\text{O})$ est obtenu en éliminant la contribution des rotations et des translations dans la représentation réductible totale Γ_{3N} :

$$\Gamma_{\text{rot}}(\text{H}_2\text{O}) = A_2 \oplus B_1 \oplus B_2$$

$$\Gamma_{\text{trans}}(\text{H}_2\text{O}) = A_1 \oplus B_1 \oplus B_2$$

Finalement, nous déduisons que :

$$\Gamma_{\text{m.i}}(\text{H}_2\text{O}) = 2A_1 \oplus B_1$$

A partir de la table des caractères, nous constatons que A_1 et B_1 sont actives à la fois en infrarouge et en Raman.

V-3-1-3. Différents modes de vibration de toutes les entités dans le cristal

Pour tenir compte de l'effet du cristal, nous devons corrélérer, dans un premier temps, G.M. aux G.S. des groupements HPO_3^{2-} et des molécules H_2O . Une deuxième corrélation est effectuée entre les groupes G.S. et ceux de G.F. de la maille C_{2h} . Nous devons, par la suite, retrancher les vibrations acoustiques.

Les diagrammes de corrélation conduisent au dénombrement des modes de vibration internes et externes, dans le cristal, des groupements HPO_3^{2-} et des molécules H_2O ainsi que les translations des cation A^+ et M^{2+} considéré comme étant rigides et isolés. Pour chaque cation, seulement trois translations x, y et z dans le site existent.

- Modes internes de vibration :

Les effets de site et de couplage des différentes entités du cristal nous conduisent à l'établissement des diagrammes de corrélation (Tableau 15). Ceux-ci mènent au dénombrement des modes normaux de vibration internes des groupements HPO_3^{2-} et des molécules H_2O dans les cristaux.

Tableau 15 : Diagramme de corrélation des modes internes de HPO_3^{2-} et de H_2O dans le cristal.

Groupement	G.M	G.S	G.F
HPO_3^{2-}	$\underline{\underline{\text{C}_{3v}}}$ 3A ₁ 3E	$\underline{\underline{\text{C}_s}}$ 6A' 3A''	$\underline{\underline{\text{C}_{2h}}}$ 6A _g 6B _u 3A _u 3B _g
H_2O	$\underline{\underline{\text{C}_{2v}}}$ 2A ₁ B ₁	$\text{C}_s(\underline{\underline{yz}})$ 2A' A''	$\underline{\underline{\text{C}_{2h}}}$ 2A _g 2B _u A _u B _g
H_2O	$\underline{\underline{\text{C}_{2v}}}$ 2A ₁ B ₁	$\underline{\underline{\text{C}_1}}$ 3A	$\underline{\underline{\text{C}_{2h}}}$ 3A _g 3B _u 3A _u 3B _g

La lecture du diagramme de corrélation permet de prévoir que les modes internes de vibration des groupements HPO_3^{2-} et des molécules d'eau se répartissent sur la base des représentations irréductibles du groupe facteur C_{2h} de la façon suivante :

$$\Gamma_{m.i}(\text{HPO}_3^{2-}) = 6A_g \oplus 3B_g \oplus 3A_u \oplus 6B_u$$

$$\Gamma_{m.i}(\text{H}_2\text{O}) = 5A_g \oplus 4B_g \oplus 4A_u \oplus 5B_u$$

L'étude de l'évolution des modes de vibration de chaque groupement ou molécule dans le cristal est réalisée moyennant une simple analyse des diagrammes de corrélation.

Pour le groupement isolé HPO_3^{2-} , le dénombrement conduit à trois vibrations d'espèce A_1 et trois autres d'espèce E . Ce dénombrement change par effet de site et effet de couplage. Par effet de site, les modes A_1 simples et symétriques se transforment en modes de vibration A' et les modes E , primitivement dégénérés en deux composantes, s'éclatent en deux modes simples A' et A'' , ce qui donne 6 vibrations A' et 3 vibrations A'' actifs à la fois en infrarouge et en Raman. Par effet de couplage, Les modes A' aboutissent à 12 modes internes $6A_g$ et $6B_u$. Les vibrations A'' se transforment en 6 modes internes $3A_u$ et $3B_g$. Théoriquement, le spectre IR du groupement HPO_3^{2-} , intégré dans le cristal, est caractérisé par 6 séries fondamentales de bandes, soit au total 9 vibrations actives en IR d'espèces A_u et B_u .

Perturbées par le champ cristallin, les molécules d'eau de la phase $A_2[M(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$ occupent 12 sites ayant deux symétries différentes C_s et C_1 . Nous avons tracé les diagrammes de corrélation pour les deux groupes de site.

Le dénombrement de la molécule H_2O libre nous donne comme représentation irréductible trois vibrations fondamentales : $2A_1 \oplus B_1$. L'effet de site ne perturbe pas ces modes de vibration. Les deux représentations unidimensionnelles totalement symétriques A_1 du G.M. engendrent 12 modes internes $4A_g \oplus 4B_u \oplus 2A_u \oplus 2B_u$ du G.F., les seuls modes $4B_u$ et $2A_u$ sont actifs en IR. La vibration B_1 conduit à 6 modes internes dont 3 sont actifs en IR : $2A_u \oplus B_u$. Théoriquement, le spectre IR des molécules d'eau doit présenter 9 bandes IR. Néanmoins, les effets de couplages engendrent des séparations très faibles qui sont d'habitude inobservables en utilisant des appareils de moyenne résolution [58], le spectre doit comporter donc 6 larges bandes qui sont les enveloppes des vibrations de couplage. En général, les deux bandes de vibration de valence symétrique et antisymétrique de l'eau ne sont pas séparables,

elles se présentent sous forme d'un seul massif large. Notons enfin que l'existence de liaison hydrogène dans la structure modifie les fréquences de vibration.

Dans chacun des phosphites étudiés $A_2[M(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$, il existe quatre séries de groupements HPO_3^{2-} de même symétrie C_s . Les molécules d'eau, quant à elles, séjournent dans 6 séries de site C_s et 6 séries de sites C_1 . Afin de faire le bilan des modes internes de vibration, il est nécessaire de multiplier les résultats obtenus pour HPO_3^{2-} par quatre et ceux obtenus pour H_2O par six. En regroupant les modes de vibration des différents groupements, nous trouvons :

$$\Gamma_{m.i}(\text{cristal}) = 54A_g \oplus 36B_g \oplus 36A_u \oplus 54B_u$$

La théorie des groupes prévoit que les modes de vibration de type A_g et B_g sont actifs en diffusion Raman et que les modes A_u et B_u sont actifs en absorption Infrarouge. Ce résultat prouve que le groupe d'espace $C2/m$ est centrosymétrique.

- Modes de vibration externes : Rotation

Les modes externes de rotation ne concernent que les vibrations des ions HPO_3^{2-} et des molécules d'eau. Les ions A^+ et M^{2+} , en tant que groupement monoatomique, ne possèdent pas de degré de liberté de rotation.

Le fruit de la corrélation entre G.M., G.S. et G.F. des modes de vibrations externes de rotation des groupements HPO_3^{2-} et des molécules H_2O , est représenté dans le Tableau 16. Les résultats obtenus permettent de dénombrer 132 modes externes de rotation des phases $A_2[M(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$ qui se répartissent comme suit :

$$\Gamma_{Rot}(\text{cristal}) = 28A_g \oplus 38B_g \oplus 38A_u \oplus 28B_u$$

Tableau 16 : Diagramme de corrélation mode externe (Rotation) des entités du cristal.

Groupement	G.M	G.S	G.F
HPO_3^{2-}	$\underline{\underline{C_{3v}}}$ A ₂ E	$\underline{\underline{C_s}}$ 2A'' A'	$\underline{\underline{C_{2h}}}$ 2A _u 2B _g A _g B _u
H ₂ O	$\underline{\underline{C_{2v}}}$ A ₂ B ₁ B ₂	$\underline{\underline{C_s(yz)}}$ 2A'' A'	$\underline{\underline{C_{2h}}}$ 2A _u 2B _g A _g B _u
H ₂ O	$\underline{\underline{C_{2v}}}$ A ₂ B ₁ B ₂	$\underline{\underline{C_1}}$ 3A	$\underline{\underline{C_{2h}}}$ 3A _u 3B _g 3A _g 3B _u

- Modes de vibration externes : Translation

Les modes externes de translation mettent en jeu à la fois les ions HPO_3^{2-} , les molécules H₂O, l'ion alcalin A⁺ et les ions divalents M²⁺.

Le diagramme de corrélation, dévoilé dans le Tableau 17, implique les modes de vibrations externes de translation et mène à 162 translations dont 159 modes externes de translation (modes optiques) et 3 modes acoustiques. Parmi ces trois modes acoustiques, un mode possède la symétrie A_u et correspond à une translation en bloc de la maille élémentaire suivant z. Les deux autres modes acoustiques, de symétrie B_u, correspondent à des translations en bloc suivant x et y.

Après élimination des trois modes acoustique : $\Gamma_{\text{acoustique}} = A_u \oplus 2B_u$, les modes externes de translation se répartissent entre les 4 représentations irréductibles du groupe facteur C_{2h} comme suit :

$$\Gamma_{\text{Tran}}(\text{cristal}) = 46A_g \oplus 36B_g \oplus 34A_u \oplus 46B_u$$

Tableau 17 : Diagramme de corrélation mode externe (Translation).

Groupement	G.M	G.S	G.F
HPO_3^{2-}	\underline{C}_{3v} A ₁ E	\underline{C}_s 2A' A''	\underline{C}_{2h} 2A _g 2B _u A _u B _g
H ₂ O	\underline{C}_{2v} A ₁ B ₁ B ₂	$\underline{C}_s(yz)$ 2A' A''	\underline{C}_{2h} 2A _g 2B _u A _u B _g
H ₂ O	\underline{C}_{2v} A ₁ B ₁ B ₂	\underline{C}_1 3A	\underline{C}_{2h} 3A _g 3B _u 3A _u 3B _g
A		\underline{C}_s 2A' A''	\underline{C}_{2h} 2A _g 2B _u A _u B _g
M(2)		\underline{C}_s 2A' A''	\underline{C}_{2h} 2A _g 2B _u A _u B _g
M(1)		\underline{C}_{2h} A _u 2B _u	\underline{C}_{2h} A _u 2B _u

En combinant les différents modes internes et externes, la représentation totale des modes de vibration (après retranchement des trois modes acoustiques ($A_u \oplus 2B_u$)), dans les phosphites étudiés $A_2[M(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$, est décomposée en somme directe des quatre représentations irréductibles du groupe ponctuel C_{2h} de la manière suivante :

$$\Gamma_{\text{vib}}(\text{cristal}) = 128A_g \oplus 110B_g \oplus 107A_u \oplus 126B_u$$

Le bilan mène à 474 modes de vibration, distribués en 471 modes optiques actifs et 3 modes acoustiques. Les modes optiques se classent en 291 modes externes (159 translations et 132 rotations) et 180 modes internes de vibration. Parmi ces modes internes, seulement 90 sont actifs en infrarouge.

Tous les résultats relatifs aux modes actifs et modes acoustiques dans le cristal $A_2[M(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$ sont récapitulés dans le Tableau 18.

Tableau 18 : Classement des modes de vibration dans le cristal $A_2[M(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$ par la méthode de site.

	Nombre total de modes actifs	Nombre de modes internes	Nombre de modes de translation	Nombre de modes de rotation	Nombre de modes acoustiques	Activité
A_g	128	54	46	28	0	Raman
B_g	110	36	36	38	0	Raman
A_u	107	36	33	38	1	IR
B_u	126	54	44	28	2	IR
Somme	471	180	$\frac{159}{291}$	132	3	

V-3-2. Interprétation des spectres d'absorption infrarouge des phases étudiées

La réponse d'une molécule soumise à un rayonnement infrarouge dépend de l'existence de modes de vibrations actifs en infrarouge, mais également des interactions qu'elle peut avoir avec des molécules voisines ainsi que de sa configuration. En ce qui concerne le rôle des interactions entre les molécules sur leur comportement vibrationnel, nous citons l'exemple des interactions hydrogène qui modifient l'allure du spectre IR de la molécule d'eau.

Les spectres infrarouge des phases étudiées $A_2[M(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$ sont regroupés dans les Figures 7 et 8. Le spectrophotomètre utilisé permet l'obtention des spectres pour une gamme de nombre d'onde s'étendant de 400 à 4000 cm^{-1} , raison pour laquelle nous n'avons pas pu faire une attribution des vibrations externes (rotation et translation) qui apparaissent à des longueurs d'onde inférieures à 400 cm^{-1} . Le nombre de fréquences attendues est largement supérieur au nombre de fréquences observées ; on peut alors penser que certaines fréquences ont des intensités trop faibles pour être observées ou bien que certaines fréquences sont dues à deux ou plusieurs modes de mouvement.

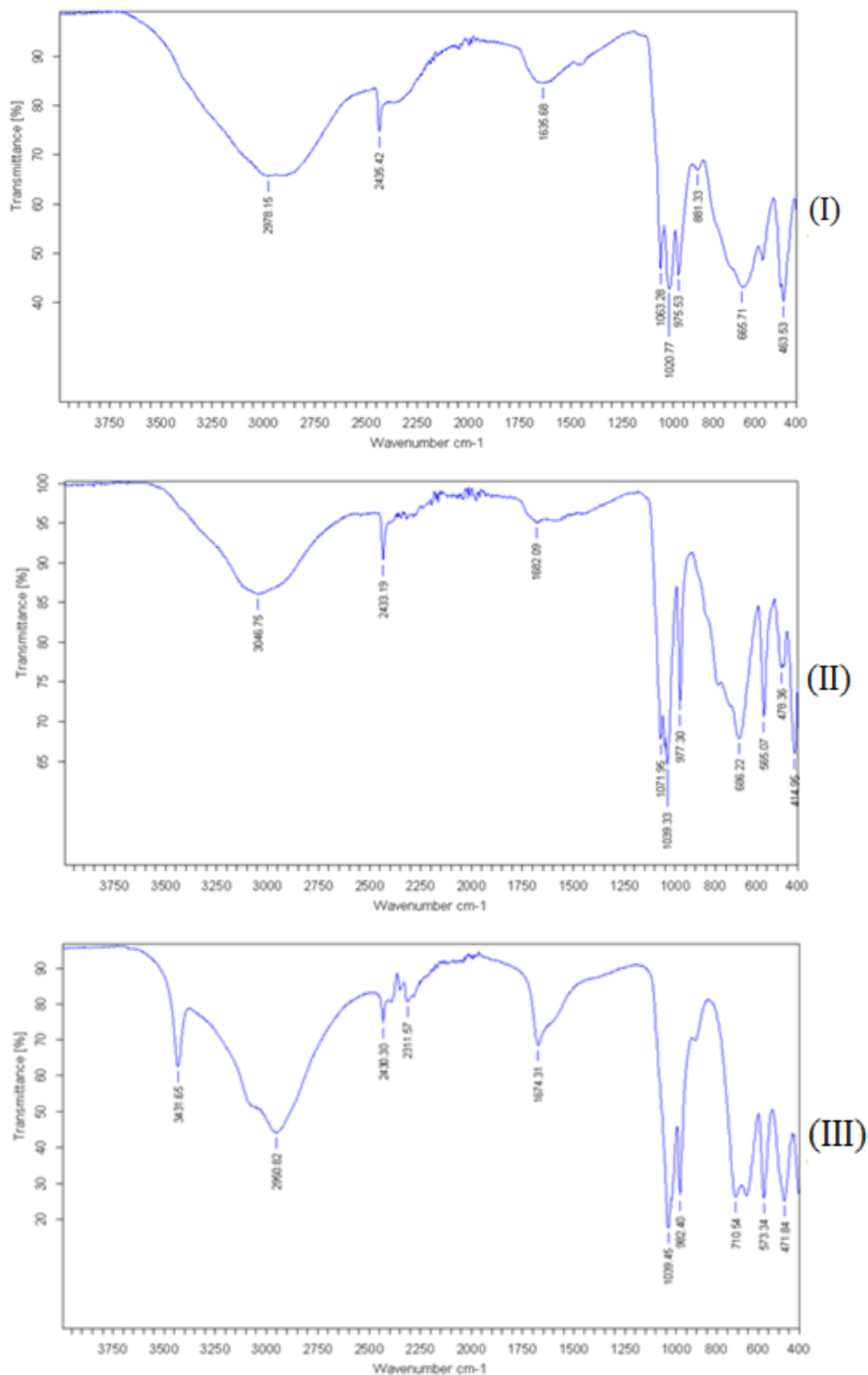


Figure 7 : Spectres Infrarouge des phosphites mixtes $Rb_2[M(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$ [M = Ni (I), Mg (II)] et $K_2[Mg(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$ (III).

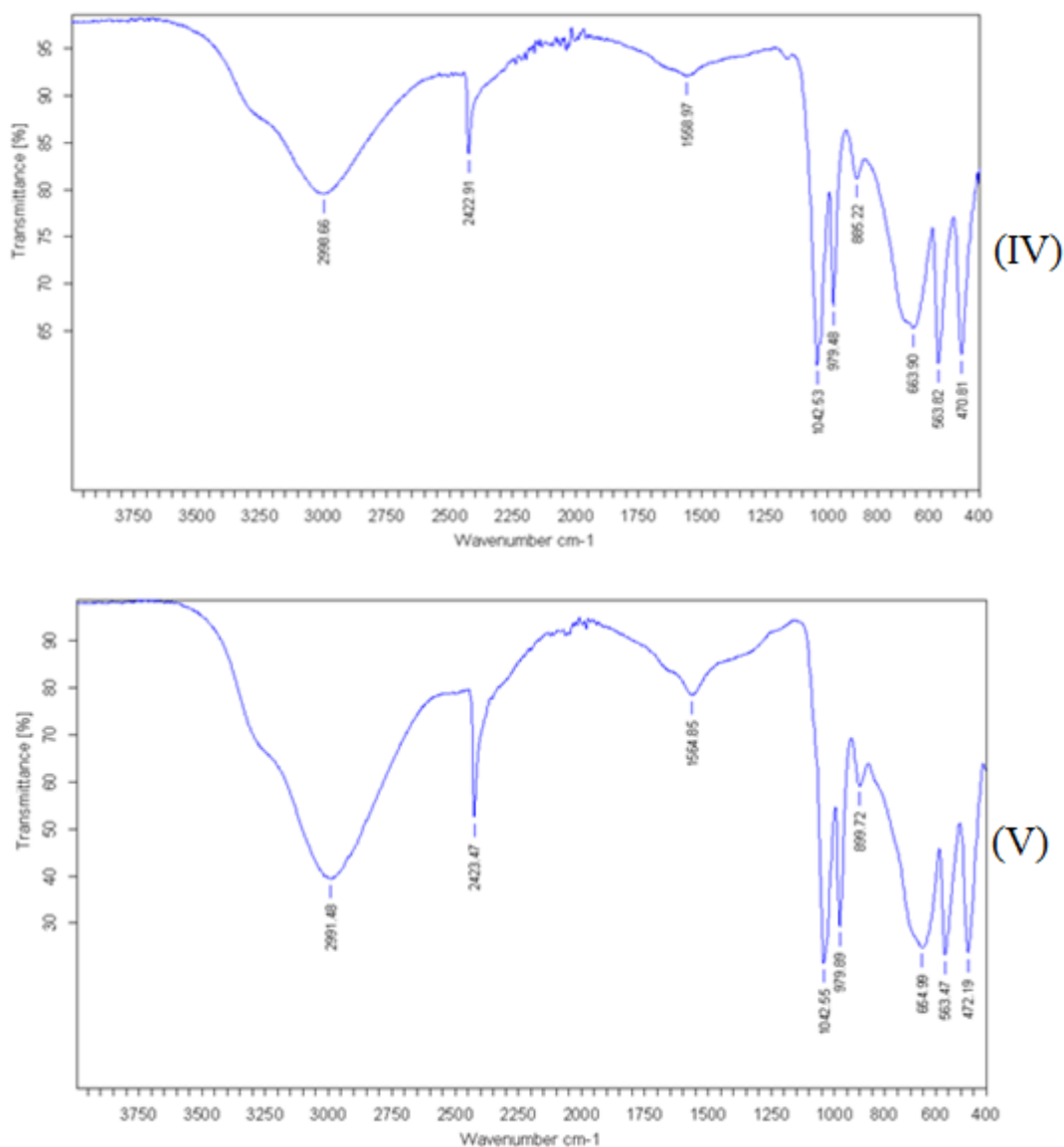


Figure 8 : Spectres Infrarouge des phosphites mixtes $Cs_2[M(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$
 [M = Co (I), Ni (II)].

L'interprétation des spectres obtenus, pour tous les phosphites préparés, et l'attribution des nombres d'onde observés sont réalisées en termes de vibrations caractéristiques des groupements HPO_3^{2-} et des molécules d'eau et ce en se basant sur les données bibliographiques et les résultats de l'analyse théoriques. Les attributions des bandes fondamentales sont reportées dans le Tableau 20.

Tableau 20 : Bandes et fréquences attribuées aux spectres d'absorption infrarouge des composés $A_2[M(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$.

Attribution	Fréquences des bandes des composés étudiés en cm^{-1}				
	$Cs_2[Co(H_2O)_6]_3 \cdot (HPO_3)_4$	$Cs_2[Ni(H_2O)_6]_3 \cdot (HPO_3)_4$	$Rb_2[Ni(H_2O)_6]_3 \cdot (HPO_3)_4$	$Rb_2[Mg(H_2O)_6]_3 \cdot (HPO_3)_4$	$K_2[Mg(H_2O)_6]_3 \cdot (HPO_3)_4$
$\nu(OH)$ eau	2998 3280	2991 3270	2978	3047	3432 2950 3080
$\nu(PH)$	2423	2423	2435	2433	2430
$\delta(OH)$eau	1559	1565	1636	1682	1674
$\nu_{as}(PO_3)$	1042	1042	1063 1021	1072 1039	1039
$\delta(PH)$	979 885	978 900	976 881	977 800	982 900
$\nu_s(PO_3)$	664	655	666	686	662
$\delta_s(PO_3)$	564	563	570	565	573
$\delta_{as}(PO_3)$	471	472	464	478	472

V-3-2-1. Modes internes des groupements HPO_3^{2-}

L'étude par spectroscopie vibrationnelle des phosphites a été effectuée par plusieurs auteurs [56, 59-61]. En 1957, Tsuboi *et al.* [56] ont étudié les spectres d'absorption infrarouge et de diffusion Raman des phosphites de potassium en solution aqueuse et des phosphites de barium à l'état solide. Bickley *et al.* [61] se sont intéressés aux phosphites et deutérophosphites de sodium à l'état solide et en solution aqueuse, la comparaison des spectres des ions phosphites et deutérophosphites leur permet de mettre facilement en évidence les vibrations P-H.

L'anion libre HPO_3^{2-} présente trois vibrations doublement dégénérées de type E et trois autres simplement dégénérées de type A_1 . Tous les six vibrations sont actives aussi bien en infrarouge qu'en Raman. Les trois modes monodimensionnels A_1 sont attribués aux mouvements de valence $\nu(PH)$, de valence symétrique $\nu_s(PO_3)$ et de déformation symétrique $\delta_s(PO_3)$. Les trois modes bidimensionnels E correspondent aux vibrations de déformation $\delta(PH)$ ainsi qu'aux vibrations asymétriques de valence et de déformation $\nu_{as}(PO_3)$ et $\delta_{as}(PO_3)$ [56, 61].

D'après l'analyse de la symétrie du site, 36 bandes devraient apparaître dans le spectre IR de l'ion HPO_3^{2-} du cristal étudié. Cependant, le nombre de bandes obtenues est inférieur à celui prédit par la corrélation car, les quatre groupements HPO_3^{2-} sont soumis à un champ cristallin de même symétrie, ils vont donc vibrer à la même fréquence du fait qu'ils sont perturbés de la même façon.

Les attributions des différentes bandes d'absorption infrarouge pour cet anion ont été réalisées en adoptant le classement des diverses vibrations données dans la littérature pour des phosphites inorganiques [56, 61] : $\nu(\text{P-H}) > \nu_{\text{as}}(\text{PO}_3) > \delta(\text{P-H}) > \nu_{\text{s}}(\text{PO}_3) > \delta_{\text{s}}(\text{PO}_3) > \delta_{\text{as}}(\text{PO}_3)$.

Dans les spectres Infrarouge des phases étudiées, nous observons une forte bande caractéristique qui apparaît dans la région de 2423 à 2435 cm^{-1} correspondant à la vibration de valence $\nu(\text{P-H})$. En plus de cette bande, $\text{K}_2[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$ présente des épaulements au alentours de 2312 cm^{-1} .

Pour tous les composés étudiés, deux bandes, dont l'une est fine et intense, apparaissent dans la gamme 800-982 cm^{-1} . Elles sont caractéristiques des modes de déformation $\delta(\text{P-H})$.

Une à deux bandes, dues aux vibrations d'élongation asymétrique $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_3)$, apparaissent dans la région 1021 à 1072 cm^{-1} . Pour les élongations symétriques $\nu_{\text{s}}(\text{PO}_3)$, elles se situent à des fréquences entre 662 à 686 cm^{-1} . Les bandes observées dans la gamme 464-573 cm^{-1} résultent de la vibration de déformation $\delta(\text{PO}_3)$.

V-3-2-2. Modes internes des molécules d'eau

Avant d'entamer l'interprétation et l'attribution des différentes bandes relatives aux molécules d'eau présentes dans les composés étudiés, il est apparu judicieux de présenter brièvement les connaissances acquises sur la molécule d'eau par spectroscopie vibrationnelle.

À l'état gazeux, la molécule d'eau appartient au groupe de symétrie C_{2v} et possède trois modes normaux de vibration interne non dégénérés $2A_1 + B_1$ [62] :

A_1 : vibration d'élongation symétrique de fréquence ν_1

A_1 : vibration de déformation angulaire de fréquence ν_2

B_1 : vibration d'élongation antisymétrique de fréquence ν_3

On trouvera aussi dans certains cas les notations ν_s et ν_{as} à la place de ν_1 et ν_3 . La vibration de déformation angulaire ν_2 peut être désignée par δ . Le spectre de l'eau sous forme vapeur est donc facilement interprété, car il correspond à un état où les interactions entre les molécules d'eau sont négligeables. Ce n'est pas le cas pour les molécules d'eau à l'état liquide et solide. Lorsque l'on passe de l'eau vapeur à l'eau liquide ou à la glace, les bandes apparaissent sous forme de massifs très larges. Pour les élongations, il est impossible de distinguer les modes de vibrations symétriques et antisymétriques d'où ils sont désignés sous le terme de vibrations de valence, et notées simplement ν . Les résultats présentés dans le Tableau 21, tiré des travaux de Eisenberg et Kauzmann [62] ainsi que de Benedict *et al.* [63], montrent bien des changements importants dans les positions des bandes : La bande $\delta(\text{H}_2\text{O})$ se déplace vers des positions plus hautes, tandis que $\nu(\text{H}_2\text{O})$ se déplace vers des fréquences plus basses.

Tableau 21 : Position des bandes de vibration des molécules d'eau en fonction de son état physique [61, 63].

Etat de l'eau	Modes de vibration		
	ν_s	ν_{as}	δ
Vapeur	3656,65	3755,79	1594,59
Liquide	3490		1645 1638-40
Glace	3220		1650

Les vibrations de valence O-H ont des fréquences très élevées qui se situent généralement aux alentours de 3700 cm^{-1} . Ces fréquences élevées sont observées lorsque le groupement O-H ne participe à aucune liaison hydrogène, dans ce cas, les vibrations sont caractérisées par des bandes fines et bien définies. Ceci n'est plus le cas lorsque ce groupement participe à des liaisons hydrogène.

La formation de liaisons hydrogène provoque une élongation de la liaison O-H due au transfert de charge, ce qui entraîne, sur les spectres infrarouges, un déplacement des vibrations $\nu(\text{H}_2\text{O})$ vers des nombres d'onde plus faibles. Ce glissement est accompagné d'une variation du profil de la bande spectroscopique ainsi que d'une augmentation importante de son intensité [64-66].

L'élargissement des bandes traduit une large distribution statistique des énergies de vibration des molécules d'eau. Ces modifications des spectres IR sont clairement visibles lorsque l'on passe de la vapeur à l'eau liquide, puis à la glace [67-69]. La corrélation des longueurs caractéristiques des liaisons hydrogène avec le déplacement de la fréquence d'élongation $\nu(\text{H}_2\text{O})$ a été examinée par plusieurs auteurs [70-74]. Plus la liaison hydrogène est forte, plus les effets sur les vibrations des molécules d'eau sont importants.

A partir de données expérimentales et pour un grand nombre de cristaux présentant des liaisons hydrogène de longueurs différentes, la correspondance entre le mode d'étirement de la molécule d'eau et la longueur de la liaison hydrogène a été retirée [73-77]. Les résultats obtenus permettent de suivre l'évolution de la fréquence de vibration O-H en fonction de la longueur de la liaison hydrogène. La Figure 9, extraite des travaux de Novak [75], représente la courbe traduisant la relation entre la fréquence de vibration et la longueur de liaison hydrogène.

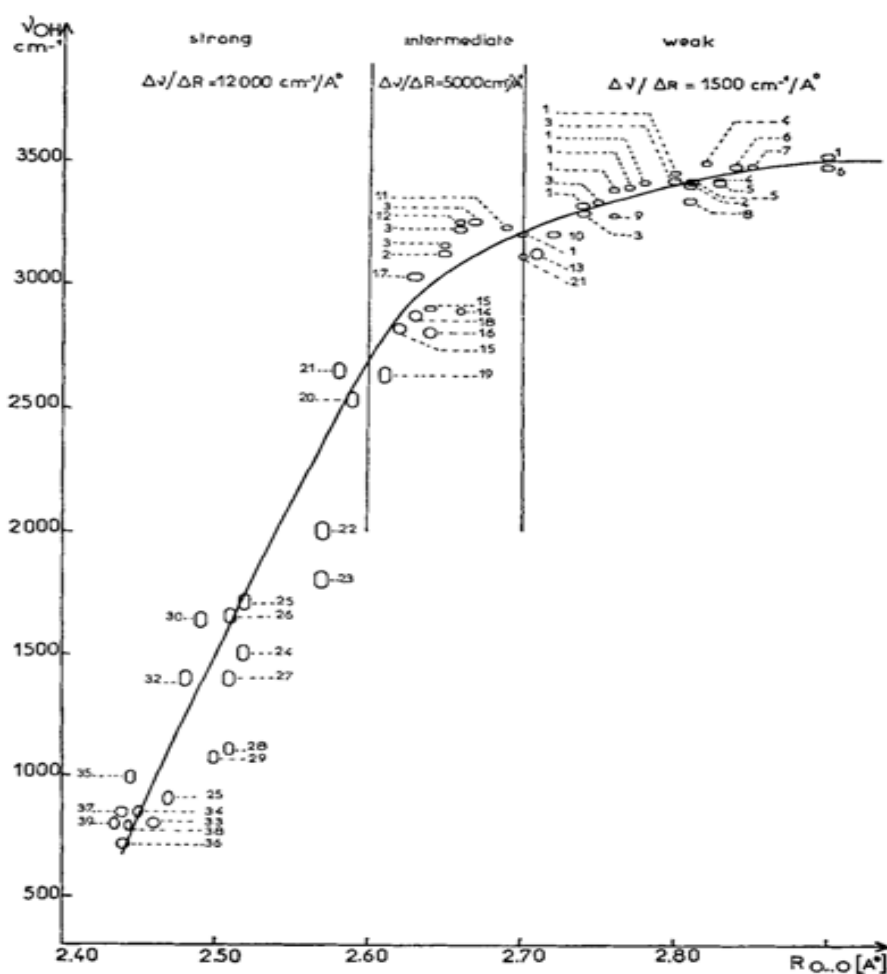


Figure 9 : Résultats expérimentaux représentant la variation de la fréquence de vibration de valence $\nu(\text{O-H})$ en fonction de la longueur de la liaison hydrogène [75].

Comme nous l'avons vu lors de la description structurale, la cohésion dans chaque cristal est assurée par des liaisons hydrogène inter et intramoléculaires impliquant les ions phosphites HPO_3^{2-} et les molécules d'eau H_2O .

La maille élémentaire du composé étudié contient 36 molécules d'eau qui se répartissent sur deux sites différents 8j et 4i. Les modes de valence ν_1 et ν_3 sont prévus d'afficher 18 bandes IR dans la région de haute fréquence, ν_2 doit présenter 9 bandes IR. Le nombre de bandes résolues est largement inférieur à celui prévu par la théorie, ce qui indique que de fortes interactions se produisent entre les oscillateurs OH identiques [78, 79] ou probablement certaines d'entre elles ne peuvent pas être détectées par les appareils en raison de leur trop faible intensité ou bien encore, elles ont des fréquences proches et sont masquées dans une seule bande de grande largeur.

Les bandes larges situées dans la région de hautes fréquences ($>2950 \text{ cm}^{-1}$) des spectres IR sont attribuées aux vibrations d'élongation des molécules d'eau $\nu(\text{O-H})$. Les deux composés $\text{Cs}_2[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$ et $\text{Cs}_2[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$ présentent des épaulements à 3280 et 3270 cm^{-1} respectivement. Les composés $\text{Rb}_2[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Mg}$) ne contiennent aucun épaulement. Le phosphite $\text{K}_2[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$ révèle une bande large à 2950 cm^{-1} , une bande fine à 3432 cm^{-1} et un épaulement à 3080 cm^{-1} . Les massifs des vibrations de déformation des molécules d'eau $\delta(\text{O-H})$ sont centrés sur des valeurs comprises entre 1560 et 1682 cm^{-1} . Nous remarquons que le nombre de bande de vibration de valence est affecté par la nature du métal alcalin A, alors que les modes de déformation ne sont pas sensibles à la nature de celui-ci.

VI. Etude du comportement thermique de $\text{Rb}_2[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Mg}$), $\text{K}_2[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$ et $\text{Cs}_2[\text{M}'(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$ ($\text{M}' = \text{Co}, \text{Ni}$)

Des études sur le comportement thermique de quelques sels de phosphites ont été réalisées pour déterminer leurs caractéristiques et leurs propriétés physiques. Au cours du traitement thermique, les phosphites subissent des pertes ou des gains de masse dues à des réactions chimiques telles que la déshydratation, la décomposition, la décarbonatation, l'oxydation ou autres. Le type de la transformation obtenue est lié à la nature du phosphite étudié et de l'atmosphère utilisé, qui peut être un milieu inerte, oxydant ou réducteur. En général, la décomposition de matériaux phosphites peut impliquer l'élimination de molécules de H_2 , PH_3

et/ou H₂O. Ceci explique les difficultés rencontrées des fois, pour établir un chemin de décomposition clair.

Pour étudier leur stabilité et leur comportement thermique, les composés Cs₂[M(H₂O)₆]₃(HPO₃)₄ (M = Co, Ni) et A₂[Mg(H₂O)₆]₃(HPO₃)₄ (A = Rb, K) ont été soumis à des analyses thermogravimétriques couplées à des analyses thermiques différentielles (ATG/ATD). Ce qui permet d'associer les variations de masse à des phénomènes endo ou exothermiques, en fonction de la température. Les mesures sont réalisées de la température ambiante jusqu'à 800 ou 1000°C, avec une vitesse de chauffe de 10°C/min, sous flux d'azote pour Cs₂[Co(H₂O)₆]₃(HPO₃)₄ et sous air pour les autres composés. L'allure générale des thermogrammes est similaire pour les différents cristaux, ils possèdent le même comportement thermique et ils sont représentés sur la Figure 10.

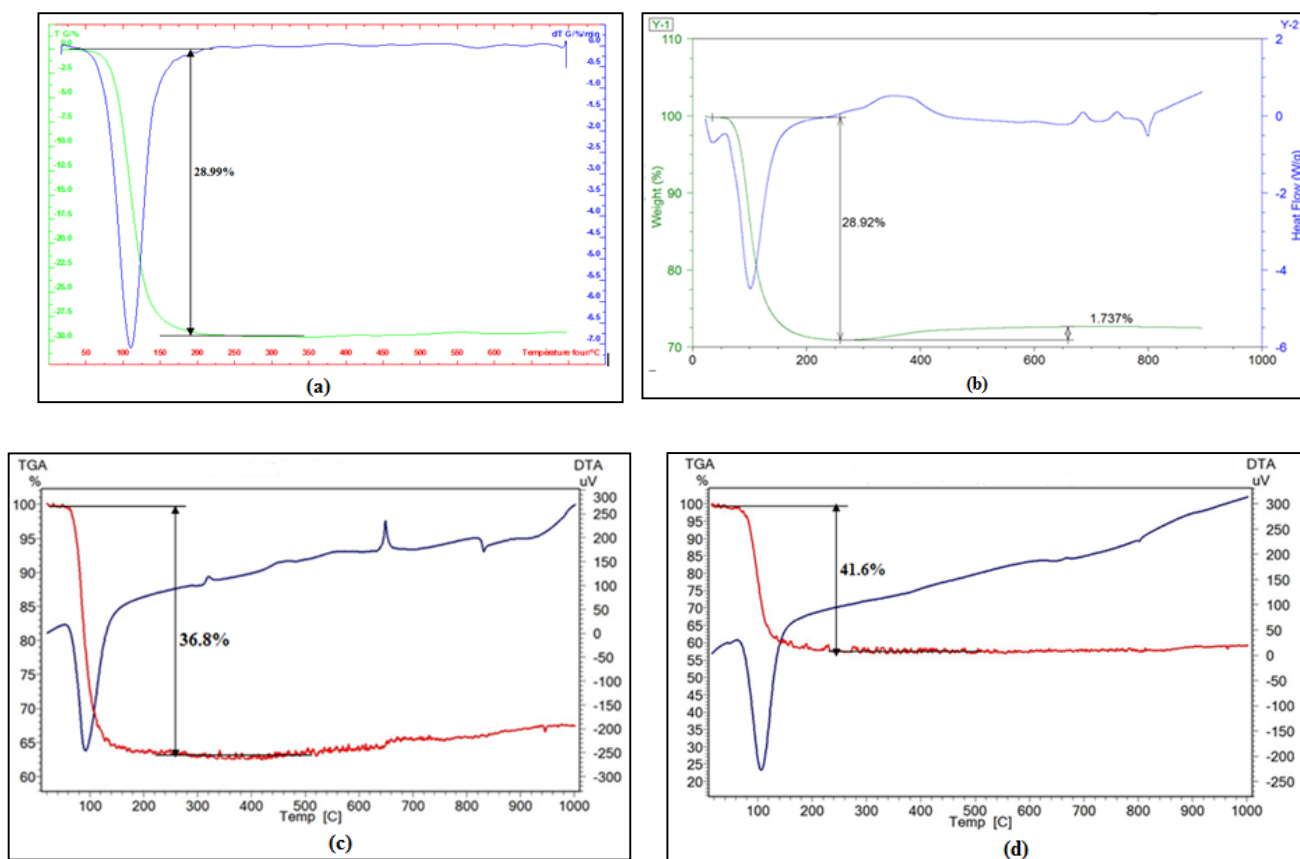


Figure 10 : Thermogrammes des phases Cs₂[M(H₂O)₆]₃(HPO₃)₄ (M = Co (a), Ni (b)) et A₂[Mg(H₂O)₆]₃(HPO₃)₄ (A = Rb (c), K (d)).

Pour chacun des composés traités, la déshydratation se réalise en une seule étape. La perte de masse observée, attribuée au départ des 18 molécules d'eau, est en bon accord avec les valeurs théoriques. Les courbes ATD ou la dérivée de la perte de masse coïncident exactement avec les pertes de masse observées et présentent des réactions endothermiques. Les pertes de masse observées et calculées correspondantes au départ des molécules d'eau, le domaine de températures lié aux pertes de masses ainsi que la température du pic endothermique sont rassemblés dans le Tableau 22. La température du départ de l'eau est peu affectée par la nature du métal alcalin et du métal divalent.

Après déshydratation complète des composés $\text{Cs}_2[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$ et $\text{K}_2[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$, une température maximale de traitement a été atteinte sans perte de masse. Tandis que pour les phosphites $\text{Cs}_2[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$ et $\text{Rb}_2[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$, un faible gain de masse a été signalé, il est peut être attribué à l'oxydation des phosphites en phosphate. Cette oxydation est similaire à d'autres matériaux à base de phosphite mentionnés dans la littérature [1, 7, 15, 80].

Tableau 22 : Pertes de masse observées et calculées et températures correspondantes des composés $\text{Cs}_2[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$) et $\text{A}_2[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$ ($\text{A} = \text{Rb}, \text{K}$).

Phosphites	Domaine de température	Pic endothermique	Perte de masse observée	Perte de masse calculée
$\text{Cs}_2[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$	55 - 226°C	112°C	28,99%	29,83%
$\text{Cs}_2[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$	50 - 200°C	105°C	28,92%	29,85%
$\text{Rb}_2[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$	50 - 250°C	98°C	36,8%	36,51%
$\text{K}_2[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$	60 - 240°C	109°C	41,6%	40,77%

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté la synthèse et la caractérisation de cinq phosphites mixtes inorganiques hydratés. Tous ces nouveaux matériaux ont été élaborés par voie humide à température ambiante. L'étude structurale par diffraction des rayons X montre qu'ils cristallisent dans la même classe de symétrie C2/m du système monoclinique.

Les trois phases $\text{Rb}_2[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$ (M=Ni, Mg) et $\text{K}_2[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$ sont isostructurales. Leur structure est décrite par l'existence des polyèdres AO_6 , MO_6 et HPO_3 mettant des sommets en commun. La cohésion de l'édifice structural est assurée par des liaisons hydrogène. Il en résulte un réseau tridimensionnel avec la formation de cycles à 8 chaînons le long de l'axe c. Deux groupements phosphites sont localisés dans chaque cycle.

Les deux composés $\text{Cs}_2[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$ (M =Co, Ni) sont à leur tour isostructuraux. Leur structure est formée par des couches isolées perpendiculaires à l'axe cristallographique c, construites par les octaèdres $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6$ et les polyèdres $\text{Cs}(\text{H}_2\text{O})_8$ mettant en commun des atomes d'oxygène. La jonction entre les couches voisines est assurée via des liaisons hydrogène entre les atomes d'hydrogène des molécules d'eau des polyèdres $\text{Cs}(\text{H}_2\text{O})_8$ et $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6$ et les atomes d'oxygène des ions phosphites HPO_3^{2-} , il en résulte un réseau tridimensionnel.

Un dénombrement des différents modes de vibration a été entrepris pour nos composés suivi par une analyse vibrationnelle par spectroscopies infrarouge. Les spectres obtenus font apparaître les bandes caractéristiques des vibrations des groupements HPO_3^{2-} et des molécules d'eau.

L'étude du comportement thermique de nos phases a été réalisée au moyen des analyses thermogravimétrique et différentielle ATG/ATD. La déshydratation s'effectue en une seule étape et les pertes de masse observées concordent avec le départ des molécules d'eau.

Références bibliographiques

1. Chen W., Li N., Xiang S., *Journal of Solid State Chemistry*, 177 (2004) 3229-3234.
2. Fan Y., Song T., Li G., Shi Z., Yu G., Xu J., Feng S., *Inorganic Chemistry Communications*, 8 (2005) 661-664.
3. Wang S., Luo D., Luo X., Chen Y., Lin Z., *Solid State Sciences*, 13 (2011) 904-907.
4. Song D., Su D., Fu Z., Liao S., *Inorganic Chemistry Communications*, 14 (2011) 150-154.
5. Luo D., Luo X., Kang M., Lin Z., *Solid State Sciences*, 14 (2012) 650-654.
6. Ouarsal R., Essehli R., Lachkar M., Zenkouar M., Dusek M., Fejfarova K., El Bali B., *Acta Crystallographica*, E60 (2004) i66-i68.
7. Chung U. C., Mesa J. L., Pizarro J. L., De Meatza I., Bengoechea M., Rodriguez Fernandez J., Arriortua M. I., Rojo T., *Chemistry of Materials*, 23 (2011) 4317-4330.
8. Larrea E. S., Mesa J. L., Legarra E., Aguayo A. T., Arriortua M. I., *Acta Crystallographica*, E72 (2016) 63-65.
9. Wang X. J., Zhang J. H., Song J. L., Kong F., Mao J. G., *Crystal Engineering Communication*, 15 (2013) 2519-2526.
10. Clark R.C., Reid J.S., *Acta Crystallographica*, A51 (1995) 887-897.
11. Burla M. C., Camalli M., Carrozzini B., Cascarano G. L., Giacovazzo C., Polidori G., Spagna R., SIR2002: the program. *Journal of Applied Crystallography*, 36 (2003) 1103-1103.
12. Palatinus L., Steurer W., Chapuis G., *Journal of Applied Crystallography*, 40(3) (2007) 456-462.
13. Petricek V., Dusek M., Palatinus L., The crystallographic computing system Institute of Physics Academy of sciences of the Czech Republic, Praha, (2006).
14. Brandenburg K., Putz H., DIAMOND Version 3. Crystal Impact GbR, Postfach 1251, D-53002 Bonn, Germany, (2005).
15. Hamchaoui F., Alonzo V., Venegas-Yazigi D., Rebbah H., Le Fur E., *Journal of Solid State Chemistry*, 198 (2013) 295-302.
16. Kosterina E.V., Troyanov S.I., Aslanov L.A., Kemnitz E., *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 27 (2001) 527-536.
17. Hamchaoui F., Alonzo V., Roisnel T., Rebbah H., Le Fur E., *Acta Crystallographica*, C65 (2009) i33-i35.
18. Ortiz-Avila C. Y., Squattrito P. J., Shieh M., Clearfield A., *Inorganic Chemistry*, 28 (1989) 2608-2615.

19. Corbridge D. E. C., *Acta Crystallographica*, 9 (1956) 991-994.
20. Ouarsal R., Alaoui T. A., Lachkar M., Dusek M., Fejfarova K., El Bali B., *Acta Crystallographica*, E59 (2003) i33-i35.
21. Messouri I., El Bali B., Capitelli F., Piniella J. F., Lachkar M., Slimani Z., *Acta Crystallographica*, E61 (2005) i129-i131.
22. Ouarsal R., El Bali B., Lachkar M., Dusek M., Fejfarova K., *Acta Crystallographica*, E61 (2005) i171-i173.
23. Maalej W., Vilminot S., Elaoud Z., Mhiri T., Kurmoo M., *Journal of Solid State Chemistry*, 183 (2010) 2650-2655.
24. Marcos M. D., Amoros P., Sapina F., Beltran-Porter A., Martinez-Manez R., Atfield J. P., *Inorganic Chemistry*, 32 (1993) 5044-5052.
25. Marcos M. D., Amoros P., Beltran-Porter A., Martinez-Manez R., Atfield J. P., *Chemistry of Materials*, 5 (1993) 121-128.
26. Ouarsal R., Thesis report, Sidi Mohamed Ben Abdellah University, Fez, (2006).
27. Shannon, R. D. *Acta crystallographica*, A32 (1976) 751-767.
28. Orive J., Mesa J. L., Legarra E., Plazaola F., Arriortua M. I., Rojo T., *Journal of Solid State Chemistry*, 182 (2009) 2191-2201.
29. Ouarsal R., Tahiri A. A., El Bali B., Lachkar M., Harrison W. T., *Acta Crystallographica*, E58 (2002) i23-i25.
30. Ouarsal R., Lachkar M., Dusek M., Barrachina A.E., Bautista C.C.J., El Bali B., *Polyhedron*, 106 (2016) 132-137.
31. Berrocal T., Mesa J. L., Larrea E. S., Arrieta J. M., *Acta Crystallographica*, E70 (2014) 309-311.
32. Kosterina E. V., Troyanov S. I., Aslanov L. A., Kemnitz E., *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 27(2001) 527-536.
33. Ouarsal R., El Bali B., Lachkar M., Dusek M., Fejfarova K., *Acta Crystallographica*, E61 (2005) i168-i170.
34. Kratochvil B., Podlahova J., Habibpur S., Petricek V., Maly K., *Acta Crystallographica*, B38 (1982) 2436-2438.
35. Hamchaoui F., Rebbah H., Le Fur E., *Acta Crystallographica*, E69 (2013) i21-i22.
36. Chung U. C., Mesa J. L., Pizarro J. L., Jubera V., Lezama L., Arriortua M. I., Rojo T., *Journal of Solid State Chemistry*, 178 (2005) 2913-2921.
37. Atfield M. P., Morris R. E., Cheetham A. K., *Acta Crystallographica*, C50 (1994) 981-984.

38. Pauling L., *Journal of the American Chemical Society*, 51 (1929) 1010-1026.
39. Brown I. D., Structure and bonding in crystals, Edited by O'Keeffe M., Navrotsky A., Academic Press, New-York, 2 (1981) 1-375.
40. Donnay G., Allmann R., *American Mineralogist*, 55 (1970) 1003-1015.
41. Shannon R. D., *Acta Crystallographica*, A32 (1976) 751-767.
42. Zachariasen W.H., *Journal of the Less Common Metals*, 62 (1978) 1-7.
43. Brown I. D., Altermatt D., *Acta Crystallographica*, B41 (1985) 244-247.
44. Altermatt D., Brown I. D., *Acta Crystallographica*, B41 (1985) 240-244.
45. Brese N. E., O'Keeffe M., *Acta Crystallographica*, B47 (1991) 192-197.
46. Halford R. S., *Journal of Chemical Physics*, 14 (1946) 8-15.
47. Bhagavantam S., Venkataryudu T., *Proceedings Mathematical Sciences*, 9 (1939) 224-258.
48. Hornig D. F., *Journal of Chemical Physics*, 16 (1948) 1063-1076.
49. Henry N. F. M., Lonsdale K., International Tables for X-Ray crystallography, published for The International Union of Crystallography by the Kynoch Press, Birmingham, 1952.
50. Poulet H., Mathieu J. P., Spectres de vibration et symétrie des cristaux, Gordon and Breach, Paris, (1970).
51. Born M., Huang K., Dynamical theory of crystal lattices, Oxford at the Clarendon press, (1956).
52. Larroque D., Thesis report, Bordeaux I, (1976).
53. Wilson E. B., Decius J. C., Cross P. C., Molecular vibrations: the theory of infrared and Raman vibrational spectra, McGraw-Hill, 1955.
54. Turrell G., Infrared and Raman spectra of crystals, Academic press, London, (1972).
55. Papousek D., Aliev M., Molecular vibrational-rotational spectra, Elsevier, New York, (1982).
56. Tsuboi M., *Journal of the American Chemical Society*, 79 (1957) 1351-1354.
57. Ziomek J. S., Ferraro J. R., Peppard D. F., *Journal of Molecular Spectroscopy*, 8 (1962) 212-221.
58. Delobel R., Thesis report, University of Lille, (1970).
59. Mathieu J.P., Jacques J., Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, 215 (1942) 346-347.
60. Ahlijah G. E. B. Y., Mooney E. F., *Spectrochimica Acta*, 22 (1966) 547-553.
61. Bickley R. I., Edwards H. G. M., Knowles A., Tait J. K. F., Gustar R. E., Mihara D., Rose S. J., *Spectrochimica Acta*, A 50 (1994) 1277-1285.

62. Eisenberg D., Kauzmann W., The structure and properties of water, Oxford University Press, London, (1969).
63. Benedict W. S., Gailar N., Plyler E. K., *The Journal of Chemical Physics*, 24(6) (1956) 1139-1165.
64. Sheppard N., Hydrogen Bonding, (1959) 85-105.
65. Verrall R. E., Infrared Spectroscopy of Aqueous Electrolyte Solutions, Franks F. (ed.), Aqueous Solutions of Simple Electrolytes, Plenum Press, (1973) 211-264.
66. Rossman G.R., Vibrational spectroscopy of hydrous components, Hawthorne F.C.(ed), Reviews in mineralogy, Mineralogical Society of America, (1988) 193-206.
67. Saumagne P., *the Journal of Chemical Physics*, 53 (1970) 3768-3768.
68. Bellamy L. J., Pace R. J., *Spectrochimica Acta*, 28A (1972) 1869-1876.
69. Colthup N., Daly L., Wiberley S., Introduction to infrared and Raman spectroscopy, Third Edition, Academic Press, (1990).
70. Rundle R. E., Parasol M., *Journal of Chemical Physics*, 20 (1952) 1487-1488.
71. Lord R. C., Merrifield R. E., *Journal of Chemical Physics*, 21 (1953) 166-167.
72. Lippincott E. R., Schroeder R., *Journal of Chemical Physics*, 23 (1955) 1099-1106.
73. Nakamoto K., Margoshes M., Rundle R. E., *Journal of the American Chemical Society*, 77 (1955) 6480-6486.
74. Pimentel G. C., Sederholm C. H., *Journal of Chemical Physics*, 24 (1956) 639-641.
75. Novak A., *Structure and bonding*, 18 (1974) 177-216.
76. Libowitzky E., *Monatshefte für Chemie*, 130 (1999) 1047-1059.
77. Mikenda W., *Journal of Molecular Structure*, 147 (1986) 1-15.
78. Karadjova V., Kovacheva D., Stoilova D., *Vibrational Spectroscopy*, 75 (2014) 51-58.
79. Wildner M., Marinova D., Stoilova D., *Journal of Molecular Structure*, 1106 (2016) 440-451.
80. H. Yaghoobnejad A. H., Choudhury A., *Inorganic chemistry*. 54 (2015) 6566-6572.

Chapitre IV
Synthèse, étude structurale, spectroscopique et
thermique d'un composé hybride organique-
inorganique à base de phosphite
 $[C_6H_5NH_3][ZnCl(HPO_3)]$

I. Introduction

L'une des thématiques de recherche les plus importantes qui ont attiré l'attention des scientifiques et industriels est celle des matériaux hybrides. Ces matériaux résultent habituellement de l'assemblage de deux entités de nature différente : organique et inorganique. Les matériaux hybrides font l'objet d'un intérêt sans cesse croissant [1-5] permettant d'allier à la fois certaines propriétés d'une molécule organique et certaines propriétés d'un matériau inorganique. Cette symbiose entre deux mondes de chimie trop longtemps considérés comme antagonistes peut aussi conférer des propriétés intéressantes complètement nouvelles, et ouvre un vaste champ d'investigations pour le chimiste.

Les applications de ces matériaux couvrent des champs très variés à cause de leurs propriétés électriques [6, 7], magnétiques [8, 9], ioniques [10-12] ou bien encore l'électroluminescence [13] ou l'optique non linéaire [14, 15]. En biologie, les composés hybrides jouent un rôle important dans le métabolisme cellulaire. Ils peuvent contribuer dans le transfert d'énergie vu leurs richesses en interactions intermoléculaires via des ponts hydrogène.

Deux types de matériaux hybrides sont envisageables selon le mode d'arrangement entre les parties organiques et inorganiques [16, 17] :

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

Dans cet axe de recherche, un nouveau composé hybride à base de phosphite de formule $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3][\text{ZnCl}(\text{HPO}_3)]$ a été isolé et étudié. Il présente une grande richesse en terme de liaisons hydrogène inter et intramoléculaires.

Une recherche bibliographique approfondie sur les phosphites de zinc hybride a mis en évidence la conception et la caractérisation de plusieurs composés [18-31].

II. Elaboration de $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3][\text{ZnCl}(\text{HPO}_3)]$

II-1. Synthèse

Le composé hybride $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3][\text{ZnCl}(\text{HPO}_3)]$ a été synthétisé par voie douce en adoptant les étapes suivantes : à une solution 1M de H_3PO_3 sont ajoutés 54 mmol (5,059 g) de l'aniline $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ et 10 mmol (1,363 g) de chlorure de zinc (ZnCl_2). Le mélange est maintenu sous agitation pendant 8 heures. La solution finale obtenue est conservée durant deux semaines. Des monocristaux hexagonaux et incolores apparaissent. Ces derniers sont récupérés et lavés avec une solution eau/éthanol (20/80).

II-2. Protonation du cation organique

L'aniline, connue également sous les noms de phénylamine, aminobenzène ou benzèneamine, est une amine primaire aromatique de formule chimique $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$. L'utilisation de l'acide phosphoreux H_3PO_3 laisse prévoir une libération de protons, ce qui conduit par conséquent, à une protonation de la matrice organique sur le groupement amine $-\text{NH}_2$ donnant naissance à l'ion anilinium $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$.

III. Etude cristallographique du composé $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3][\text{ZnCl}(\text{HPO}_3)]$

III-1. Détermination structurale

Les données de diffraction des rayons X d'un cristal sélectionné ont été enregistrées à température ambiante à l'aide d'un diffractomètre Nonius Kappa CCD en utilisant la radiation $\text{K}\alpha$ du molybdène, isolé par un monochromateur à lame de graphite ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). Les intensités mesurées ont été préalablement corrigées des effets de Lorentz-polarisation ainsi que des effets d'absorption [32].

La structure a été résolue en utilisant les méthodes directes à l'aide du programme SIR 97 [33] et affinée par la technique des moindres carrés de SHELX-L 97 [34]. Tous les atomes d'hydrogène ont été déterminés par analyse des cartes de Fourier-différence. Les conditions expérimentales utilisées pour la collecte des données et les résultats d'affinements sont regroupés dans le Tableau 1. Les coordonnées atomiques finales et les facteurs d'agitation thermiques isotropes et anisotropes sont donnés dans l'Annexe.

Tableau 1 : Données cristallographiques et conditions de collecte des données et d'affinement du composé $[C_6H_5NH_3][ZnCl(HPO_3)]$.

Données cristallographiques	
Formule chimique	$[C_6H_5NH_3][ZnCl(HPO_3)]$
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	Pbca
Masse molaire (g/mol)	274,93
Longueur d'onde (K α Mo)	0,71073Å
Paramètres de la maille (Å)	a = 9,8635(2) ; b = 9,45160(10) ; c = 22,2430(4)
Volume de la maille Å ³	2073,62(6)
Multiplicité Z	8
Densité calculée (g/cm ³)	1,761
Facteur d'absorption (mm ⁻¹)	2,754
F(000)	1104
Dimension du cristal (mm)	0,71×0,50×0,43
Couleur du cristal	Incolore
Collecte des données	
Diffractomètre	Nonius Kappa CCD
Domaine angulaire : θ_{min} - θ_{max} (°)	2,76 - 30
Variation des indices	h = -13→13 k = -13→13 l = -30→31
Affinement	
Nombre de réflexions Mesurées	15457
Indépendantes	2993
Nombre de réflexions avec $I > 2 \sigma(I)$	2583
Nombre de paramètres affinés dans le processus de moindres carrés	154
Facteurs de reliabilité finaux [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0361$ $WR_2 = 0,0887$
S(F ²)	1,188
(Δ/σ) max	0,001
($\Delta\rho$)max (e.Å ⁻³) et ($\Delta\rho$)min (e.Å ⁻³)	0,407 ; -0,666

III-2. Description et discussion de la structure

La détermination structurale du composé hybride $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3][\text{ZnCl}(\text{HPO}_3)]$ a permis d'établir le modèle structural dont l'unité asymétrique est constituée d'un cation organique protoné $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3)^+$ et d'un anion minéral $[\text{ZnCl}(\text{HPO}_3)]^-$ (Figure 1). La maille élémentaire de ce composé contient 8 unités asymétriques dont l'empilement suivant les trois directions conduit à une structure tridimensionnelle riche en liaisons hydrogène. Afin de bien comprendre et de se représenter spatialement la géométrie de la structure de cette phase, la Figure 2 décrit les différentes projections selon les plans cristallographiques ab, bc et ac. Nous pouvons constater que l'ensemble des molécules se regroupent en couches orientées parallèlement au plan ab. La structure peut être considérée comme un système à doubles couches formé de deux types de couches parallèles se trouvant en alternance :

- La première couche (A) résulte de la connexion des tétraèdres (ZnO_3Cl) et HPO_3 par la mise en commun des sommets donnant naissance à une couche anionique $[\text{ZnCl}(\text{HPO}_3)]^-$.
- La deuxième famille de couches (C) est une couche organique constituée de cations $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3)^+$.

La jonction entre les couches A et C est assurée par des liaisons hydrogène.

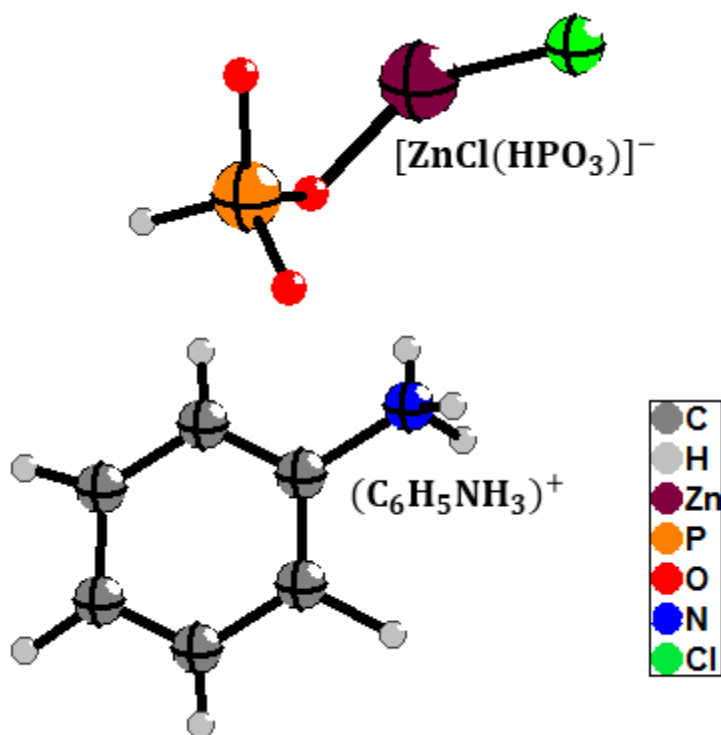


Figure 1 : L'unité asymétrique de $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3][\text{ZnCl}(\text{HPO}_3)]$.

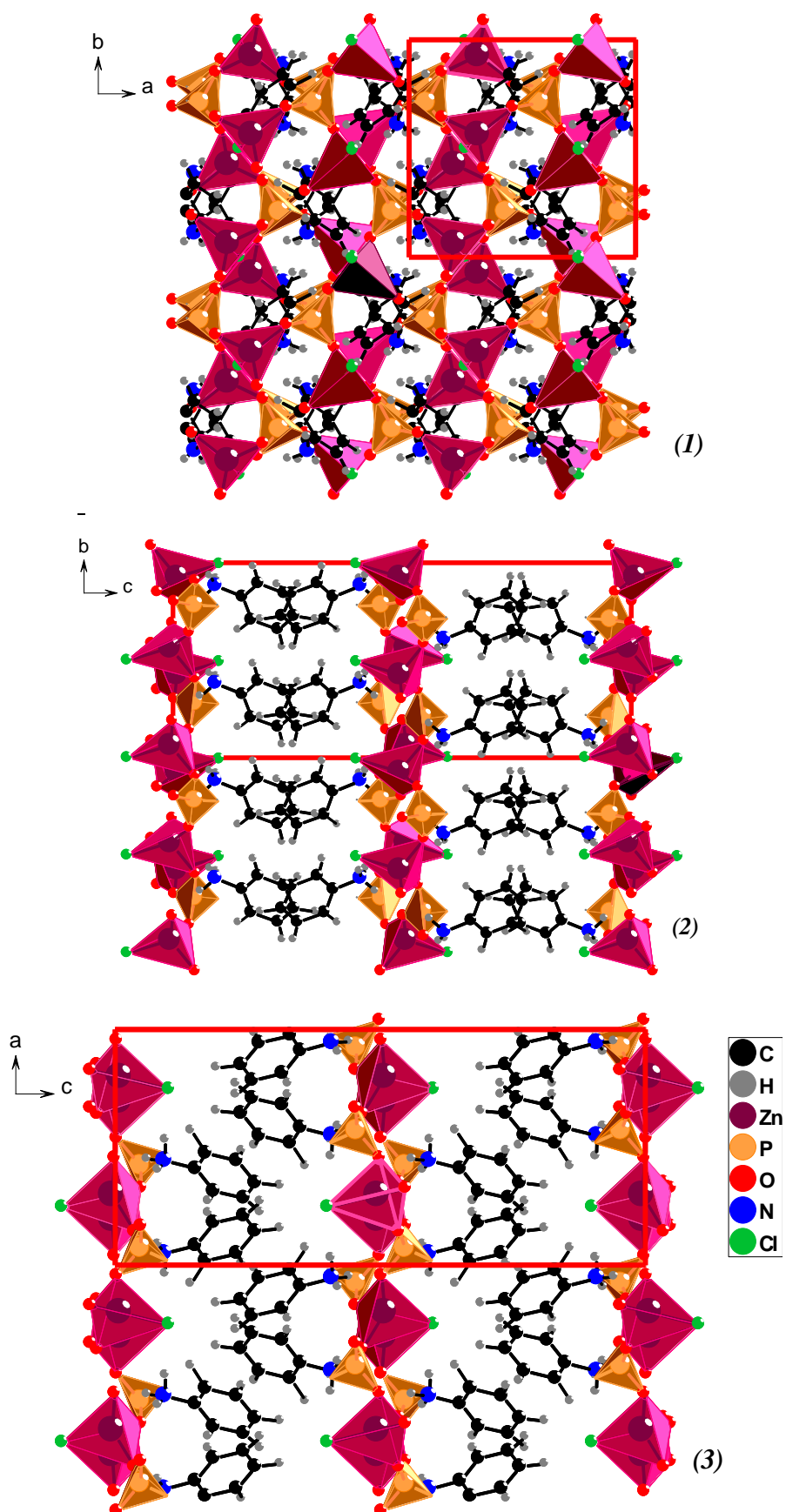


Figure 2 : Projection de la structure de $[C_6H_5NH_3][ZnCl(HPO_3)]$: (1) dans le plan (ab), (2) dans le plan (bc), (3) dans le plan (ac).

III-2-1. Partie anionique [ZnCl(HPO₃)]⁻

Dans l'unité asymétrique de cette structure, il y a un seul type d'atome de l'élément métallique Zn qui est situé sur une position générale 8c et qui possède une coordination tétraédrique. Il est lié à un atome de chlore et à trois atomes d'oxygène appartenant à trois groupements HPO₃ différents. Les distances et les angles de liaisons dans le tétraèdre ZnO₃Cl sont consignés dans le Tableau 2. La distance moyenne Zn-O est de l'ordre de 1,9467 Å. Cette valeur est similaire à celles trouvées dans d'autres phosphites hybrides de Zn : (NC₅H₁₂)₂Zn₃(HPO₃)₄ [d(Zn-O) = 1,939 Å] [19], (C₆H₁₆N₂)Zn₃(HPO₃)₄H₂O [d(Zn-O) = 1,938 Å] [35], (C₄N₂H₁₀)(C₅NH₅)[Zn₂Cl₂(HPO₃)₂] [d(Zn-O) = 1,9455 Å] [21], [H₂N(CH₂)₂NH₂]_{0,5}.ZnHPO₃ [d(Zn-O) = 1,934 Å] [26], [(C₅H₁₄NO.ZnCl(HPO₃)] [d(Zn-O) = 1,948 Å] [29] et [CH₃CH(NH₃)CH₂NH₃][Zn₂(HPO₃)₃].H₂O [d(Zn-O) = 1,932 Å] [25]. La distance d(Zn-Cl) = 2,2296(8) Å est légèrement inférieure à celle rencontrée dans le composé [(C₄N₂H₁₀)(C₅NH₅)[Zn₂Cl₂(HPO₃)₂] [d(Zn-Cl) = 2,2482(5) Å] [21] et dans le composé C₅H₁₄NO.ZnCl(HPO₃) [d(Zn-Cl) = 2,2549(5) Å] [29].

Tableau 2 : Distances Zn-O/Cl (Å) et angles de liaisons O-Zn-O/Cl (°).

Zn	O1	O2	O3	Cl
O1	1,953(2)	95,78(7)	111,75(7)	111,45(6)
O2	2,894(2)	1,947(2)	108,60(7)	113,64(6)
O3	3,223(2)	3,157(2)	1,940(2)	114,19(6)
Cl	3,460(2)	3,499(2)	3,504(2)	2,230 (1)

Les distances Zn-O/Cl sont mentionnées tout au long de la diagonale du tableau.
 Les angles O-Zn-O/Cl sont au-dessus de la diagonale.
 Les distances O-O/Cl sont au-dessous de la diagonale.

Le calcul de la somme des valences de liaisons tenant compte des trois liaisons Zn-O et de la liaison Zn-Cl [36] est donné dans le Tableau 3. La valeur trouvée (2,1) est en accord avec l'état d'oxydation Zn²⁺ et confirme l'équilibre de charge attendu.

Tableau 3 : Bilan des liaisons de valence pour la phase [C₆H₅NH₃][ZnCl(HPO₃)].

Zn-...	O1	O2	O3	Cl		
d _{ij}	1,953	1,947	1,940	2,230	S _i	Σ _{th}
s _{ij}	0,510	0,518	0,528	0,551	2,10	2

L'atome de phosphore P est situé sur une position générale. Il possède un environnement tétraédrique et forme des liaisons covalentes avec trois atomes d'oxygène O1, O2, O3 et un atome d'hydrogène H1. Les trois atomes d'oxygène liés au phosphore sont des accepteurs de liaisons hydrogène tandis ce que l'atome d'hydrogène n'en participe à aucune. Le Tableau 4 résume la géométrie du groupement HPO₃. La distance moyenne d(P-O) et la distance d(P-H) sont respectivement de 1,5153 et 1,257 Å. Les valeurs moyennes des angles H-P-O et O-P-O sont respectivement de 106,6 et 112,1°. Ces valeurs sont en bon accord avec les valeurs rapportées pour d'autres phosphites hybrides connus [20, 24, 27]. La valeur moyenne des angles Zn-O-P est de l'ordre de 134,14°. Cette valeur est légèrement différente de celle trouvée pour [Zn(HPO₃)(C₆H₁₁NO₂)] [130,77°] [37], pour (C₆H₁₆N₂)Zn₃(HPO₃)₄H₂O [132,80°] [38] et pour (NC₅H₁₂)₂.Zn₃(HPO₃)₄ [138,6°] [19].

Tableau 4 : Distances (Å) et angles de liaisons (°) dans le groupement HPO₃.

P	O1	O2	O3	H
O1	1,515(2)	113,38(9)	110,35(9)	108,19(130)
O2	2,522(2)	1,503(2)	112,67(10)	105,56(132)
O3	2,498(2)	2,523(2)	1,528(2)	106,22(126)
H	2,250(28)	2,203 (29)	2,233(27)	1,257(27)

Les trois distances P-O et la distance P-H 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.

Comme on le voit sur la Figure 3, chaque groupement tétraédrique HPO₃ relie alternativement trois groupements voisins ZnO₃Cl pour former une couche bidimensionnelle inorganique (ZnClHPO₃)_n le long de la direction [001]. Le sous-réseau inorganique est uninodal, les liens autour d'un nœud permettent de définir deux types de cycles : des cycles à 4 chaînons et des cycles à 8 chaînons. Chacun des atomes P et Zn participe à un cycle à 4 chaînons et à deux cycles à 8 chaînons. Le réseau topologique peut être représenté comme suit 4.8². Il convient de noter que des structures semblables ont été obtenues pour les composés [H₂N(CH₂)₂NH₂]_{0.5}.ZnHPO₃ [26] et [C₆N₂O₂H₁₆][Zn(HPO₃)₂] [24].

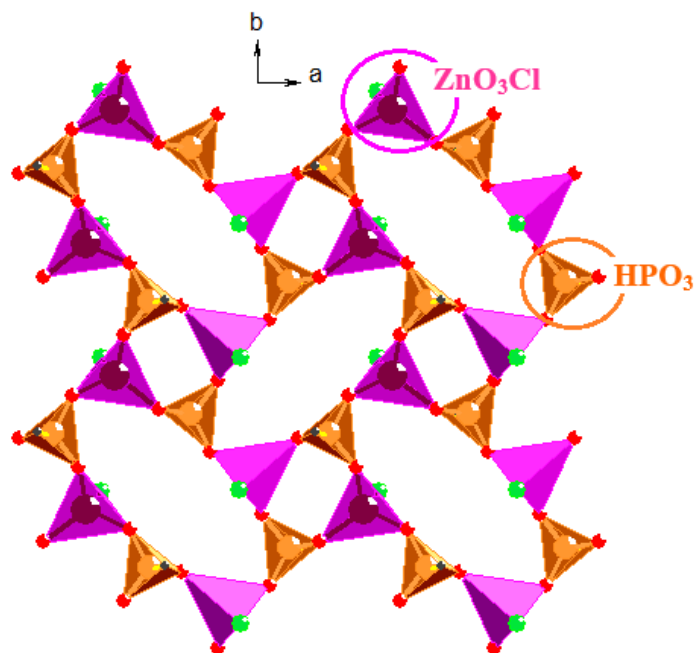


Figure 3 : Vue de la couche topologie 4.8^2 parallèle au plan ab , découlant de la connectivité entre ZnO_3Cl et HPO_3 et montrant les cycles à 4 chaînons et les cycles à 8 chaînons.

III-2-2. Partie cationique $C_6H_5NH_3^+$

Les cations organiques $C_6H_5NH_3^+$ sont positionnés entre les couches anioniques pour compenser les charges négatives. Ces cations forment des chaînes en zigzag dans le plan ab (Figure 4). Ils ne présentent aucun type d'interactions entre eux.

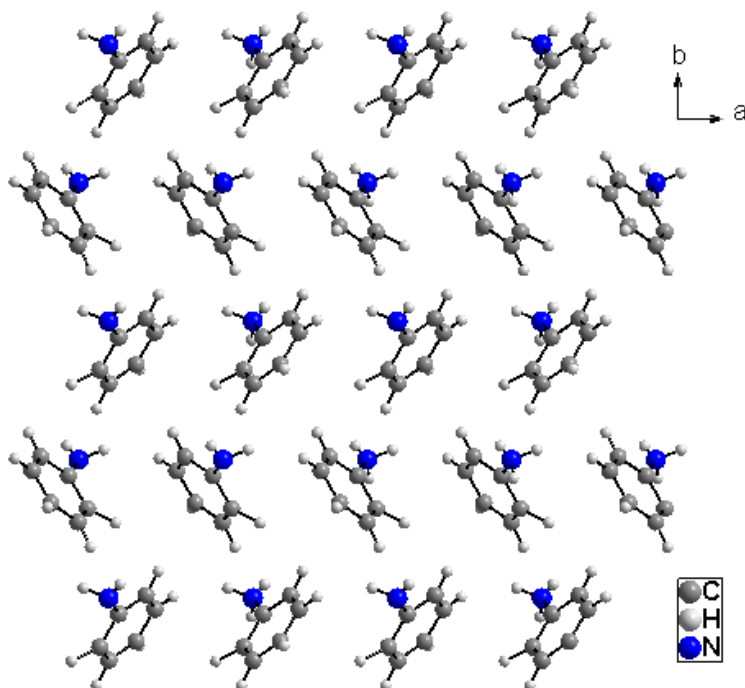


Figure 4 : Chaines formées par les cations organiques.

De nombreux travaux antérieurs [39-41] ont montré que la protonation de l'aniline $C_6H_5NH_2$ peut se faire sur un des atomes de carbone du cycle aromatique ou sur l'atome d'azote. Le dernier cas donne naissance à l'anilinium qui est le plus stable en énergie. L'aniline monoprotonée $C_6H_5NH_3^+$ possède un groupe amine et un cycle aromatique, la symétrie du cycle benzénique est C_{2v} au lieu de D_{6h} à cause de sa distorsion [42].

Dans le cycle aromatique de l'ion anilinium, les deux liaisons C-C découlant de l'atome de carbone porteur du groupement NH_3^+ , C1-C2 et C1-C6, sont un peu plus courtes que les distances centrales C2-C3 et C5-C6 du cycle. Les longueurs de liaisons C-C varient de 1,358(8) à 1,422(6) Å avec une valeur moyenne de 1,377 Å. Les angles de liaison entre les différents atomes de carbone se situent entre 116,62(36) et 122,54(29)°. Ces valeurs sont similaires à celles rapportées dans la littérature pour l'ion $C_6H_5NH_3^+$ [43,44]. L'angle autour du carbone porteur du groupement ammonium (C6-C1-C2) est de l'ordre de 122,54(29)°. Cette valeur est comparable à celle trouvée dans la littérature [45], mais elle passe à 118,4° en remplaçant NH_3^+ par NH_2 .

L'atome d'azote du groupement ammonium occupe le centre d'un tétraèdre constitué par trois atomes d'hydrogène et un atome de carbone. La longueur de liaison C- NH_3^+ (1,462(3) Å) est très proche de la valeur donnée dans $C_6H_5NH_3^+ \cdot H_2PO_3^-$ (1,465(7) Å) [33] et dans $(C_6H_5NH_3)_2SnCl_6$ (1,466(5) Å) [46]. Elle est considérablement supérieure à la liaison C- NH_2 (1,378-1,380 Å) citée dans la littérature [47], cette différence est due à l'effet stérique causé par le transfert de proton.

L'ensemble des principaux paramètres géométriques du cation organique $C_6H_5NH_3^+$ sont rapportés dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Distances (Å) et angles des liaisons (°) dans le cation $C_6H_5NH_3^+$.

Distances	C1-C2	1,375(5)
	C2-C3	1,376(6)
	C3-C4	1,358(8)
	C4-C5	1,368(7)
	C5-C6	1,422(6)
	C6-C1	1,365(5)
	C1-N	1,462(3)
Angles	C1-C2-C3	119,39(35)
	C2-C3-C4	120,19(44)
	C3-C4-C5	120,48(52)
	C4-C5-C6	120,75(41)
	C5-C6-C1	116,62(36)
	C6-C1-C2	122,54(29)
	N1-C1-C2	119,16(24)
	N1-C1-C6	118,30(26)

III-2-3. Les liaisons hydrogène

La jonction entre les couches minérales et les couches organiques est assurée par un réseau complexe de liaisons hydrogène, constituées par 5 donneurs et 4 accepteurs. Ces liaisons hydrogène, qui assurent le maintien et la stabilité de l'édifice cristallin dans le réseau tridimensionnel, sont de type N-H...Cl, N-H...O, C-H...O et C-H...Cl. Elles sont représentées sur la Figure 5.

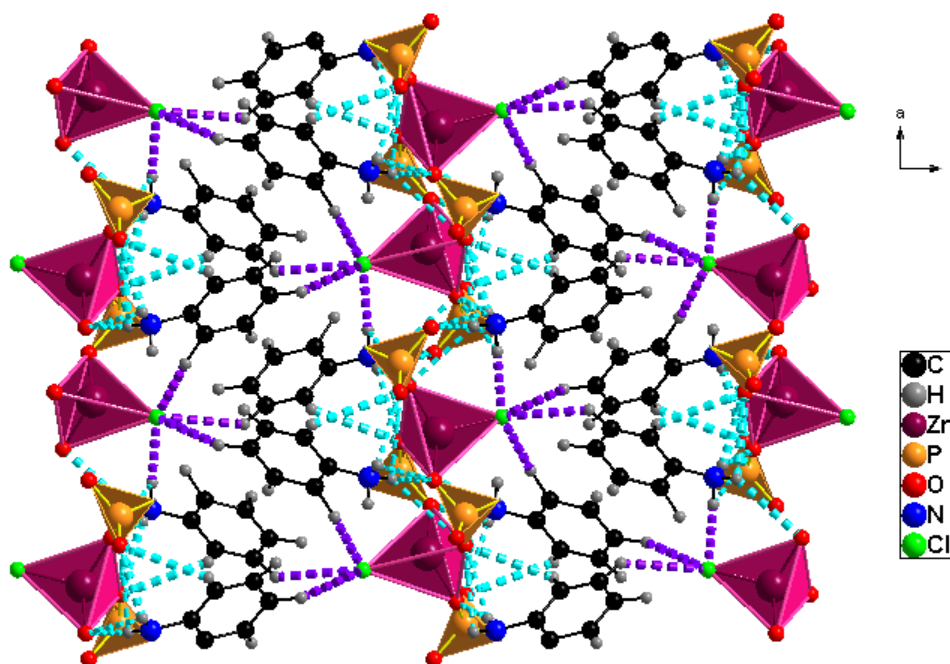


Figure 5 : Le réseau de liaisons hydrogène dans le composé $[C_6H_5NH_3][ZnCl(HPO_3)]$ (ces liaisons sont représentées par des lignes en pointillées).

Chaque groupement ammonium engage ses trois atomes d'hydrogène dans cinq liaisons hydrogène dont quatre de type N-H...O et une de type N-H...Cl. Parmi les cinq atomes de carbone du cycle aromatique susceptibles de former des liaisons hydrogènes, trois engagent leurs hydrogènes dans des ponts hydrogène de type C-H...Cl. La seule liaison de type C-H...O est établie entre le carbone C2 et l'atome d'oxygène O2 du groupement HPO_3^{2-} . Le carbone C5 ne participe à aucune liaison hydrogène. Les distances et les angles décrivant les ponts hydrogène sont regroupés dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Géométrie des liaisons hydrogène (Å, °) dans $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3][\text{ZnCl}(\text{HPO}_3)]$.

D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	Angle D-H...A
N(1)-H(101)...O(1)	0,957 (39)	2,847 (40)	3,442 (3)	121,15 (288)
N(1)-H(101)...O(3)	0,957(39)	1,814(39)	2,771(3)	178,34(357)
N(1)-H(103)...O(1)	0,668 (43)	2,279 (40)	2,908 (3)	157,49 (441)
N(1)-H(103)...O(2)	0,668 (43)	2,470 (49)	2,919 (3)	126,71 (480)
N(1)-H(102)...Cl	0,929 (39)	2,230 (39)	3,157 (2)	176,32 (343)
C(2)-H(20)...O(2)	0,944(65)	3,100(66)	3,392(4)	99,90(492)
C(3)-H(30)...Cl	1,008 (47)	2,992 (45)	3,801 (5)	138,01 (327)
C(4)-H(40)...Cl	1,059 (67)	2,996 (62)	3,885 (5)	141,95 (448)
C(6)-H(60)...Cl	1,244 (61)	2,486 (59)	3,699 (4)	164,42 (410)

Les valeurs des liaisons hydrogène varient entre 2,771(3) et 3,885(5) Å. La plus forte interaction, d'une valeur de 2,771(3) Å, est observée pour N1-H101...O3. En considérant le critère de force de liaisons Hydrogène portant sur les distances donneur-accepteur, nous considérons que toutes les distances sont modérées à faibles [48].

IV. Etude par spectroscopie infrarouge

Cette partie est consacrée à l'étude par spectroscopie infrarouge du phosphite hybride $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3][\text{ZnCl}(\text{HPO}_3)]$, afin de déterminer les caractéristiques vibrationnelles et notamment l'attribution des modes de vibration à l'ensemble des bandes IR observées dans ce matériau. Connaissant le groupe de symétrie auquel appartient une molécule considérée, il est possible, en appliquant la théorie des groupes d'obtenir toutes les vibrations de cette molécule.

A partir des données de la bibliographie et des résultats du dénombrement des modes de vibration, nous avons pu effectuer une attribution des différentes bandes du spectre infrarouge du composé étudié. Nous discuterons l'attribution des vibrations internes des groupements HPO_3^{2-} et $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$.

IV-1. Dénombrement des modes de vibration

Comme il a été indiqué précédemment, $[C_6H_5NH_3][ZnCl(HPO_3)]$ cristallise dans le système orthorhombique de groupe spatial $Pbca$, le groupe ponctuel du cristal est $D_{2h}(mmm)$. La cellule élémentaire contient huit unités formulaires. Le nombre total d'atomes est de 176 par maille élémentaire, tous en position générale 8c de symétrie C_1 ; ceci donne naissance à 528 modes de vibration associés aux modes de phonons optiques et acoustiques. Ces branches de phonons sont réparties uniformément entre les huit représentations irréductibles du groupe facteur D_{2h} .

IV-1-1. Dénombrement par la méthode générale du groupe facteur

Le nombre d'atomes invariants par chaque opération de symétrie est déduit de la symétrie C_1 de chaque atome. Le détail du calcul et le résultat de la décomposition de Γ_{3N} en représentations irréductibles du groupe D_{2h} sont regroupés dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Dénombrement des modes de vibration de $[C_6H_5NH_3][ZnCl(HPO_3)]$.

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	σ_{xy}	σ_{xz}	σ_{yz}	
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	x^2, y^2, z^2
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_z xy
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y xz
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_x yz
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	z
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	y
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	x
48C	48	0	0	0	0	0	0	0	
8Zn	8	0	0	0	0	0	0	0	
8P	8	0	0	0	0	0	0	0	
8N	8	0	0	0	0	0	0	0	
8Cl	8	0	0	0	0	0	0	0	
24O	24	0	0	0	0	0	0	0	
72H	72	0	0	0	0	0	0	0	
U_R	176	0	0	0	0	0	0	0	
$2\cos\alpha\pm 1$	3	-1	-1	-1	-3	1	1	1	
Γ_M	528	0	0	0	0	0	0	0	

$$\Gamma_{3N} = 66A_g \oplus 66B_{1g} \oplus 66B_{2g} \oplus 66B_{3g} \oplus 66A_u \oplus 66B_{1u} \oplus 66B_{2u} \oplus 66B_{3u}$$

Les modes actifs en Raman appartiennent aux représentations A_g , B_{1g} , B_{2g} , B_{3g} et les modes actifs en IR aux représentations B_{1u} , B_{2u} , B_{3u} . De ces derniers, il faut retrancher les trois modes acoustiques de fréquence nulle, ce qui aboutit au décompte suivant :

$$\Gamma_{\text{acoustique}} = B_{1u} \oplus B_{2u} \oplus B_{3u}$$

$$\Gamma_{\text{inactif}} = 66A_u$$

$$\Gamma_{\text{Raman}} = 66A_g \oplus 66B_{1g} \oplus 66B_{2g} \oplus 66B_{3g}$$

$$\Gamma_{\text{IR}} = 65B_{1u} \oplus 65B_{2u} \oplus 65B_{3u}$$

Il est à remarquer que les modes actifs en Raman ne le sont pas en IR, ce qui nous permet de confirmer que le groupe d'espace de ce composé est centrosymétrique.

IV-1-2. Dénombrement par la méthode du site

La méthode du site est appliquée aux groupements HPO_3^{2-} et $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$. Afin de ne pas avoir une redondance de modes, nous considérons Zn et Cl comme des atomes isolés.

Dans le groupement phosphite, la coordinence de l'atome de phosphore consiste en trois atomes d'oxygène et un atome d'hydrogène formant le tétraèdre HPO_3^{2-} . Une étude bibliographique nous a révélé que le groupement HPO_3^{2-} à l'état libre possède une symétrie C_{3v} [49].

Le cation libre $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$ contient 15 atomes correspondant à 39 modes normaux de vibrations. Six modes correspondent aux mouvements de translation et de rotation de l'ensemble du cation. Le cation anilinium se compose d'un benzène lié au groupement NH_3 , il est donc considéré comme un benzène monosubstitué. Parmi les 39 modes de vibrations internes, 30 modes appartiennent au noyau benzénique et les 9 restants sont attribués au groupement amine. Le groupement $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$ à l'état libre possède une symétrie C_s [46].

Le Tableau 8 représente les groupes moléculaires et les groupes de sites des différentes entités constitutives du composé $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3][\text{ZnCl}(\text{HPO}_3)]$.

Tableau 8 : Groupes moléculaires et groupes de site des entités constituant le composé $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3][\text{ZnCl}(\text{HPO}_3)]$.

Entité moléculaire	Groupe moléculaire (G.M.)	Groupe de site (G.S.)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$	C_s	C_1
HPO_3^{2-}	C_{3v}	C_1
Zn	—	C_1
Cl	—	C_1

IV-1-2-1. Différents modes de vibration de l'ion HPO_3^{2-}

Ces modes de vibrations ont déjà été déterminés dans le chapitre précédent, les résultats trouvés sont :

$$\Gamma_{3N}(\text{HPO}_3^{2-}) = 4A_1 \oplus A_2 \oplus 5E$$

$$\Gamma_{\text{Rot}}(\text{HPO}_3^{2-}) = A_2 \oplus E$$

$$\Gamma_{\text{Trans}}(\text{HPO}_3^{2-}) = A_1 \oplus E$$

$$\Gamma_{\text{Vib}}(\text{HPO}_3^{2-}) = 3A_1 \oplus 3E$$

IV-1-2-2. Différents modes de vibration du cation $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$

Les représentations irréductibles du cation $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$ sont décrites dans le Tableau 9.

Tableau 9 : Résultats obtenus pour C_S .

C_S	E	σ_h		
A'	1	1	x, y, R_z	x^2, y^2, z^2, xy
A''	1	-1	z, R_x, R_y	yz, xz
Nj	15	13		
$2\cos\alpha \pm 1$	3	1		
Γ_{3N}	45	13		

Le nombre de vibrations appartenant à chaque espèce est :

$$n(A') = \frac{1}{2}(45 + 13) = 29$$

$$n(A'') = \frac{1}{2}(45 - 13) = 16$$

La représentation Γ_{3N} s'écrit sous la forme :

$$\Gamma_{3N}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+) = 29A' \oplus 16A''$$

Les représentations irréductibles associées aux mouvements de rotation et de translation, déduites directement de la table des caractères, sont :

$$\Gamma_{\text{Rot}}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+) = A' \oplus 2A''$$

$$\Gamma_{\text{Trans}}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+) = 2A' \oplus A''$$

Finalement, les représentations irréductibles associées aux mouvements de vibration sont :

$$\Gamma_{\text{Vib}}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+) = \Gamma_{3N} - \Gamma_{\text{Rot}} - \Gamma_{\text{Trans}}$$

$$\Gamma_{\text{Vib}}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+) = 26A' \oplus 13A''$$

IV-1-2-3. Différents modes de vibration de toutes les entités dans le cristal

Lorsqu'une molécule (ou un ion polyatomique) est placée dans un site de symétrie donné, les mouvements des atomes de la molécule quand elle est isolée seront classés par rapport aux

éléments de symétrie du site. Ce qui donne une première corrélation entre le groupe de symétrie de la molécule isolée G.M. et le groupe de site G.S.. Cette corrélation consiste à déterminer le nombre de représentations irréductibles du G.M. dans G.S..

L'ensemble des vibrations de tous les ions ou molécules se couplent dans la maille réduite par rapport à l'ensemble des éléments de symétrie, donc par rapport aux éléments du groupe facteur. L'effet de couplage implique une corrélation entre G.S. et G.F.. Cette corrélation consiste à déterminer le nombre de représentations irréductibles du G.S. dans G.F..

Les diagrammes de corrélation conduisent au dénombrement, dans le cristal, des modes de vibration internes et externes des entités HPO_3^{2-} et $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$ ainsi que les translations des cations Zn^{2+} et Cl^- considérés comme étant rigides. En ce qui concerne Zn^{2+} et Cl^- , trois modes seulement existent : ce sont les trois translations x, y et z des atomes dans le site (inutile de faire intervenir le groupe moléculaire qui est $D_{\infty h}$).

- Modes internes de vibration

La corrélation entre G.M., G.S. et G.F. établie dans le Tableau 10, permet de déterminer les modes normaux de vibration internes des groupements HPO_3^{2-} et $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$.

Tableau 10 : Diagramme de corrélation mode interne des entités constituantes du cristal.

Groupement	G.M.	G.S.	G.F.
HPO_3^{2-}	$\underline{\underline{C_{3v}}}$	$\underline{\underline{C_1}}$	$\underline{\underline{D_{2h}}}$
	$3A_1$ $3E$	$9A$	$9A_g$ $9B_{1g}$ $9B_{2g}$ $9B_{3g}$ $9A_u$ $9B_{1u}$ $9B_{2u}$ $9B_{3u}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$	$\underline{\underline{C_s}}$	$\underline{\underline{C_1}}$	$\underline{\underline{D_{2h}}}$
	$26A'$ $13A''$	$39A$	$39A_g$ $39B_{1g}$ $39B_{2g}$ $39B_{3g}$ $39A_u$ $39B_{1u}$ $39B_{2u}$ $39B_{3u}$

Les modes de vibration internes des groupements HPO_3^{2-} et $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$ se répartissent sur la base des représentations irréductibles du groupe facteur D_{2h} de la façon suivante :

$$\Gamma_{\text{m.i}}(\text{HPO}_3^{2-}) = 9A_g \oplus 9B_{1g} \oplus 9B_{2g} \oplus 9B_{3g} \oplus 9A_u \oplus 9B_{1u} \oplus 9B_{2u} \oplus 9B_{3u}$$

$$\Gamma_{\text{m.i}}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+) = 39A_g \oplus 39B_{1g} \oplus 39B_{2g} \oplus 39B_{3g} \oplus 39A_u \oplus 39B_{1u} \oplus 39B_{2u} \oplus 39B_{3u}$$

La sommation de ces modes de vibration conduit aux modes de vibration internes dans le cristal :

$$\Gamma_{\text{m.i}}(\text{cristal}) = 48A_g \oplus 48B_{1g} \oplus 48B_{2g} \oplus 48B_{3g} \oplus 48A_u \oplus 48B_{1u} \oplus 48B_{2u} \oplus 48B_{3u}$$

La table des caractères permet de préciser que les modes de vibration de type A_g , B_{1g} , B_{2g} et B_{3g} sont actifs en diffusion Raman, que les modes B_{1u} , B_{2u} et B_{3u} sont actifs en absorption Infrarouge et qu'enfin le mode A_u est inactif. Ce résultat respecte le principe d'exclusion Raman-IR lié à l'existence d'un centre de symétrie dans le groupe D_{2h} .

La lecture des diagrammes de corrélation permet de prévoir, pour chacun des modes du groupement isolé, le nombre de composantes et leur espèce quand ce groupement est soumis au champ cristallin. Ainsi, nous pouvons déterminer l'évolution des modes de vibration de HPO_3^{2-} et de $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$ dans le cristal.

Pour le groupement isolé HPO_3^{2-} , de groupe de symétrie moléculaire C_{3v} , la théorie des groupes conduit à $\Gamma_{\text{m.i}}(\text{HPO}_3^{2-}) = 3A_1 \oplus 3E$. Lors du passage de la symétrie C_{3v} du groupe HPO_3^{2-} isolé à la symétrie C_1 du groupe intégré, chaque mode simple A_1 se transforme en un mode de vibration A et chaque mode doublement dégénéré E donne deux modes A. Ce qui aboutit pour un groupe intégré à 9 modes A actifs à la fois en IR et en Raman. Les vibrations A conduisent, par effet de couplage, à 24 modes internes $3A_g$, $3B_{1g}$, $3B_{2g}$, $3B_{3g}$, $3A_u$, $3B_{1u}$, $3B_{2u}$ et $3B_{3u}$ dont 9 actifs en IR qui sont $3B_{1u}$, $3B_{2u}$ et $3B_{3u}$. Les vibrations E s'éclatent en 48 modes internes dont 18 seulement sont actifs en IR : $6B_{1u}$, $6B_{2u}$ et $6B_{3u}$.

Théoriquement, le spectre IR de l'entité HPO_3^{2-} constituant le cristal se caractérise par 6 séries fondamentales de bandes, soit 27 vibrations actives en IR. Néanmoins, les effets de couplages provoquent des séparations très faibles (inférieures à 10 cm^{-1}), inobservables dans les spectres obtenus avec des appareils de résolution moyenne [50]. L'enregistrement fait apparaître uniquement l'enveloppe de ces vibrations, c'est-à-dire neuf bandes assez larges.

Pour un groupement $C_6H_5NH_3^+$ isolé, la théorie des groupes conduit à $\Gamma_{m.i}(C_6H_5NH_3^+) = 26A' \oplus 13A''$. Ces modes se transforment, sous l'effet du site, en $39A$. L'effet de site ne perturbe pas les mouvements de ces groupements. Lors du passage du groupe de symétrie C_s à la maille cristalline du cristal $[C_6H_5NH_3][ZnCl(HPO_3)]$, de groupe facteur D_{2h} , le mode A s'éclate en 312 modes de vibrations dont seulement 117 modes sont actifs en IR : $39B_{1u}$, $39B_{2u}$ et $39B_{3u}$.

- Modes de vibration externes : Rotation

Les modes externes de rotation des ions HPO_3^{2-} et $C_6H_5NH_3^+$ sont obtenus par le diagramme de corrélation, entre G.M., G.S. et G.F. donné dans le Tableau 11.

Tableau 11 : Diagramme de corrélation mode externe de rotation des ions du cristal.

Groupement	G.M.	G.S.	G.F.
HPO_3^{2-}	$\underline{C_{3v}}$ A ₂ E	$\underline{C_1}$ 3A	$\underline{D_{2h}}$ 3A _g 3B _{1g} 3B _{2g} 3B _{3g} 3A _u 3B _{1u} 3B _{2u} 3B _{3u}
$C_6H_5NH_3^+$	$\underline{C_s}$ A' 2A''	$\underline{C_1}$ 3A	$\underline{D_{2h}}$ 3A _g 3B _{1g} 3B _{2g} 3B _{3g} 3A _u 3B _{1u} 3B _{2u} 3B _{3u}

Les modes externes de rotation du composé hybride $[C_6H_5NH_3][ZnCl(HPO_3)]$ se répartissent donc comme suit :

$$\Gamma_{Rot}(\text{cristal}) = 6A_g \oplus 6B_{1g} \oplus 6B_{2g} \oplus 6B_{3g} \oplus 6A_u \oplus 6B_{1u} \oplus 6B_{2u} \oplus 6B_{3u}$$

- Modes de vibration externes : Translation

Pour les modes de vibrations externes de translation des entités constituantes de l'édifice cristallin du phosphite hybride étudié, les corrélations entre G.M., G.S. et G.F. mènent aux résultats consignés dans le Tableau 12.

Tableau 12 : Diagramme de corrélation mode externe de translation des ions du cristal.

Groupement	G.M.	G.S.	G.F.
HPO_3^{2-}	<u>C_{3v}</u> A ₁ E	<u>C_1</u> 3A	<u>D_{2h}</u> 3A _g 3B _{1g} 3B _{2g} 3B _{3g} 3A _u 3B _{1u} 3B _{2u} 3B _{3u}
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$	<u>C_s</u> 2A' A''	<u>C_1</u> 3A	<u>D_{2h}</u> 3A _g 3B _{1g} 3B _{2g} 3B _{3g} 3A _u 3B _{1u} 3B _{2u} 3B _{3u}
Zn^{2+}		<u>C_1</u> 3A	<u>D_{2h}</u> 3A _g 3B _{1g} 3B _{2g} 3B _{3g} 3A _u 3B _{1u} 3B _{2u} 3B _{3u}
Cl^-		<u>C_1</u> 3A	<u>D_{2h}</u> 3A _g 3B _{1g} 3B _{2g} 3B _{3g} 3A _u 3B _{1u} 3B _{2u} 3B _{3u}

Les résultats obtenus permettent de dénombrer 96 translations dont 93 modes externes de translation (modes optiques) et 3 modes acoustiques. En retranchant ces derniers : $\Gamma_{\text{acoustique}} = B_{1u} \oplus B_{2u} \oplus B_{3u}$, les modes externes de translation sont répartis entre les 8 représentations irréductibles du groupe facteur D_{2h} , comme suit :

$$\Gamma_{\text{Trans}}(\text{cristal}) = 12A_g \oplus 12B_{1g} \oplus 12B_{2g} \oplus 12B_{3g} \oplus 12A_u \oplus 11B_{1u} \oplus 11B_{2u} \oplus 11B_{3u}$$

Après sommation des différents modes internes et externes et soustraction des trois modes acoustiques B_{1u} , B_{2u} et B_{3u} , la répartition totale des modes de vibration internes et externes dans la phase hybride étudiée $[C_6H_5NH_3][ZnCl(HPO_3)]$ est décomposée en somme directe de représentations irréductibles du groupe ponctuel D_{2h} sous la forme suivante :

$$\Gamma_{\text{vib}} (\text{cristal}) = 66A_g \oplus 66B_{1g} \oplus 66B_{2g} \oplus 66B_{3g} \oplus 66A_u \oplus 65B_{1u} \oplus 65B_{2u} \oplus 65B_{3u}$$

Les résultats obtenus aboutissent à 525 modes optiques actifs, divisés en 141 modes de vibrations externes (93 translations et 48 rotations) et 384 modes de vibration internes. Parmi ces modes internes, seulement 144 sont actifs en IR. Ces résultats sont rassemblés dans le Tableau 13.

Tableau 13 : Bilan des résultats obtenus pour les modes de vibration dans le cristal $[C_6H_5NH_3][ZnCl(HPO_3)]$.

	Nombre total de modes actifs	Nombre de modes internes	Nombre de modes de translation	Nombre de modes de rotation	Nombre de modes acoustique	Activité
A_g	66	48	12	6	0	Raman
B_{1g}	66	48	12	6	0	Raman
B_{2g}	66	48	12	6	0	Raman
B_{3g}	66	48	12	6	0	Raman
A_u	66	48	12	6	0	Inactif
B_{1u}	66	48	11	6	1	Infrarouge
B_{2u}	66	48	11	6	1	Infrarouge
B_{3u}	66	48	11	6	1	Infrarouge
Somme	528	384	93	48	3	
			141			

IV-2. Interprétation du spectre d'absorption infrarouge de la phase hybride $[C_6H_5NH_3][ZnCl(HPO_3)]$

Le spectre d'absorption infrarouge de $[C_6H_5NH_3][ZnCl(HPO_3)]$ est représenté entre 400 et 4000 cm^{-1} . Les attributions des différentes fréquences observées ont été réalisées en se basant sur les modes de vibration caractéristiques du groupement HPO_3^{2-} et du cation anilinium $C_6H_5NH_3^+$. Le spectre d'absorption IR de ce composé est donné dans la Figure 6.

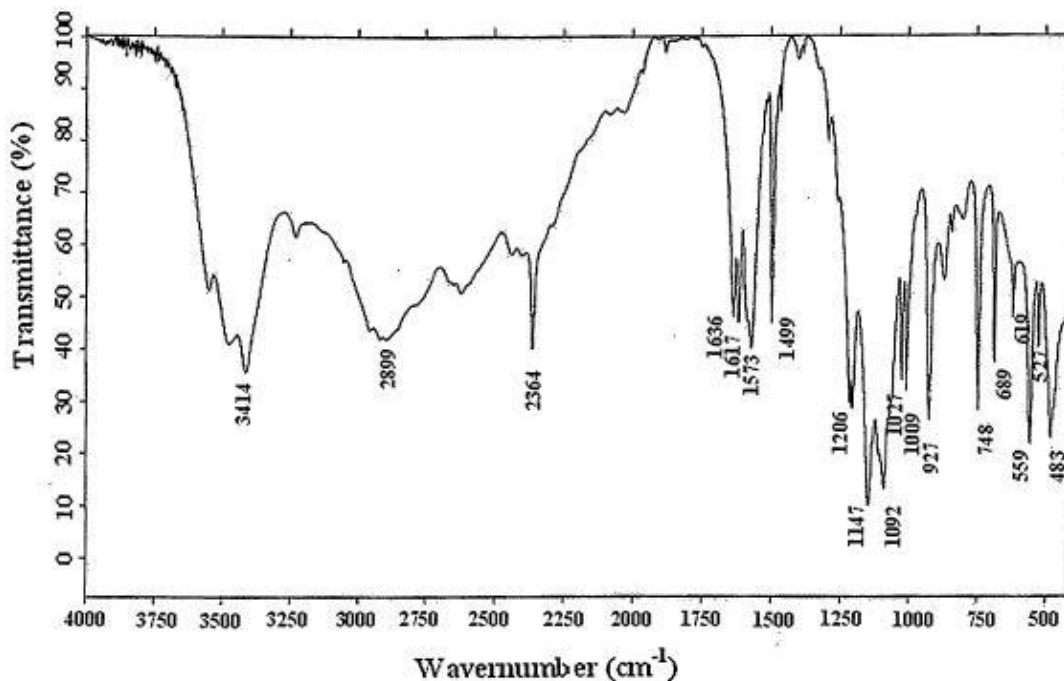


Figure 6 : Spectre infrarouge du composé hybride $[C_6H_5NH_3][ZnCl(HPO_3)]$.

IV-2-1. Modes externes

Les vibrations externes qui mettent en jeu les modes de translation et de rotation de groupements moléculaires donnent naissance à des bandes se situant généralement au dessous de 400 cm^{-1} sur les spectres IR. De ce fait, l'étude des modes externes en IR nécessite un équipement contenant cette gamme spectrale, chose qui n'était pas disponible lors de l'analyse de nos échantillons.

IV-2-2. Modes internes des groupements HPO_3^{2-}

L'attribution des bandes d'absorption IR a été réalisée en se basant en grande partie sur les travaux antérieurs [51-53] et en adoptant le classement des diverses vibrations données dans la littérature pour les phosphites hybrides [54-60] :

$$\nu(P-H) > \nu_{as}(PO_3) > \delta(P-H) > \nu_s(PO_3) > \delta_s(PO_3) > \delta_{as}(PO_3)$$

On observe une forte bande caractéristique à 2346 cm^{-1} et des épaulements à 2388 cm^{-1} et 2420 cm^{-1} correspondant à la vibration de valence $\nu(P-H)$. Les deux bandes fines à 1009 et 1027 cm^{-1} sont attribuées aux modes de déformation antisymétrique $\delta_{as}(P-H)$.

Les deux très fortes bandes situées à 1147 et 1092 cm^{-1} sont dues aux vibrations de valence antisymétrique du groupement PO_3 . Elles sont plus intenses par rapport aux vibrations de valence symétrique $\nu_s(\text{PO}_3)$ qui apparaissent sous forme de bandes fines à 927 et 871 cm^{-1} et d'un épaulement à 780 cm^{-1} . Les modes de déformation symétrique $\delta_s(\text{PO}_3)$ apparaissent sous forme d'une forte bande à 559 cm^{-1} et d'une autre bande faible à 619 cm^{-1} . Enfin, deux bandes existent vers 483 et 527 cm^{-1} , il s'agit de la déformation antisymétrique du groupement PO_3 .

Un dédoublement des fréquences de vibration $\delta(\text{P-H})$, $\nu_{as}(\text{PO}_3)$ et $\delta_{as}(\text{PO}_3)$ a été marqué, nous constatons que le groupement HPO_3^{2-} est nettement perturbé par l'action du champ cristallin. L'effet de site est donc assez intense.

Le nombre de bandes observées est nettement inférieur à la prévision théorique : 14 bandes IR sont relevées au lieu de 27 prévues par la théorie, il apparaît que l'effet de site a été marqué alors que l'effet de couplage est faible.

IV-2-3. Modes internes des cations $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$

Les spectres IR ont été principalement indexés à partir des travaux antérieurs [61, 62]. Les bandes d'absorption situées entre 3541, 3472 et 3414 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation de la liaison N-H du groupement NH_3 . Les bandes situées à 1617 et 1636 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de déformation asymétrique de NH_3 ; tandis que la bande forte située à 1573 cm^{-1} est caractéristique de la déformation symétrique de NH_3 .

La bande large dont le maxima se pointe aux environ de 2900 cm^{-1} et dans laquelle des épaulements ont lieu est associée aux vibrations d'étirement des liaisons C-H du cycle aromatique. Les deux bandes fines à 689 et 748 cm^{-1} sont caractéristiques de la déformation des liaisons C-H d'un cycle aromatique monosubstitué. Les deux bandes fines à 1499 et 1573 cm^{-1} sont dues aux vibrations d'élongation des liaisons C=C du cycle aromatique. La présence d'une bande à 1206 cm^{-1} caractérise la vibration d'élongation $\nu(\text{C-N})$.

Le spectre du cristal étudié comporte un nombre de bandes inférieur au nombre de bandes calculé théoriquement. Ceci peut s'expliquer par le chevauchement de bandes ou par des dégénérescences accidentelles.

V. Etude du comportement thermique du composé hybride organique-inorganique $[C_6H_5NH_3][ZnCl(HPO_3)]$

Les mesures des propriétés thermiques du composé $[C_6H_5NH_3][ZnCl(HPO_3)]$ ont été réalisées par l'analyse thermogravimétrique (ATG) couplée à l'analyse thermique différentielle (ATD). Le traitement thermique suit une programmation de température allant de l'ambiante à 900°C selon une vitesse de chauffe de 10°C/min et sous air. La courbes ATG/ATD est représentée sur la Figure 7.

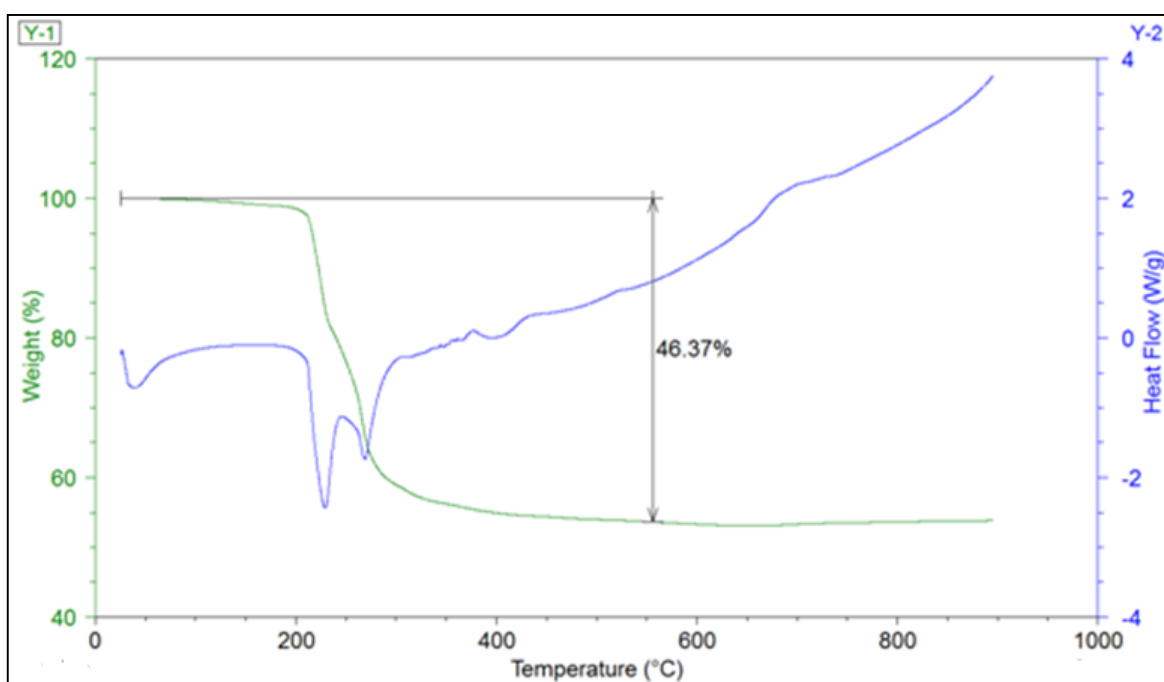


Figure 7 : Thermogramme du composé $[C_6H_5NH_3][ZnCl(HPO_3)]$.

L'analyse présente deux paliers de perte de masse d'un total de 46,3% entre 118 et 550°C. le premier palier ayant une perte de masse de 18,2% (valeur théorique : 19%) correspond au départ de NH_3Cl . Cette variation est accompagnée d'un signal endothermique dont le maxima est à 220°C. La deuxième perte de masse de 28,1% (valeur théorique : 28,04%) correspond à la dégradation thermique de la matrice organique C_6H_5 selon un processus endothermique visible sur la courbe ATD.

Conclusion

Dans ce chapitre, un nouveau composé hybride de formule $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3][\text{ZnCl}(\text{HPO}_3)]$ a été synthétisé par voie aqueuse et caractérisé par différentes techniques. La diffraction des rayons X sur monocristal indique qu'il cristallise dans le groupe d'espace $Pbca$ du système orthorhombique. La détermination structurale nous a permis de mettre en évidence une alternance de couches cationiques $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3)^+$ et de couches anioniques $[\text{ZnCl}(\text{HPO}_3)]^-$ qui se développent le long de l'axe c . La stabilité de cette structure est assurée par des liaisons hydrogène de type $\text{N-H}\dots\text{Cl}$, $\text{N-H}\dots\text{O}$, $\text{C-H}\dots\text{Cl}$ et $\text{C-H}\dots\text{O}$ qui sont établies entre les deux types de couches organiques et inorganiques.

L'analyse des modes normaux de vibrations a été réalisée à l'aide de la méthode de site et de Bhagavantham. Les deux techniques aboutissent aux mêmes résultats. Le spectre IR de cette phase montre des bandes caractéristiques des groupements phosphite et des ions anilinium.

L'étude du comportement thermique de ce phosphite a été réalisée au moyen des deux analyses thermogravimétrique et différentielle ATG/ATD. Les résultats obtenus montrent que le composé reste stable jusqu'à 118°C , puis il se décompose en une seule étape en perdant le chlorure d'anilinium.

Références bibliographiques

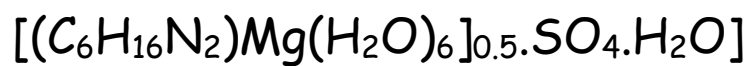
1. Mazeaud A., Dromzee Y., Thouvenot R., *Inorganic Chemistry*, 39 (2000) 6152-6158.
2. Soghomonian V., Chem Q., Haushalter R. C., Zubieta J., *Angewandte Chemie*, 107 (1995) 229-232.
3. Mayer C. R., Herson P., Thouvenot R., *Inorganic Chemistry*, 38 (1999) 4159-4163.
4. Sigel R. K. O., Freisinger E., Metzger S., Lippert B., *Journal of the American Chemical Society*, 120(1998)12000-12007.
5. Baker L. J., Bowmaker G. A., Healy P. C., Skelton B. W., White A. H., *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (1992) 989-997.
6. Kagan C. R., Mitzi D. B., Dimitrakopoulos C. D., *Science*, 286 (1999) 945-947.
7. Knutson J. L., Martin J. D., Mitzi D. B., *Inorganic Chemistry*, 44 (2005) 4699-4705.
8. Sekine T., Okuno T., Awaga K., *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 279 (1996) 65-72.
9. Aruta C., Licci F., Zappettini A., Bolzoni F., Rastelli F., Ferro P., Besagni T., *Applied Physics A*, 81 (2005) 963-968.
10. Tominaga Y., Ohno H., *Electrochimica Acta*, 45 (2000) 3081-3086.
11. Di Noto V., Fauri M., Vittadello M., Lavina S., Biscazzo S., *Electrochimica Acta*, 46 (2001) 1587-1594.
12. Sawa R., Shimada Y., *Electrochemistry*, 72 (2004) 111-116.
13. Chondroudou K., Mitzi, D. B., *Chemistry of materials*, 11 (1999) 3028-3030.
14. Mitzi D. B., Dimitrakopoulos C. D., Kosbar, L. L., *Chemistry of materials*, 13 (2001) 3728-3740.
15. Raptopoulou C. P., Terzis A., Mousdis G. A., Papavassiliou G. C., *Zeitschrift für Naturforschung B - Journal of Chemical Sciences*, 57 (2002) 645-650.
16. Schmidt H., *Journal of Non-Crystalline Solids*, 73 (1985) 681-691.
17. Sanchez C., Ribot F., *New Journal of Chemistry*, 18 (1994) 1007-1047.
18. Chen X., Wang Y., Yu J., Zou Y., Xu R., *Journal of Solid State Chemistry*, 177 (2004) 2518-2522.
19. Harrison W. T. A., *Journal of Solid State Chemistry*, 160 (2001) 4-7.
20. Liu X., Xing Y., Liu L., Song S., Li G., Xu N., *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 635 (2009) 361-364.
21. Mandal S., Natarajan S., *Solid State Sciences*, 8 (2006) 388-396.

22. Dong W., Li G., Shi Z., Fu W., Zhang D., Chen X., Dai Z., Wang L., Feng S., *Inorganic Chemistry Communications*, 6 (2003) 776-780.
23. Zhang D., Shi Z., Dong W., Fu W., Wang L., Li G., Feng S., *Journal of Solid State Chemistry*, 177 (2004) 343-349.
24. Wang G. M., Zhang X., Li J. H., Wang Z. H., Wang Y. X., Lin J. H., *Inorganic Chemistry Communications*, 36 (2013) 27-30.
25. Fu W., Shi Z., Zhang D., Li G., Dai Z., Chen X., Feng S., *Journal of Solid State Chemistry*, 174 (2003) 11-18.
26. Rodgers J. A., Harrison W. T. A., *Chemical Communications*, (2000), 2385-2386.
27. Dong Z., Zhao L., Liang Z., Chen P., Yan Y., Li J., Yu I., Xu R., *Dalton Transactions*, 39 (2010) 5439-5445.
28. Harrison W. T. A., Yeates R. M., Phillips M. L. F., Nenoff T. M., *Inorganic Chemistry*, 42 (2003) 1493-1498.
29. Harrison W. T. A., *Inorganic Chemistry Communications*, 10 (2007) 833-835.
30. Chung U. C., Mesa J. L., Pizarro J. L., Lezama L., Garitaonandia J. S., Chapman J. P., Arriortua M. I., *Journal of Solid State Chemistry*, 177 (2004) 2705-2713.
31. Fu W., Liang G., Sun Y., *Polyhedron*, 25 (2006) 2571-2576.
32. Lin Z. E., Zhang J., Zheng S. T., Yang G. Y., *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2004 (2004) 953-955.
33. Paixão J. A., Matos Beja A., Ramos Silva M., Martin-Gil J., *Acta Crystallographica*, C56 (2000) 1132-1135.
34. Sheldrick G. M., SHELX-L97, Program for Crystal Structure Solution and Refinement, University of Göttingen, (1997).
35. Wang Y., Yu J., Li Y., Du Y., Xu R., Ye L., *Journal of Solid State Chemistry*, 170 (2003) 303-307.
36. Brown I. D., Altermatt D., *Acta Crystallographica*, B41 (1985) 244-247.
37. Wang G. M., Zhao X. M., Zhang X., Bao Z. Z., *Acta Crystallographica*, C70 (2014) 289-291.
38. Wang Y., Yu J., Li Y., Du Y., Xu R., Ye L., *Journal of Solid State Chemistry*, 170 (2003) 303-307.
39. Bagno A., Terrier F., *The Journal of Physical Chemistry A*, 105 (2001) 6537-6542.
40. Pasker F. M., Solca N., Dopfer O., *The Journal of Physical Chemistry A*, 110 (2006) 12793-12804.
41. Alata, I., Thesis report, Université Paris-Sud, Paris, (2012).

42. Colapietro M., Domenicano A., Marciante C., Portalone G., *Acta Crystallographica*, B37 (1981) 387-394.
43. Lasocha W., Jansen J., Schenk H., *Journal of Solid State Chemistry*, 117 (1995) 103-107.
44. Elmokhtar O. S. M., Abid S., Rzaigui M., Durif A., *Materials Chemistry and Physics*, 42 (1995) 225-230.
45. Domenicano A., Mazzeo P., Vaciago A., *Tetrahedron Letters*, 17 (1976) 1029-1032.
46. Karoui S., Kamoun S., *International Journal of Science and Research*, 4 (2015) 2201-2210.
47. Alleaume M., Salas-Cimingo G., Decap J., *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 262 (1966) 416-417.
48. Jeffrey G. A., *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, (1997).
49. Tsuboi M., *Journal of the American Chemical Society*, 79 (1957) 1351-1354.
50. Delobel R., Thesis report, Université des Sciences et Technologies de Lille, Lille, (1970).
51. Tsuboi, M., *Journal of the American Chemical Society*, 79 (1957) 1351-1354.
52. Bickley R. I., Edwards H. G. M., Knowles A., Tait J. K. F., Gustar R. E., Mihara D., Rose S. J., *Spectrochimica Acta*, A50 (1994) 1277-1285.
53. Ahlijh G. E. B. Y., Mooney E. F., *Spectrochimica Acta*, 22 (1966) 547-553.
54. Fernandez S., Mesa J. L., Pizarro J. L., Lezama L., Arriortua M. I., Rojo T., *Chemistry of materials*, 14 (2002) 2300-2307.
55. Fernandez S., Pizarro J. L., Mesa J. L., Lezama L., Arriortua M. I., Olazcuaga R., Rojo T., *Inorganic chemistry*, 40 (2001) 3476-3483.
56. Cisneros J. L., Fernandez-Armas S., Mesa J. L., Pizarro J. L., Arriortua M. I., Rojo T., *Materials research bulletin*, 41 (2006) 2168-2180.
57. Mandal S., Natarajan S., *Journal of Solid State Chemistry*, 178 (2005) 2376-2382.
58. Wang L., Ding H., Hou Y., Zhu L., Shi Z., Feng S., *Journal of Solid State Chemistry*, 179 (2006) 2584-2588.
59. Chung U. C., Mesa J. L., Pizarro J. L., Lezama L., Garitaonandia J. S., Chapman J. P., Arriortua M. I., *Journal of Solid State Chemistry*, 177 (2004) 2705-2713.
60. Wang L., Shi Z., Fu W., Li G., Zhang D., Dong W., Dai Z., Chen X., Feng, S., *Journal of Solid State Chemistry*, 177 (2004) 80-88.
61. Akalin E., Akyuz S., *Journal of Molecular Structure*, 482-483 (1999) 175-181
62. Merian T., Thesis report, Université du Maine, Mans, (2009).

Chapitre V

Synthèse et caractérisation d'un composé hybride
organique-inorganique à base de sulfate



I. Introduction

La chimie des sulfates hybrides organique-inorganique de métaux a suscité un intérêt considérable au sein de la communauté scientifique des matériaux en raison de la grande variété de structures cristallines obtenues en employant, comme matrices organiques, plusieurs types de composés azotés. Les tétraèdres sulfates constituent les unités de construction communes pour tous ces matériaux. Par ailleurs, ces matériaux trouvent des applications diverses et intéressantes, en raison de leurs propriétés, tels que le magnétisme, la porosité et la capacité d'échange ionique.

Une étude bibliographique a révélé l'existence d'un nombre important de sulfates hybrides de métaux divalents, trivalent ou tétravalents. Nous pouvons citer $(C_5H_{14}N_2)[Cu(SO_4)_2(H_2O)_4].H_2O$ [1], $[Zn(phen)(SO_4)(H_2O)_2]_n$ et $[Cu(phen)(H_2O)_2].SO_4$ [2], $[H_3N(CH_2)_6NH_3][Fe^{II}_{1.5}F_3(SO_4)], 0.5H_2O$ [3], $(C_4H_{14}N_2)[M(H_2O)_6](SO_4)_2.4H_2O$ ($M = Co, Ni$) [4], $(C_4H_{12}N_2)[M(H_2O)_6](SO_4)_2$ ($M = Mn, Ni, Fe, Cu$ [5] et $M = Zn$ [6]), $La_2(H_2O)_2(C_4H_{12}N_2)_2(SO_4)_4$ et $La_2(H_2O)_2(C_2H_{10}N_2)_3(SO_4)_6.4H_2O$ [7], $(C_6H_{14}N_2)[M(H_2O)_6](SO_4)_2$ ($M = Cu$ [8], Fe [9], Ni [10]), $Cr_{1.5}[H_3N(CH_2)_2PO_3](SO_4).2H_2O$ [11], $[C_5H_{14}N_2][(MoO_3)_3(SO_4)].H_2O$ [12], $[HN(CH_2)_6NH][V^{IV}(OH)_2(SO_4)_2].H_2O$, $[H_3N(CH_2)_2NH_3][V^{III}(OH)(SO_4)_2].H_2O$ et $[H_2N(CH_2)_4NH_2][V^{IV}(OH)(SO_4)_2].H_2O$ [13]. Des sulfates hybrides de métaux à valence mixte, $[H_2N(CH_2)_4NH_2]_2[Fe^{III}_2Fe^{II}_3F_{12}(SO_4)_2(H_2O)_2]$ et $[HN(CH_2)_6NH][Fe^{III}Fe^{II}_2F_6(SO_4)_2].[H_3O]$ [14] ainsi que des sulfates hybrides de métaux mixtes 3d – 4f, $[H_2en]_2\{La_2M(SO_4)_6(H_2O)_2\}$ ($M = Co, Ni$ et $En =$ ethylenediamine) [15], ont aussi été investigués.

La recherche menée pour les sulfates hybrides de magnésium permet de découvrir l'existence de deux composés qui sont $(C_5H_7N_2)_2[Mg(H_2O)_6](SO_4)_2$ [16] et $(C_5H_7N_2)_2[Mg(H_2O)_6]_3(SO_4)_4.2H_2O$ [17]. Dans cette optique, nous avons orienté cette partie de notre travail vers la synthèse d'un nouveau sulfate hybride de magnésium.

II. Elaboration de $[(C_6H_{16}N_2)Mg(H_2O)_6]_{0.5}.SO_4.H_2O$

II-1. Synthèse

La phase hybride, de formule $[(C_6H_{16}N_2)Mg(H_2O)_6]_{0.5}.SO_4.H_2O$ a été préparée par voie douce en solution aqueuse, en mélangeant le composé minéral $MgSO_4.7H_2O$ et le composé organique $C_6H_{14}N_2$ dans les proportions 1/0,3. Le milieu réactionnel est maintenu sous agitation

magnétique à température ambiante pendant 3 heures. Un tel protocole a permis d'obtenir des cristaux qui apparaissent généralement au bout de trois semaines. Ces cristaux sont ensuite filtrés et séchés à l'air libre. Ainsi, nous avons pu isoler des monocristaux de bonne qualité pour permettre des études structurales sur monocristal.

II-2. Protonation du cation organique

Dans cette structure, le trans-1,4-diaminocyclohexane est protoné au niveau des deux atomes d'azote. La protonation de ce cation a été mise en évidence par la localisation de ses deux protons sur la carte de Fourier différence.

III. Etude cristallographique du $[(C_6H_{16}N_2)Mg(H_2O)_6]_{0.5}.SO_4.H_2O$

III-1. Détermination structurale

La collecte des intensités diffractées par un monocristal préalablement choisi, a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre à quatre cercles de type Oxford Xcalibur, muni d'un détecteur Atlas. Il utilise la radiation K_α du molybdène ($\lambda_{K_\alpha} = 0.71073 \text{ \AA}$) isolé à l'aide d'un monochromateur à lame de graphite. La collecte des données a été réalisée à température ambiante. Les intensités collectées sont corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation ainsi que des effets d'absorption.

La structure cristalline du composé a été résolue et affinée à l'aide du programme CrysAlisPro [18]. Les positions des atomes d'hydrogène ont été déterminées par analyse des cartes de Fourier-différence.

Les conditions expérimentales de collecte des données ainsi que les principaux résultats de l'affinement sont consignés dans le Tableau 1. Les coordonnées des positions atomiques finales et les valeurs des facteurs d'agitation thermiques isotropes et anisotropes sont données dans l'Annexe.

III-2. Description et discussion de la structure

Les résultats des analyses structurales par diffraction des rayons X sur monocristal montrent clairement la formation d'un nouveau composé hybride de formule $[(C_6H_{16}N_2)Mg(H_2O)_6]_{0.5}.SO_4.H_2O$ qui cristallise dans le groupe d'espace monoclinique $P2_1/n$.

Tableau 1 : Données cristallographiques et conditions de collecte des données et d'affinement du composé $[(C_6H_{16}N_2)Mg(H_2O)_6]_{0,5}.SO_4.H_2O$.

Données cristallographiques	
Formule chimique	$[(C_6H_{16}N_2)Mg(H_2O)_6]_{0,5}.SO_4.H_2O$
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P2 ₁ /n
Masse molaire (g /mol)	238,31
Longueur d'onde (K α Mo)	0,71073Å
Paramètres de la maille	a = 6,3077 Å b = 12,4289 Å $\beta = 90,1344^\circ$ c = 13,2476 Å
Volume de la maille Å ³	1027,481
Multiplicité Z	4
Densité calculée d _{cal} (g /cm ³)	0,8427
Facteur d'absorption (mm ⁻¹)	0,456
F(000)	508
Couleur du cristal	incolore
Collecte des données	
Diffractomètre	Goniometer Xcalibur, detector : Atlas
Domaine angulaire : θ_{min} - θ_{max} (°)	2,26 – 27,82
Variation des indices	$h = -8 \rightarrow 7$ $k = -16 \rightarrow 8$ $l = -16 \rightarrow 9$
Affinement	
Nombre de réflexions Mesurées indépendantes	3760 2171
Nombre de réflexions avec $I > 3\sigma(I)$	1487
Nombre de paramètres affinés dans le processus de moindres carrés	188
Facteurs de reliabilité finaux [$I > 3\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0455$ $WR_2 = 0,0540$
S(F ²)	1,79
(Δ/σ) _{max}	0,0378
($\Delta\rho$) _{max} (e.Å ⁻³) et ($\Delta\rho$) _{min} (e.Å ⁻³)	0,46 ; -0,43

La Figure 1 illustre une projection en perspective de la molécule $[(C_6H_{16}N_2)Mg(H_2O)_6]_{0.5}.SO_4.H_2O$ faisant apparaître l'environnement des différentes entités qui la constituent. Son unité asymétrique est constituée d'un groupement sulfate SO_4^{2-} , d'une molécule d'eau H_2O , de la moitié du groupement $Mg(H_2O)_6$ et de la moitié du cation organique $(C_6H_{16}N_2)^{2+}$.

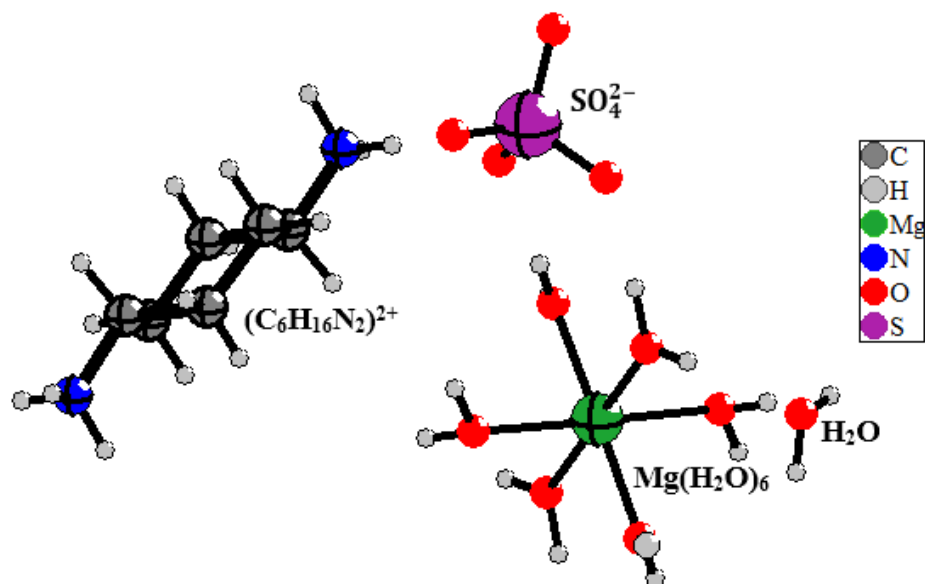


Figure 1 : Projection en perspective des différents groupements constituant le sulfate hybride $[(C_6H_{16}N_2)Mg(H_2O)_6]_{0.5}.SO_4.H_2O$.

La maille élémentaire du composé $[(C_6H_{16}N_2)Mg(H_2O)_6]_{0.5}.SO_4.H_2O$ contient 4 édifices formulaires dont l'empilement, suivant les trois directions, conduit à une structure tridimensionnelle riche en liaisons hydrogène inter- et intra-moléculaires.

La charpente inorganique est construite à partir de trois types de groupements : $Mg(H_2O)_6$, SO_4^{2-} et H_2O . L'enchaînement de ces groupements est assuré par des liaisons hydrogène de type O-H...O. Il en résulte la formation de tunnels parallèles à l'axe a où loge le cation organique. Un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène de type N-H...O, O-H...O et C-H...O assure la cohésion et la stabilité de la structure.

III-2-1. Environnement du cation métallique

L'ion Mg^{2+} occupe une position spéciale 2b, il est placé au centre d'un octaèdre formé par six atomes d'oxygène appartenant à six molécules d'eau différentes. Les distances interatomiques et les angles entre les liaisons dans les polyèdres MgO_6 sont regroupés dans le Tableau 2. La distance moyenne Mg-O, de l'ordre de 2,068 Å, est comparable aux valeurs trouvées dans la

littérature pour d'autres composés de sulfate de magnésium hybrides $(C_5H_7N_2)_2[Mg^{II}(H_2O)_6](SO_4)_2$ [16] et $(C_5H_7N_2)_2[Mg(H_2O)_6]_3(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$ [17].

Tableau 2 : Distances interatomiques (Å) et angles (°) des octaèdres MgO_6 dans $[(C_6H_{16}N_2)Mg(H_2O)_6]_{0.5}.SO_4.H_2O$.

Mg	O4	O4 ⁱ	O5	O5 ⁱ	O8	O8 ⁱ
O4	2,113(3)	180,0(5)	90,88(12)	89,12(12)	89,91(13)	90,09(13)
O4 ⁱ	4,227(4)	2,113(3)	89,12(12)	90,88(12)	90,09(13)	89,91(13)
O5	2,953(4)	2,953(4)	2,031(3)	180,0(5)	88,98(14)	91,02(14)
O5 ⁱ	2,908(4)	2,908(4)	4,061(4)	2,031(3)	91,02(14)	88,98(14)
O8	2,940(5)	2,940(5)	2,858(4)	2,858(4)	2,047(3)	180,0(5)
O8 ⁱ	2,944(5)	2,944(5)	2,908(5)	2,908(5)	4,094(5)	2,047(3)

Code de symétrie : (i) 1-x ; 1-y ; -z

Le calcul des sommes de valences de liaison tenant compte des six liaisons Mg-O donne la valeur de 2,16 (Tableau 3). Cette valeur est en accord avec l'état d'oxydation de Mg^{2+} et confirme l'équilibre de charge attendu.

Tableau 3 : Bilan des valences de liaison dans $[(C_6H_{16}N_2)Mg(H_2O)_6]_{0.5}.SO_4.H_2O$.

	Mg-O4	Mg-O4	Mg-O5	Mg-O5	Mg-O8	Mg-O8		
Dij	2,113	2,113	2,031	2,031	2,047	2,047	Si	Σ
Sij	0,321	0,321	0,402	0,402	0,384	0,384	2,2	2

III-2-2. Environnement du groupement sulfate SO_4^{2-}

Dans l'unité asymétrique, il n'y a qu'un seul atome de soufre se trouvant en position générale 4e. L'atome S de coordination tétraédrique quasi-régulier forme des liaisons covalentes avec quatre atomes d'oxygène (O1, O2, O3, O6). Les distances S-O sont comprises entre 1,467(2) et 1,485(2) Å (Tableau 4). L'absence d'une longue liaison S-O indique l'absence de proton au niveau de cet anion et confirme la formule SO_4^{2-} [19, 20]. La distance moyenne S-O est de 1,475 Å et les angles de liaison O-S-O varient entre 108,65 et 110,05°. Ces valeurs sont en bon accord avec les valeurs observées dans les sulfates hybrides de métaux [4, 7, 17, 21, 22].

Tableau 4 : Distances S-O (Å) et Angles de liaisons O-S-O (°).

S	O1	O2	O3	O6
O1	1,468(3)	109,91(15)	109,37(14)	110,05(15)
O2	2,414(4)	1,480(3)	109,02(14)	109,82(15)
O3	2,410(3)	2,414(3)	1,485(2)	108,65(14)
O6	2,405(3)	2,411(3)	2,398(3)	1,467(3)

III-2-3. Environnement des molécules d'eau

Les molécules d'eau jouent un rôle important dans cette structure, que ce soit en tant que ligand du cation Mg^{2+} ou comme entité participant à la cohésion et à la stabilité du réseau par formation de liaisons hydrogène. Toutes les molécules d'eau sont en interaction avec d'autres entités. Les molécules d'eau Ow(4), Ow(5), Ow(7) et Ow(8) jouent le rôle de donneurs de liaisons hydrogène pour les oxygènes de l'anion sulfate SO_4^{2-} . Cependant Ow(7), en plus de son rôle donneur, joue aussi le rôle d'accepteur avec Ow(4) et Ow(5) ainsi qu'avec C(4)H du cation organique.

III-2-4. Environnement du cation organique (C₆H₁₆N₂)²⁺

Les cations organiques diprotonés ne sont pas liés entre eux. Ils se regroupent pour former des chaînes en zigzag comme illustré sur la Figure 2(a). Le trans-1,4-diaminocyclohexane diprotoné adopte la conformation chaise (Figure 2(b)) et possède un centre d'inversion au milieu de la molécule. L'atome d'azote est entouré par 3 atomes d'hydrogène et un atome de carbone formant ainsi un tétraèdre déformé.

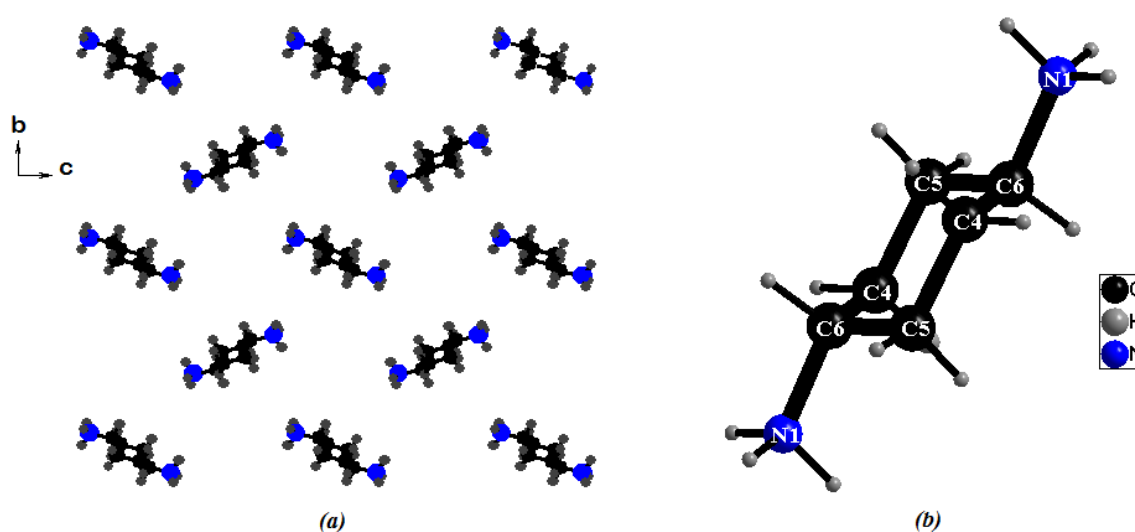


Figure 2 : (a) Disposition des cations organiques dans le plan (bc)
(b) Conformation chaise du trans-1,4-diaminocyclohexane diprotoné.

La distance C4-C5 est plus longue que les distances C5-C6 et C4-C6 mettant en jeu le carbone C6 porteur du groupement ammonium. De même, les angles C4-C6-C5 dont le sommet est le carbone ipso sont supérieurs aux autres. Les principales distances interatomiques et angles de liaisons du cation $(C_6H_{16}N_2)^{2+}$ sont regroupés dans le Tableau 5. Ils sont comparables à ceux trouvés dans des cristaux hybrides contenant le trans-1,4-diaminocyclohexane diprotoné [23, 24].

Tableau 5 : Distances (Å) et angles de liaisons (°) dans le cation $(C_6H_{16}N_2)^{2+}$.

Distance (Å)	C4-C5	C5-C6	C6-C4	C6-N1	
	1,536(6)	1,511(5)	1,519(5)	1,499(5)	
Angle de liaison (°)	C4-C5-C6	C6-C4-C5	C4-C6-C5	C4-C6-N1	C5-C6-N1
	110,71(31)	110,23(32)	112,40(31)	108,95(31)	109,55(31)

III-2-5. Liaisons hydrogène

La structure cristalline de ce composé hybride est principalement construite sur la base d'un réseau complexe de liaisons hydrogène modérées de type N-H...O, O-H...O et faibles de type C-H...O.

Les liaisons hydrogène, assurant l'empilement cristallin de ce composé, sont dues à la présence d'une base azotée, de molécules d'eau et d'un anion SO_4^{2-} . Les groupements NH_3 du cation diaminocyclohexane sont des donneurs de liaisons hydrogène ; quant aux accepteurs, ce sont les atomes d'oxygènes des molécules d'eau Ow(4), Ow(5), Ow(8) et de l'anion sulfate qui est complètement déprotoné. La molécule d'eau Ow(7) est à la fois donneur et accepteur de liaisons hydrogène.

La molécule d'eau isolée Ow(7) se greffe au groupement sulfate SO_4^{2-} en faisant des liaisons hydrogène avec les atomes d'oxygène O1 et O6 pour établir des chaînes selon l'axe c (Figure 3). Les atomes d'oxygène liés au cation Mg^{2+} font des liaisons hydrogène avec O1, O2, O3 et O7 générant ainsi des couches parallèles au plan (bc).

La Figure 4(a) montre que l'architecture du composé étudié présente des canaux de section rectangulaires se propageant suivant la direction [100] et qui sont occupés par des cations organiques (Figure 4(b)).

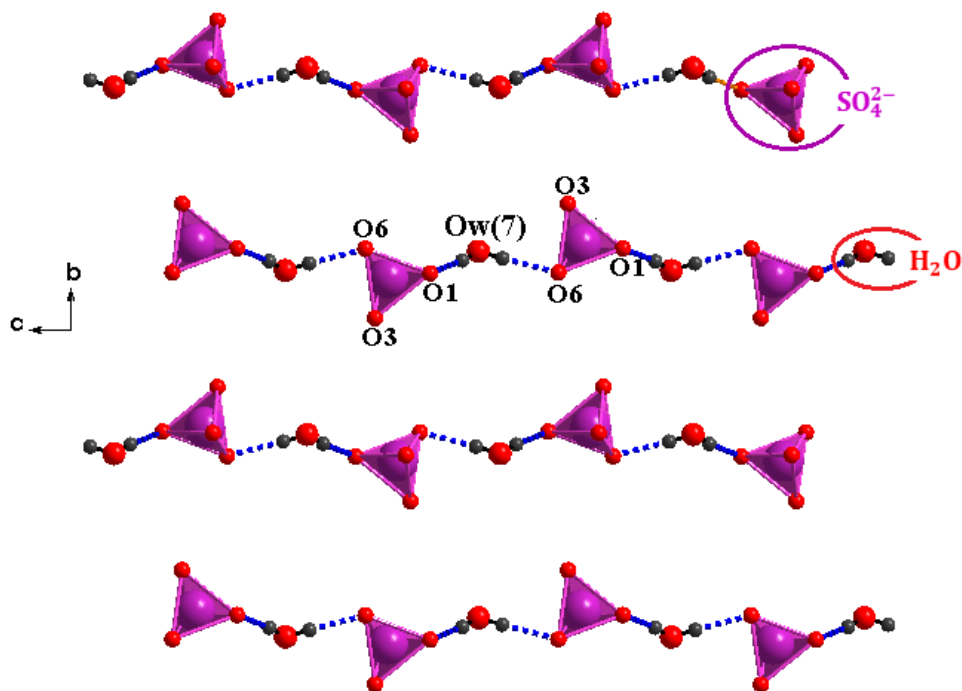


Figure 3 : Chaines formées suite à des liaisons hydrogène entre H_2O et SO_4^{2-} .

Les cations organiques sont connectés aux groupements sulfate SO_4^{2-} par 12 liaisons hydrogène, dont trois de type N-H...O et les autres de types C-H...O. La molécule d'eau Ow(7) est aussi impliquée dans une liaison hydrogène avec les cations organiques C4-H14...Ow7.

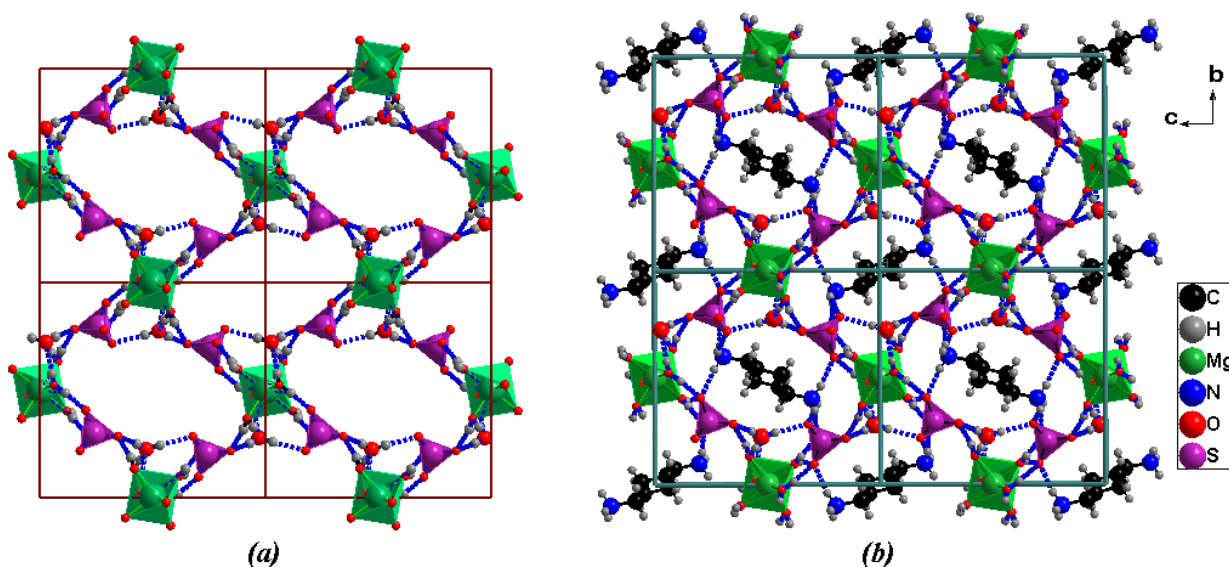


Figure 4 : (a) Canaux formés via des liens hydrogène entre groupements inorganiques (b) position des cations organiques au sein des canaux.

Les distances et les angles décrivant les liaisons hydrogène du composé $[(C_6H_{16}N_2)Mg(H_2O)_6]_{0.5}.SO_4.H_2O$ sont résumés dans le Tableau 6.

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

D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	Angle D-H...A (°)
N(1)-H(1)...O(3)	0,952 (39)	1,981 (39)	2,922 (4)	169,82 (337)
N(1)-H(2)...O(2)	0,892(39)	1,913(38)	2,792(4)	168,53(354)
N(1)-H(3)...O(6)	0,981 (48)	2,050 (51)	2,877 (5)	140,67 (415)
O(4)-H(104)...O(1)	0,824 (64)	1,933 (66)	2,746 (4)	168,66 (623)
O(4)-H(204)...O(7)	0,872(56)	1,930(57)	2,757(5)	157,98(517)
O(5)-H(105)...O(3)	0,944 (53)	1,829 (52)	2,766 (4)	171,34 (455)
O(5)-H(205)...O(7)	0,810 (5)	2,020 (49)	2,810 (4)	164,77 (489)
O(7)-H(107)...O(6)	0,866 (53)	1,982 (53)	2,845 (5)	175,18 (481)
O(7)-H(207)...O(1)	0,814(48)	1,991(48)	2,783(4)	164,14(506)
O(8)-H(108)...O(3)	0,723(41)	2,117 (42)	2,825 (4)	166,51 (462)
O(8)-H(208)...O(2)	0,765 (43)	1,947 (43)	2,711 (5)	177,41 (427)
C(4)-H(14)...O(2)	1,025 (39)	2,970 (38)	3,657 (5)	125,11 (261)
C(4)-H(14)...O(6)	1,025 (39)	2,711 (40)	3,665 (5)	155,01 (288)
C(4)-H(14)...O(7)	1,025 (39)	2,809 (37)	3,677 (5)	142,63 (276)
C(4)-H(24)...O(1)	0,982 (27)	2,630 (25)	3,496 (4)	147,26 (196)
C(4)-H(24)...O(3)	0,982 (27)	2,904 (26)	3,645 (4)	133,04 (190)
C(5)-H(15)...O(1)	0,927 (27)	2,748 (29)	3,551 (5)	145,63 (213)
C(5)-H(15)...O(3)	0,927 (27)	3,149 (30)	3,830 (5)	131,87 (204)
C(5)-H(25)...O(6)	0,988 (37)	2,890 (37)	3,561 (4)	125,94 (272)
C(6)-H(16)...O(1)	1,008 (26)	2,878 (27)	3,662 (5)	135,07 (189)
C(6)-H(16)...O(6)	1,008 (26)	2,880 (28)	3,278 (4)	104,34 (182)

IV. Etude par spectroscopie infrarouge du $[(C_6H_{16}N_2)Mg(H_2O)_6]_{0.5}.SO_4.H_2O$

IV-1. Dénombrement des modes de vibration

Afin d'interpréter les spectres d'absorption IR, nous avons, préalablement à l'étude expérimentale, mis en œuvre la théorie des groupes pour prévoir le nombre de modes de vibration et en particulier ceux actifs en absorption IR.

Le composé hybride $[(C_6H_{16}N_2)Mg(H_2O)_6]_{0.5}.SO_4.H_2O$ cristallise dans un système monoclinique de groupe d'espace $P2_1/n$, de nombre de motifs par maille $Z = 4$ et de groupe facteur C_{2h} . A l'exception du cation métallique Mg, tous les atomes de cette phase occupent la même position générale 4e de Wyckoff ce qui explique que les groupes SO_4^{2-} et H_2O ont C_1 comme groupe de site. L'atome Mg est placé dans des sites 2b de symétrie C_i . Le groupement $C_6H_{10}(NH_3)_2$ contient un centre d'inversion au milieu du cycle, son groupe de site est C_i .

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 vibrations dont 351 modes optiques et trois modes acoustique de vibrations.

IV-1-1. Dénombrement par la méthode générale du groupe facteur

Le Tableau 7 illustre le détail du calcul et le résultat de la décomposition de Γ_{3N} en représentation irréductibles du groupe C_{2h} .

Tableau 7 : Dénombrement des modes de vibration de $[(C_6H_{16}N_2)Mg(H_2O)_6]_{0.5}.SO_4.H_2O$.

C_{2h}	E	$C_2(z)$	i	σ_h	
A_g	1	1	1	1	R_z x^2, y^2, z^2, xy
B_g	1	-1	1	-1	R_x, R_y xz, yz
A_u	1	1	-1	-1	z
B_u	1	-1	-1	1	x, y
12C	12	0	0	0	
2Mg	2	0	2	0	
4S	4	0	0	0	
4N	4	0	0	0	
32O	32	0	0	0	
64H	64	0	0	0	
Γ_R	118	0	2	0	
$2\cos\alpha\pm 1$	3	-1	-3	1	
Γ_M	354	0	-6	0	

$$\Gamma_{3N} = 87A_g \oplus 87B_g \oplus 90A_u \oplus 90B_u$$

Les modes actifs en Raman appartiennent aux représentations A_g, B_g et les modes actifs en IR aux représentations A_u, B_u . De ces derniers, il faut retrancher les trois modes acoustiques de fréquence nulle, ce qui aboutit au décompte suivant :

$$\Gamma_{\text{acoustique}} = 1A_u \oplus 2B_u$$

$$\Gamma_{\text{Raman}} = 87A_g \oplus 87B_g$$

$$\Gamma_{\text{IR}} = 89A_u \oplus 88B_u$$

Il est à remarquer que les modes actifs en Raman ne le sont pas en IR, ce qui nous permet de conclure que le groupe d'espace de ce composé est centrosymétrique.

IV-1-2. Dénombrement par la méthode du site

La méthode du site est appliquée aux groupements SO_4^{2-} , $C_6H_{10}(NH_3)_2$ et H_2O . Afin de ne pas avoir redondance de modes, nous considérons Mg comme un atome isolé. Le dénombrement des modes vibrationnels de $[(C_6H_{16}N_2)Mg(H_2O)_6]_{0.5}.SO_4.H_2O$ est réalisé en utilisant la corrélation entre les groupes moléculaires, les groupes de site et le groupe facteur du cristal. Le Tableau 8 présente les groupes moléculaires et les groupes de sites des différentes entités constitutives du composé $[(C_6H_{16}N_2)Mg(H_2O)_6]_{0.5}.SO_4.H_2O$.

Tableau 8 : Groupes moléculaire et groupes de site des entités de $[(C_6H_{16}N_2)Mg(H_2O)_6]_{0.5}.SO_4.H_2O$.

Entité moléculaire	Groupe moléculaire (GM)	Groupe de site (GS)
$C_6H_{10}(NH_3)_2$	C_{2h}	C_i
SO_4^{2-}	T_d	C_1
H_2O	C_{2v}	C_1
Mg	—	C_i

IV-1-2-1. Différents modes de vibration de l'ion SO_4^{2-}

L'ion sulfate contient 5 atomes correspondant à $(3 \times 5) - 6 = 9$ modes normaux de vibrations. Les 6 autres sont les mouvements de translation et de rotation de l'ensemble de l'anion. L'ion SO_4^{2-} possède, à l'état libre, la symétrie T_d . En appliquant la méthode d'invariance des noyaux par les différentes opérations de symétrie, on déduit les caractères vibratoires de cet ion (Tableau 9).

Tableau 9 : Table de caractères du groupe ponctuel C_{2h} et détermination des caractères de vibration de l'ion libre SO_4^{2-} .

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	
A_1	1	1	1	1	1	<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="margin-right: 10px;">(R_x, R_y, R_z)</div> <div style="margin-right: 10px;">(x, y, z)</div> <div style="border-left: 1px solid black; padding-left: 10px;"> $x^2 + y^2 + z^2$ $2z^2 - x^2 - y^2$; $x^2 - y^2$ (xy, xz, yz) </div> </div>
A_2	1	1	1	-1	-1	
E	2	-1	2	0	0	
T_1	3	0	-1	1	-1	
T_2	3	0	-1	-1	1	
N_j	5	2	1	1	3	
$2\cos\alpha \pm 1$	3	0	-1	-1	1	
Γ_{3N}	15	0	-1	-1	3	

Le nombre de répétition d'un mode de même symétrie à des fréquences différentes est donné comme suit :

$$n(A_1) = \frac{1}{24} (15 + 0 - 3 - 6 + 18) = 1$$

$$n(A_2) = \frac{1}{24} (15 + 0 - 3 + 6 - 18) = 0$$

$$n(E) = \frac{1}{24} (30 + 0 - 6 + 0 + 0) = 1$$

$$n(T_1) = \frac{1}{24} (45 + 0 + 3 - 6 - 18) = 1$$

$$n(T_2) = \frac{1}{24} (45 + 0 + 3 + 6 + 18) = 3$$

Les degrés de liberté de l'ion SO_4^{2-} sont écrits sous forme de représentations irréductibles comme suit :

$$\Gamma_{3N}(SO_4^{2-}) = A_1 \oplus E \oplus T_1 \oplus 3T_2$$

Parmi les 15 degrés de liberté, il faut retrancher les représentations irréductibles associées aux trois mouvements de translation et celles associées aux trois mouvements de rotation :

$$\Gamma_{rot}(SO_4^{2-}) = T_1$$

$$\Gamma_{trans}(SO_4^{2-}) = T_2$$

Il reste 9 modes internes de vibration qui se distribuent en 1 bande simplement dégénérée, 1 bande doublement dégénérée et 2 bandes triplement dégénérées :

$$\Gamma_{m.i.}(SO_4^{2-}) = A_1(R) \oplus E(R) \oplus 2T_2(R,IR).$$

L'ion SO_4^{2-} possède quatre vibrations fondamentales qui sont ν_1 (étirement symétrique), ν_2 (déformation symétrique), ν_3 (étirement antisymétrique) et ν_4 (déformation antisymétrique). Les vibrations ν_3 et ν_4 d'espèce T_2 sont actives en IR et en Raman alors que ν_2 d'espèce E et ν_1 d'espèce A_1 ne sont actives qu'en Raman [26].

IV-1-2-2. Différents modes de vibration du cation $C_6H_{10}(NH_3)_2^{2+}$

Le groupement libre $C_6H_{10}(NH_3)_2$ possède les éléments de symétrie suivants : E, C_2 , σ_h et i ; par conséquent, il appartient au groupe de symétrie C_{2h} . Le nombre total de vibration est égal à 72 (3N avec N = 24). Pour détailler ce nombre, on considère la table de caractère du groupe C_{2h} et on applique la méthode d'invariance des noyaux par les différentes opérations de symétrie et on déduit les caractères vibratoires de l'ion $C_6H_{10}(NH_3)_2$ libre (Tableau 10).

Tableau 10 : Table de caractères du groupe ponctuel C_{2h} et détermination des caractères de la vibration de l'ion libre $C_6H_{10}(NH_3)_2$.

C_{2h}	E	C_2	i	σ_h		
A_g	1	1	1	1	R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B_g	1	-1	1	-1	R_x, R_y	xz, yz
A_u	1	1	-1	-1	z	
B_u	1	-1	-1	1	x, y	
N_j	24	0	0	8		
$2\cos\alpha \pm 1$	3	-1	1	1		
Γ_{3N}	72	0	0	8		

$$n(A_g) = \frac{1}{4}(72 + 8) = 20$$

$$n(B_g) = \frac{1}{4}(72 - 8) = 16$$

$$n(A_u) = \frac{1}{4}(72 - 8) = 16$$

$$n(B_u) = \frac{1}{4}(72 + 8) = 20$$

La représentation totale Γ_{3N} des différents modes de l'ion libre $C_6H_{10}(NH_3)_2$ s'écrit sous la forme :

$$\Gamma_{3N}(C_6H_{10}(NH_3)_2) = 20A_g \oplus 16B_g \oplus 16A_u \oplus 20B_u$$

Les représentations irréductibles associées aux mouvements de rotation et de translation, sont :

$$\Gamma_{Rot}(C_6H_{10}(NH_3)_2) = A_g \oplus 2B_g$$

$$\Gamma_{Trans}(C_6H_{10}(NH_3)_2) = A_u \oplus 2B_u$$

Finalement, les représentations irréductibles associées aux modes internes de vibration sont :

$$\Gamma_{m.i}(C_6H_{10}(NH_3)_2) = \Gamma_{3N} - \Gamma_{Rot} - \Gamma_{Trans}$$

$$\Gamma_{m.i}(C_6H_{10}(NH_3)_2) = 19A_g \oplus 14B_g \oplus 15A_u \oplus 18B_u$$

IV-1-2-3. Différents modes de vibration de la molécule H_2O

Les différents éléments de symétrie que porte la molécule d'eau isolée la range dans le groupe de symétrie C_{2v} . Etant constitué de 3 atomes, la molécule d'eau possède 9 modes de vibration. L'analyse par la théorie des groupes permet de déterminer la représentation totale des modes de vibration $\Gamma_{3N}(H_2O)$ et les représentations irréductibles des modes internes de vibration.

$$\Gamma_{3N}(H_2O) = 3A_1 \oplus A_2 \oplus 3B_1 \oplus 2B_2$$

$$\Gamma_{m.i}(H_2O) = 2A_1 \oplus B_1$$

IV-1-2-4. Différents modes de vibration de toutes les entités dans le cristal

La répartition des vibrations de SO_4^{2-} , de $\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ et de H_2O dans le groupe C_{2h} est obtenue en effectuant d'une part, des corrélations entre le groupe moléculaire et le groupe de site, et d'autre part, des corrélations entre le groupe de site et le groupe facteur de la maille. L'effet de site provoque, en général, un abaissement de symétrie et, par conséquent, un éclatement des modes dégénérés et une levée des interdictions imposées par les règles de sélection.

Les diagrammes de corrélation conduisent au dénombrement des modes de vibration internes et externes (rotation et vibration), dans le cristal, des entités SO_4^{2-} , $\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ et H_2O ainsi que les translations du cation Mg^{2+} considéré comme étant rigide. Pour ce dernier, trois modes seulement existent : ce sont les trois translations x, y et z des atomes dans le site.

- Modes internes de vibration

A partir des symétries connues des entités du cristal : G.M., G.S. et G.F., nous pouvons établir les diagrammes de corrélation des modes normaux de vibration internes en utilisant les tables de corrélation (Tableau 11).

Tableau 11 : Diagramme de corrélation mode interne des entités constituantes du cristal.

Groupement	G.M.	G.S.	G.F.
SO_4^{2-}	<p><u>T_d</u> A₁ E 2T₂</p>	<p><u>C₁</u> 9A</p>	<p><u>C_{2h}</u> 9A_g 9B_g 9A_u 9B_u</p>
$\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{NH}_3)_2^{2+}$	<p><u>C_{2h}</u> 19A_g 14B_g 15A_u 18B_u</p>	<p><u>C_i</u> 33A_g 33A_u</p>	<p><u>C_{2h}</u> 33A_g 33B_g 33A_u 33B_u</p>
H_2O	<p><u>C_{2v}</u> 2A₁ B₁</p>	<p><u>C₁</u> 3A</p>	<p><u>C_{2h}</u> 3A_g 3B_g 3A_u 3B_u</p>

Les modes de vibration internes des groupements SO_4^{2-} et $\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ ainsi que des molécules d'eau se répartissent sur la base des représentations irréductibles du groupe facteur C_{2h} de la façon suivante :

$$\Gamma_{\text{m.i}}(\text{SO}_4^{2-}) = 9\text{A}_g \oplus 9\text{B}_g \oplus 9\text{A}_u \oplus 9\text{B}_u$$

$$\Gamma_{\text{m.i}}(\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{NH}_3)_2^{2+}) = 33\text{A}_g \oplus 33\text{B}_g \oplus 33\text{A}_u \oplus 33\text{B}_u$$

$$\Gamma_{\text{m.i}}(\text{H}_2\text{O}) = 3\text{A}_g \oplus 3\text{B}_g \oplus 3\text{A}_u \oplus 3\text{B}_u$$

Il existe 4 séries de molécules H_2O ayant la même symétrie, il faut donc multiplier les résultats obtenus pour H_2O par 4 pour faire le bilan. En regroupant les modes de vibration des différents groupements, nous trouvons :

$$\Gamma_{\text{m.i}}(\text{cristal}) = 54\text{A}_g \oplus 54\text{B}_g \oplus 54\text{A}_u \oplus 54\text{B}_u$$

La simple lecture des diagrammes de corrélation nous permet de suivre l'évolution des modes de vibration de chaque entité dans le cristal.

Pour le groupement SO_4^{2-} , les modes A_1 et E inactifs en IR dans le cas d'un groupement isolé, deviennent actifs pour un groupement soumis au champs cristallin. La vibration A_1 conduit à 4 modes internes A_g , B_g , A_u et B_u dont 2 sont actifs en IR : A_u et B_u . La vibration E conduit à 8 modes internes 2A_g , 2B_g , 2A_u et 2B_u dont 4 actifs en IR : 2A_u et 2B_u . Chaque mode T_2 actif en IR dans le cas d'un groupement isolé donne trois modes actifs en IR pour un groupement intégré. Les vibrations T_2 donnent 24 modes internes 6A_g , 6B_g , 6A_u et 6B_u dont 12 sont actifs en IR : 6A_u et 6B_u .

En conclusion, le spectre IR du groupement SO_4^{2-} , intégré dans le cristal, est caractérisé théoriquement par 4 séries fondamentales de bandes, soit au total 18 vibrations actives en IR. Néanmoins, les effets de couplages provoquent des séparations très faibles, inobservables dans les spectres obtenus avec des appareils de résolution moyenne [25]. L'enregistrement fait apparaître uniquement l'enveloppe de ces vibrations.

Pour chaque molécule d'eau, les deux modes A_1 actifs en IR conduisent à 8 modes internes 2A_g , 2B_g , 2A_u et 2B_u dont 4 actifs en IR : 2A_u et 2B_u . La vibration B_1 , active en IR, conduit à 4 modes internes dont 2 sont actifs en infrarouge A_u et B_u . Les effets de couplages sont en général inobservables, le spectre IR des molécules d'eau comporte donc 3 larges bandes qui sont les enveloppes des vibrations de couplage. L'existence de liaison hydrogène entraîne une

modification de la nature des constantes de force et par conséquent, les fréquences de vibration seront décalées. En général, les deux bandes de vibration de valence symétrique et antisymétrique de l'eau ne sont pas séparables.

Pour un groupement $C_6H_{10}(NH_3)_2^{2+}$ isolé, de groupe de symétrie moléculaire C_{2h} , la théorie des groupes conduit à $\Gamma_{m.i}(C_6H_{10}(NH_3)_2^{2+}) = 19A_g \oplus 14B_g \oplus 15A_u \oplus 18B_u$. Ces modes se transforment, sous l'effet du site, en $33A_g \oplus 33A_u$. Lors du passage du groupe de symétrie C_i à la maille cristalline de $[(C_6H_{16}N_2)Mg(H_2O)_6]_{0.5}.SO_4.H_2O$, de groupe facteur C_{2h} , le mode A_g s'éclate en deux modes ($A_g \oplus B_g$) alors que le mode A_u se transforme en ($A_u \oplus B_u$).

- Modes de vibration externes : Rotation

Les corrélations des modes de vibrations externes de rotation des groupements SO_4^{2-} , $C_6H_{10}(NH_3)_2^{2+}$ et des molécules H_2O entre G.M., G.S., et G.F., dérivant de la méthode du site, sont données dans le Tableau 12.

Tableau 12 : Diagramme de corrélation mode externe (Rotation).

Groupement	G.M.	G.S.	G.F.
SO_4^{2-}	<u>T_d</u> T ₁	<u>C₁</u> 3A	<u>C_{2h}</u> 3A _g 3B _g 3A _u 3B _u
$C_6H_{10}(NH_3)_2^{2+}$	<u>C_{2h}</u> A _g 2B _g	<u>C_i</u> 3A _g	<u>C_{2h}</u> 3A _g 3B _g
H ₂ O	<u>C_{2v}</u> A ₂ B ₁ B ₂	<u>C₁</u> 3A	<u>C_{2h}</u> 3A _g 3B _g 3A _u 3B _u

Nous trouvons :

$$\Gamma_{Rot}(cristal) = 18A_g \oplus 18B_g \oplus 15A_u \oplus 15B_u$$

- Modes de vibration externes : Translation

Pour les modes de vibrations externes de translation, les corrélations aboutissent aux résultats affichés dans le Tableau 13. 72 translations sont ainsi dénombrées dont 69 modes externes de translation et 3 modes acoustiques. En retranchant les trois modes acoustiques : $\Gamma_{\text{acoustique}} = 1A_u \oplus 2B_u$, la répartition des modes externes de translation se présente ainsi :

$$\Gamma_{\text{Tran}}(\text{cristal}) = 15A_g \oplus 15B_g \oplus 20A_u \oplus 19B_u$$

Tableau 13 : Diagramme de corrélation mode externe (Translation).

Groupement	G.M	G.S	G.F
SO ₄ ²⁻	<u>T_d</u> T ₂	<u>C₁</u> 3A	<u>C_{2h}</u> 3A _g 3B _g 3A _u 3B _u
C ₆ H ₁₀ (NH ₃) ₂ ²⁺	<u>C_{2h}</u> A _u 2B _u	<u>C_i</u> 3A _u	<u>C_{2h}</u> 3A _u 3B _u
H ₂ O	<u>C_{2v}</u> A ₁ B ₁ B ₂	<u>C₁</u> 3A	<u>C_{2h}</u> 3A _g 3B _g 3A _u 3B _u
Mg ²⁺		<u>C_i</u> 3A _u	<u>C_{2h}</u> 3A _u 3B _u

En combinant les différents modes internes et externes, la représentation totale des modes de vibration (après élimination des trois modes acoustiques ($A_u \oplus 2B_u$)), dans le composé hybride étudié [(C₆H₁₆N₂)Mg(H₂O)₆]_{0,5}.SO₄.H₂O, est décomposée en somme directe de représentation irréductible du groupe ponctuel C_{2h} sous la forme suivante :

$$\Gamma_{\text{Vib}}(\text{cristal}) = 87A_g \oplus 87B_g \oplus 89A_u \oplus 88B_u$$

Les 351 modes optiques actifs sont divisés en 135 modes de vibrations externes (72 translations et 66 rotations) et 216 modes internes. Le Tableau 14 résume les résultats obtenus.

Tableau 14 : Bilan des résultats obtenu pour les modes de vibration.

	Nombre total de modes actifs	Nombre de modes internes	Nombre de modes de translation	Nombre de modes de rotation	Nombre de modes acoustique	Activité
A _g	87	54	15	18	0	Raman
B _g	87	54	15	18	0	Raman
A _u	90	54	20	15	1	I.R
B _u	90	54	19	15	2	I.R
Somme	354	216	$\frac{69}{135}$	$\frac{66}{135}$	3	

La Table des caractères du groupe C_{2h} permet de préciser que les deux modes A_g et B_g sont actifs en spectroscopie Raman, alors que A_u et B_u sont actifs en infrarouge. Ce résultat respecte le principe d'exclusion Raman-infrarouge lié à l'existence d'un centre de symétrie dans le groupe C_{2h}. 174 raies sont alors considérées pour la diffusion Raman et 177 bandes pour l'absorption Infrarouge.

IV-2. Interprétation du spectre d'absorption infrarouge du composé hybride [(C₆H₁₆N₂)Mg(H₂O)₆]0.5.SO₄.H₂O

Le spectre d'absorption infrarouge de [(C₆H₁₆N₂)Mg(H₂O)₆]0.5.SO₄.H₂O est représenté entre 400 et 4000 cm⁻¹. Les attributions des différentes fréquences observées ont été réalisées en se basant sur les modes de vibration caractéristiques des groupements SO₄²⁻, des cations C₆H₁₀(NH₃)₂²⁺ et des molécules de H₂O. L'assignation des modes du réseau est délicate. Néanmoins, en nous référant sur les travaux antérieurs, nous avons proposé une tentative d'assignation des modes de vibrations observés. Les fréquences relatives aux différents types de mouvements au sein du composé étudié, sont relevées à partir du spectre d'absorption IR donné dans la Figure 5.

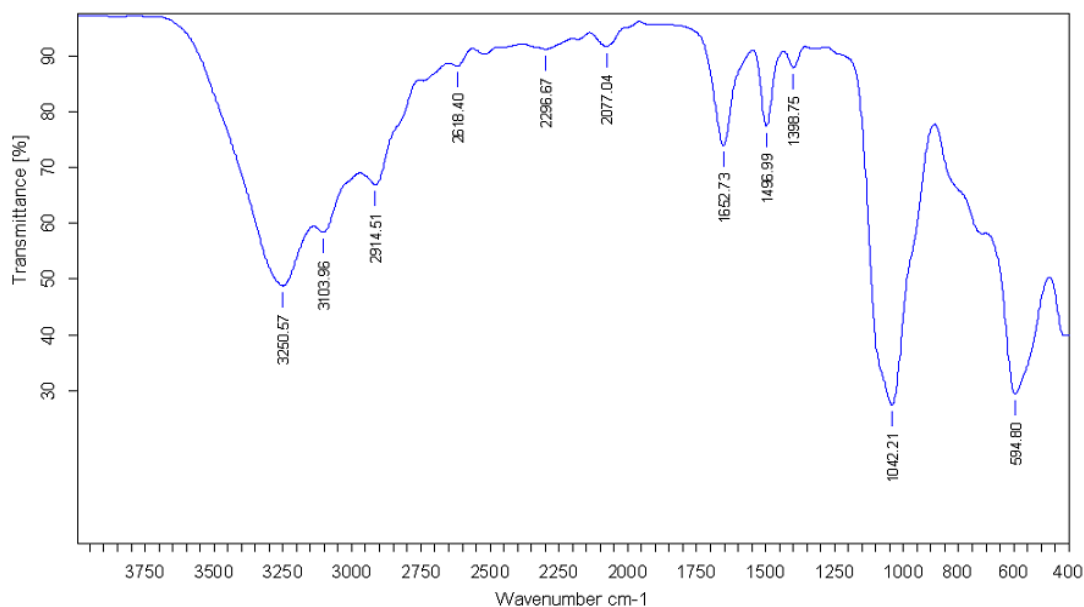


Figure 5 : Spectre d'absorption infrarouge de $[(C_6H_{16}N_2)Mg(H_2O)_6]_{0.5}.SO_4.H_2O$.

IV-2-1. Modes internes des groupements SO_4^{2-}

Comme il a été indiqué précédemment, l'analyse par la théorie des groupes de l'ion libre SO_4^{2-} , de symétrie T_d , montre que la représentation des modes internes de vibration est $A_1 \oplus E \oplus 2F_2$. Les modes monodimensionnel A_1 et bidimensionnel E , inactifs en IR et actifs en Raman, sont attribués respectivement aux mouvements symétriques de valence et de déformation de fréquences ν_1 et ν_2 [26]. Le mode F_2 tridimensionnel, actif en IR et en Raman, correspond aux vibrations asymétriques de valence et de déformation de fréquences ν_3 et ν_4 respectivement [26, 27].

Les fréquences précises des vibrations de l'ion tétraédriques "libre" SO_4^{2-} , de symétrie idéale T_d , dans des solutions aqueuses sont : $\nu_1 = 983 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 = 450 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_3 = 1105 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_4 = 611 \text{ cm}^{-1}$ [28]. En passant à l'état solide, ces modes normaux peuvent passer à des fréquences plus basses ou plus élevées. Herzberg [29] avait attribué à ces fréquences de vibration les valeurs suivantes : $\nu_1 = 981 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 = 451 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_3 = 1104 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_4 = 613 \text{ cm}^{-1}$.

D'après l'analyse de la symétrie du site, 18 bandes devraient apparaître dans le spectre IR de l'ion SO_4^{2-} dans le cristal étudié : 8 correspondent aux modes de valence (2 symétriques et 6 asymétriques) et 10 aux modes de déformation (4 symétriques et 6 asymétriques). Cependant, le nombre de bandes obtenues est considérablement inférieur à celles prédites par la corrélation.

Pour interpréter le spectre infrarouge, nous nous sommes basés sur les travaux réalisés sur des sulfates organiques [16, 19, 30, 31]. Le nombre et la position des bandes fondamentales de l'ion SO_4^{2-} dépendent de la symétrie et du degré de déformation de cet ion. Il est aussi influencé, dans certains cas, par la présence de molécules d'eau dans la structure [32] et par le degré d'hydratation [25].

Les huit bandes infrarouges prévu selon l'analyse de corrélation pour les modes de valence des ions sulfate fusionnent en deux bandes, l'une correspond à la vibration de valence symétrique ν_1 et apparaît sous forme d'un épaulement à 850 cm^{-1} , l'autre, large et intense, est attribuée à la vibration de valence asymétrique ν_3 et localisée à 1042 cm^{-1} . Petrusovski et Soptrajanov [33] ont rapporté que l'intensité de la bande de vibration de valence symétrique ν_1 reflète le degré de distorsion des ions sulfates SO_4^{2-} : l'intensité est d'autant plus grande que la distorsion de l'ion polyatomique est forte ; par conséquent, les ions sulfate présents dans notre composé sont presque réguliers.

Les modes de déformation des ions sulfate conduisent à l'apparition de deux larges bandes à 438 et à 595 cm^{-1} , la bande de fréquence élevée est attribuée au mouvement de déformation asymétrique ν_2 , l'autre au mode symétrique ν_4 .

L'ensemble des données expérimentales indique une symétrie tétraédrique presque parfaite pour l'ion SO_4^{2-} dans notre composé. Nous pouvons aussi conclure que les effets du champ cristallin et du couplage sont très faible.

IV-2-2. Modes internes des molécules d'eau H_2O

La molécule d'eau isolée possède trois modes normaux de vibration interne non dégénérés ($2A_1 \oplus B_1$). Ces vibrations sont notées ν_1 , ν_3 et ν_2 , et sont respectivement dues à la vibration 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_2O . Herzberg [29] a indiqué que les valeurs de ces différentes fréquences de vibration pour une molécule H_2O libre, c'est-à-dire sous forme gaz sont :

$$\nu_1 = 3657 \text{ cm}^{-1} ; \nu_2 = 1595 \text{ cm}^{-1} ; \nu_3 = 3756 \text{ cm}^{-1}.$$

La cellule élémentaire du composé étudié contient 4 molécules d'eau cristallographiquement différentes. Chacune d'elles se trouvent sur un site de symétrie C_1 . Les modes de valence ν_1 et ν_3 sont prévus d'afficher 8 bandes IR dans la région de haute fréquence. Cependant, les 4 molécules sont soumises à un champ cristallin de même symétrie, elles vont donc vibrer à la même fréquence car elles sont perturbées de la même façon.

D'autre part, le nombre de bandes obtenues est nettement inférieur à la prévision théorique selon l'analyse par effet de couplage, ce qui indique que de fortes interactions se produisent entre les oscillateurs OH identiques [34, 35].

L'existence de ponts hydrogène, confirmée par l'analyse cristallographique, modifie la nature des constantes de force ce qui entraîne une modification des fréquences de valence et de déformation des bandes IR des molécules d'eau. Les bandes d'élongation ν se déplacent vers des fréquences plus basses et s'accompagnent généralement d'un accroissement d'intensité et d'un élargissement de la bande. La vibration de déformation angulaire δ se déplace habituellement vers des fréquences plus élevées, ce déplacement est moins prononcé que celui des fréquences d'élongation.

La bande large centrée à 3250 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de valence des molécules d'eau impliquées dans des liaisons hydrogène. La vibration de déformation δ apparaît sous forme de bande large à 1653 cm^{-1} . Les larges massifs obtenus doivent contenir plusieurs composantes.

IV-2-3. Modes internes des groupements $C_6H_{10}(NH_3)_2^{2+}$

Pour ce groupement, nous remarquons que le nombre de bandes observées est excessivement inférieur au nombre théorique de vibrations fondamentales, plusieurs phénomènes peuvent réduire ce nombre : les fréquences fondamentales peuvent se situer en dehors de la région étudiée (4000 et 400 cm^{-1}), les bandes sont trop faibles pour être observées ou encore chevauchement de bandes ayant des fréquences de vibrations proches.

En l'absence de liaisons hydrogène, les vibrations d'élongation de la liaison N-H se présentent sous forme d'une bande fine entre 3300 et 3500 cm^{-1} . Si les hydrogènes sont engagés dans des liaisons Hydrogène, ils auront pour effet d'affaiblir les liens N-H (fréquences plus basses) et de causer un élargissement des bandes. Pour les liaisons C-H, leurs bandes de vibration

d'élongation s'étendent sur une plage allant de 2850 à 3100 cm^{-1} . Un des intérêts principaux est que les vibrations des liaisons C-H dépendent largement de l'atome de carbone portant l'hydrogène : les hydrogènes liés à un carbone saturé présentent leurs bandes de vibration en deçà de 3000 cm^{-1} , alors que dans le cas d'un carbone insaturé, ces bandes sont au-delà de cette valeur.

Pour attribuer les principales bandes du spectre infrarouge, nous nous sommes basés sur les travaux réalisés pour des composés contenant le trans-1,4-diaminocyclohexane $(\text{C}_6\text{N}_2\text{H}_{16})_{0,5}$ $[\text{M}(\text{HPO}_3)\text{F}]$ (M = Fe et Co) [24] et $[\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2][\text{In}_2\text{Se}_3(\text{Se}_2)]$ [36]. L'analyse des vibrations fondamentales se fera en considérant successivement la région des vibrations de valence et celle des vibrations de déformation.

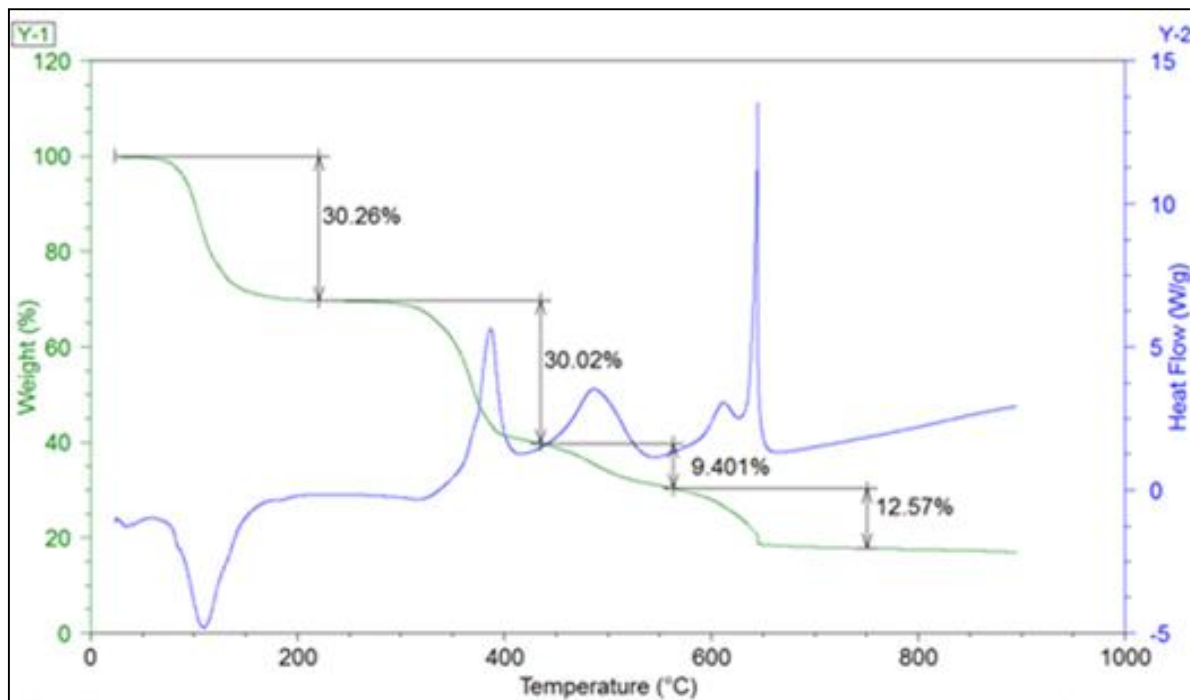
Dans la région des vibrations de valence, nous attribuons les deux bandes larges et intenses situées vers 3104 et 2914 cm^{-1} au mode de vibration de valence symétrique $\nu(-\text{NH}_3)^+$ et $\nu(-\text{CH}_2)$ respectivement. Les étirements symétrique et antisymétrique ont presque la même énergie. La bande très faible à 1240 cm^{-1} correspond à la vibration de valence $\nu(\text{C-N})$.

Nous observons sur le spectre IR la bande faible autour de 1399 cm^{-1} attribuable aux vibrations de déformation des liaisons C-H et celle à 1497 cm^{-1} d'intensité moyenne correspondant aux vibrations de déformation des liaisons N-H.

V. Etude du comportement thermique de la phase hybride $[(\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2)\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_{0,5}.\text{SO}_4.\text{H}_2\text{O}$

Pour examiner l'évolution thermique de notre phase hybride, nous avons utilisé conjointement l'analyse thermogravimétrique (ATG) et l'analyse thermique différentielle (ATD). Les thermogrammes obtenus sont présentés sur la Figure 6.

Figure 6 : Analyses thermogravimétrique (ATG) et thermique différentielle (ATD) du composé $[(C_6H_{16}N_2)Mg(H_2O)_6]_{0.5}.SO_4.H_2O$



La courbe ATG du composé $[(C_6H_{16}N_2)Mg(H_2O)_6]_{0.5}.SO_4.H_2O$ présente quatre paliers de perte de masse d'un total de 82,25% entre 70 et 644°C. Le phénomène de déshydratation se produit en une seule étape entre 70 et 170°C. La perte de masse lors de ce processus, ayant pour valeur 30,26%, est en bon accord avec la valeur théorique qui est de l'ordre de 30,23%. La courbe ATD coïncide exactement avec la perte de masse observée et présente une réaction endothermique à 110°C.

Entre 287 et 412°C, la courbe ATG met en évidence une deuxième perte de masse, accompagnée d'un pic exothermique sur la courbe ATD dont le maximum est à 382°C. Cette perte peut être attribuée au départ de la molécule de diaminocyclohexane et d'un atome d'oxygène du groupement SO_4 , il s'agit de l'atome O(2) qui est lié à l'entité organique par une liaison hydrogène qui est la plus forte parmi les autres, en plus, cet atome présente une longue distance à l'atome de soufre S. La perte de masse expérimentale (30,0 %) est proche de la perte de masse théorique (31,08%).

Les deux derniers paliers, dont les pertes de masse de 9,40% et de 12,57%, se produisent, respectivement, entre 435 et 568°C et entre 568 et 644°C et sont associées à des effets exothermiques. Les différentes combinaisons possibles ne permettent pas de les expliquer.

Enfin, la courbe ATD montre l'existence d'un pic exothermique, vers 644°C, sans perte de masse attribuée, probablement à une recristallisation du composé traité.

VI. Evaluation des propriétés anti-oxydantes

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 les maladies neurodégénératives [37, 38]. 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. Les antioxydants employés peuvent être de nature organique manifesté par les composés phénoliques ou de nature organométallique, d'où le cas des complexes de métaux de transition [39, 40].

L'évaluation de l'activité antioxydante fournit 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 de piégeage d'un radical libre. Parmi ces tests in vitro trois ont été établis, il s'agit du test de DPPH (2,2'-diphényle-1-picrylhydrazyl), le test de FRAP (Ferric reducing-antioxidant power) et le test de phosphomolybdène. Le principe de tous ces tests est basé sur le mécanisme de transfert d'électron ou de transfert de proton.

VI-1. Test de DPPH

VI-1-1. Principe de la méthode

Le radical DPPH est l'un des composés les plus utilisés pour l'évaluation in vitro de l'activité antioxydante en raison de sa stabilité radicalaire et de la simplicité de l'analyse. Dans cet essai, l'antioxydant réduit et décolore le radical DPPH, à un composé jaune le diphenylpicryl hydrazine (Figure 7), l'ampleur de la réaction dépendra de la capacité des antioxydants de donner l'hydrogènes. Les résultats obtenus sont exprimés en pourcentage d'inhibition du radical libre DPPH en fonction des concentrations des composés.



Figure 7 : Le DPPH après réduction par le BHT.

VI-1-2. Protocole expérimental et résultats

Le Protocole adapté pour l'évaluation de la capacité de la phase $[(C_6N_2H_{16})Mg(H_2O)_6]_{0,5}.SO_4.H_2O$ à piéger les radicaux libres est celui rapporté par Blois [41]. Le DPPH, 2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl ($C_{18}H_{12}N_5O_6$), est solubilisé dans le méthanol absolu pour en 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 du composé. 100 μ 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 515 nm par un spectrophotomètre UV-visible après 30 min. Pour chaque dilution, on prépare un blanc, constitué de 100 μ 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 μ L de méthanol. Le contrôle positif est représenté par une solution d'un antioxydant standard le BHT (Butylhydroxytoluène) 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 moyennant la formule suivante :

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

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

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

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.

L'évolution du pourcentage d'inhibition des radicaux libres DPPH en fonction de la concentration du système $[(C_6N_2H_{16})Mg(H_2O)_6]_{0,5}.SO_4.H_2O$ est illustrée dans la Figure 8. Le paramètre IC_{50} est trop inférieur par rapport au pourcentage d'inhibition du BHT. Ce résultat montre que la structure de sulfate hybride présente un faible effet sur le piégeage des radicaux libres, cela est probablement dû à l'absence des protons labiles dans la structure cristalline.

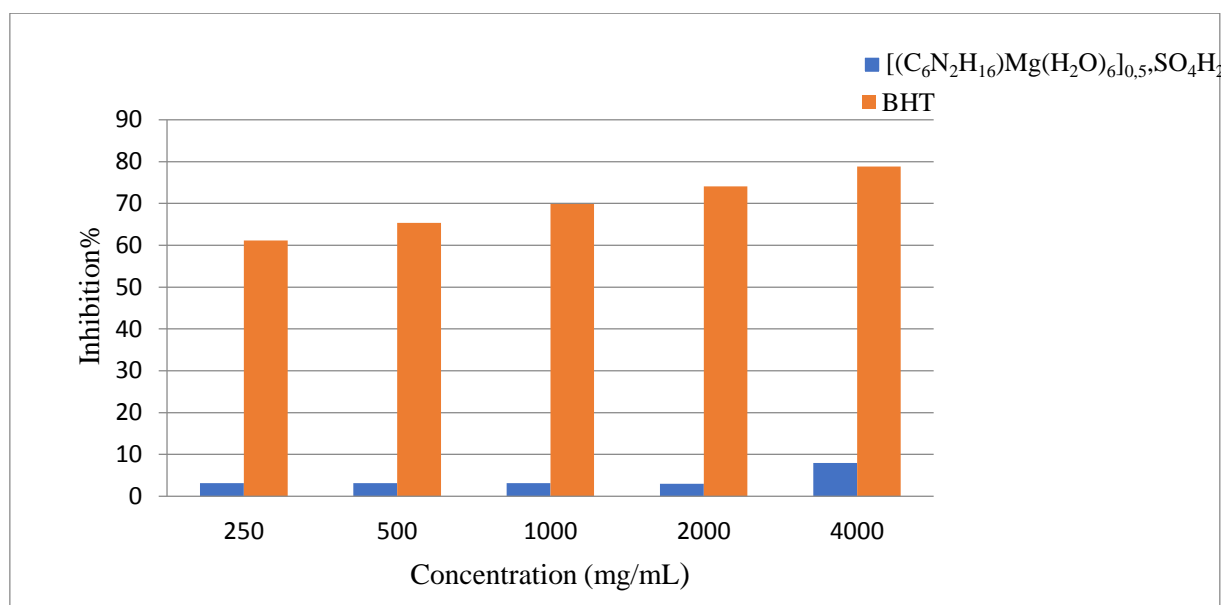


Figure 8 : Pourcentage d'inhibition du radical DPPH en fonction de la concentration du composé $[(C_6N_2H_{16})Mg(H_2O)_6]_{0,5}.SO_4.H_2O$ et celui du BHT.

VI-2. Test de FRAP

VI-2-1. Principe de la méthode

La méthode FRAP (Ferric Reducing Antioxidant Power) a été développée par Oyaizu [42], elle est basée sur la réduction de l'ion ferrique (Fe^{3+}) présent dans le complexe $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ en ion ferreux (Fe^{2+}). En fait, 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 des composés testés.

VI-2-2. Protocole expérimental et résultats

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 [$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$] 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. La manière la plus commune utilisée par la majorité des auteurs est de tracer les graphes des absorbances obtenues en fonctions des différentes concentrations utilisées pour les différentes fractions de la phase étudiée. L'augmentation de l'absorbance indique une augmentation du pouvoir réducteur des fractions testées.

La Figure 9, montre la variation de l'absorbance de l'acide gallique, de l'acide tannique, de l'acide ascorbique et du composé $[(\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2)\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_{0.5}.\text{SO}_4.\text{H}_2\text{O}$ en fonction de leur concentration. Nous observons que le pouvoir réducteur du composé est significatif mais il n'augmente pas avec la concentration. L'absorbance maximale de notre système hybride est inférieure à 0,5 pour une concentration de 1 mg/mL. Cette absorbance est faible par rapport à celle à celle des antioxydants standards dont la valeur dépasse 3 pour la même valeur de concentration. Il en résulte que la capacité de la structure $[(\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2)\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_{0.5}.\text{SO}_4.\text{H}_2\text{O}$ à réduire le complexe ferricyanure Fe^{3+} en fer ferreux est considérée comme négligeable par rapport à celle des antioxydants standards utilisés. Ce faible pouvoir réducteur de la phase hybride peut être justifié par la difficulté du composé à s'oxyder, d'où la nécessité d'une étude électrochimique pour pouvoir confirmer ce résultat.

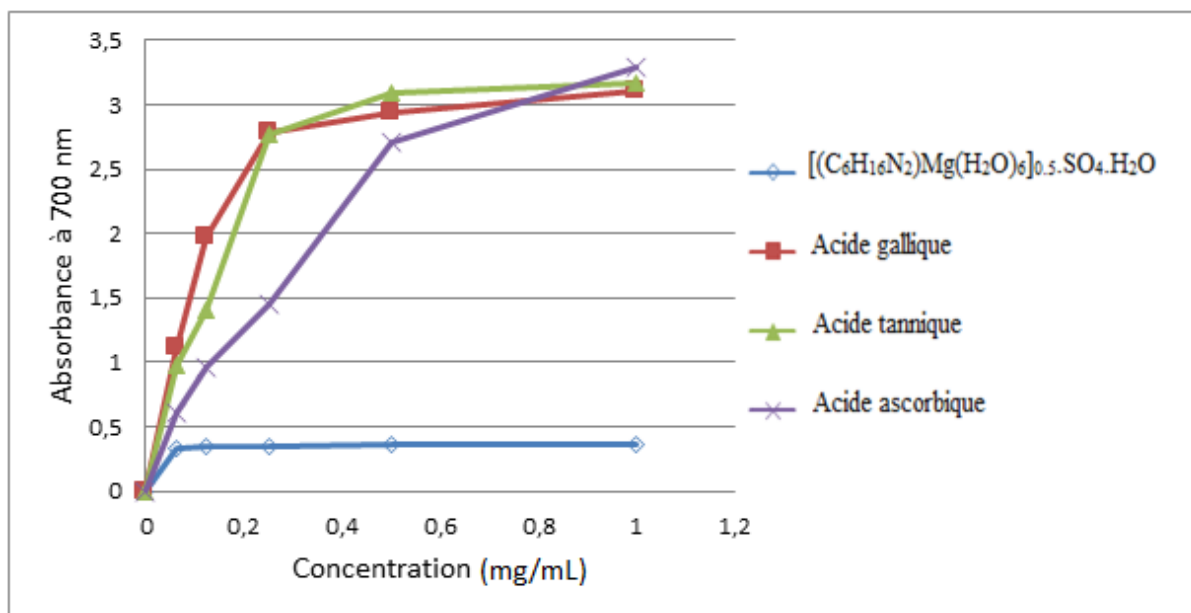


Figure 9 : Pouvoir réducteur du composé $[(C_6H_{16}N_2)Mg(H_2O)_6]_{0.5}.SO_4.H_2O$ comparé au pouvoir réducteur des acides standards.

VI-3. Test de phosphomolybdène

VI-3-1. Principe de la méthode

L'activité antioxydante de la structure cristalline a été évaluée par la méthode du phosphomolybdène selon la procédure décrite par Prieto et al. [43]. Le test est basé 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.

VI-3-2. Protocole expérimental et résultats

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 la 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.

La Figure 10 présente la capacité antioxydante totale de l'acide gallique, utilisé comme standard et de la phase $[(C_6H_{16}N_2)Mg(H_2O)_6]_{0.5}.SO_4.H_2O$. Ce test, exprimé en équivalent d'acide ascorbique, montre que la capacité antioxydante totale du sulfate hybride est faible par

rapport à celle de l'acide gallique. Nous remarquons que la capacité antioxydante totale du composé augmente avec sa concentration. Pour une concentration de 100 $\mu\text{g/mL}$ de $[(\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2)\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_{0.5}.\text{SO}_4.\text{H}_2\text{O}$, la capacité totale antioxydante est de l'ordre de 23 équivalents d'acide ascorbique. Par ailleurs, pour une même concentration de l'acide gallique, la capacité mesure 125 équivalents d'acide ascorbique. Ceci confirme le résultat précédemment établi par le test de FRAP qui montre que le pouvoir réducteur de l'acide gallique est nettement supérieur à celui du matériau hybride.

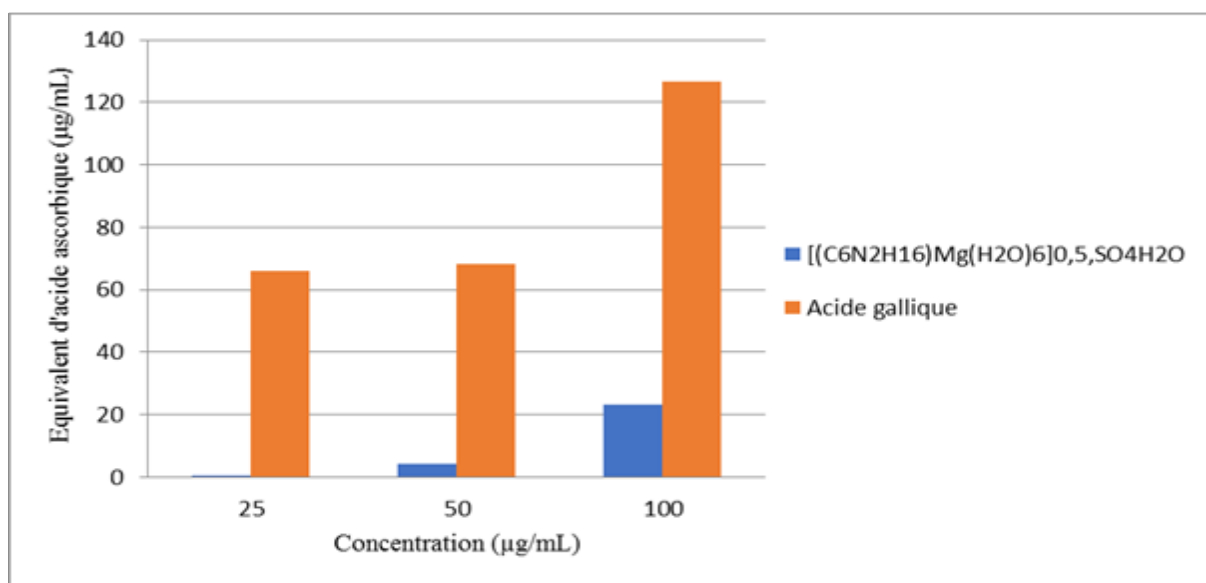


Figure 10 : Evolution de la capacité antioxydante totale en fonction de la concentration du système hybride $[(\text{C}_6\text{N}_2\text{H}_{16})\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_{0.5}.\text{SO}_4.\text{H}_2\text{O}$ et de l'acide gallique.

Conclusion

Au cours de cette partie de travail, nous avons présenté la synthèse de manière reproductible d'un nouveau matériau hybride à base de sulfate de magnésium et de 1,4 diaminocyclohexane de formule $[(\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2)\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_{0.5}.\text{SO}_4.\text{H}_2\text{O}$. Nous avons également étudié la structure cristalline à partir des données de diffraction des rayons X sur monocristal. Ce composé cristallise dans le système monoclinique avec le groupe d'espace $\text{P}2_1/\text{n}$. Sa structure peut être décrite par l'enchaînement, via de liaisons hydrogène, de trois groupements inorganiques $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6$, SO_4^{2-} et H_2O conduisant à des tunnels où logent les cations organiques. L'étude détaillée des interactions intra et intermoléculaires montre qu'il existe des liaisons hydrogène de type $\text{N-H}\dots\text{O}$, $\text{O-H}\dots\text{O}$ et $\text{C-H}\dots\text{O}$. Aucune liaison hydrogène n'a été mise en évidence entre les cations organiques. Nous avons aussi présenté nos résultats du dénombrement des modes de vibration par la théorie des groupes et nous avons proposé, par la suite, une tentative

d'attribution de ces modes. L'analyse thermique a montré que le sulfate hybride de magnésium est stable jusqu'à 70°C, puis il se décompose selon quatre étapes, relatif au départ des molécules d'eau et du diaminocyclohexane. Les tests de DPPH, de FRAP et de phosphomolybdène ont été utilisés afin d'évaluer l'activité antioxydante de la phase étudiée. Ces tests ont montré que notre composé hybride présente une propriété antioxydante faible par rapport à celle des antioxydants de référence (BHT, acide gallique, et acide tannique).

Références bibliographiques

1. Hajlaoui F., Yahyaoui S., Naïli H., Mhiri T., Bataille T., *Polyhedron*, 28 (2009) 2113-2118.
2. Hu X., Guo J., Liu C., Zen H., Wang Y., & Du W., *Inorganica Chimica Acta*, 362 (2009) 3421-3426.
3. Rao C. N. R., Sampathkumaran E. V., Nagarajan R., Paul G., Behera J. N., Choudhury A., *Chemistry of materials*, 16 (2004) 1441-1446.
4. Reki W., Naïli H., Mhiri T., Bataille T., *Solid State Sciences*, 11 (2009) 614-621.
5. Rekik W., Naïli H., Bataille T., Roisnel T., Mhiri T., *Inorganica chimica acta*, 359 (2006) 3954-3962.
6. Rekik W., Naïli H., Mhiri T., Bataille T., *Acta Crystallographica*, E 61 (2005) m629-m631.
7. Bataille T., Louër D., *Journal of Materials Chemistry*, 12 (2002) 3487-3493.
8. Naïli H., Rekik W., Bataille T., Mhiri T., *Polyhedron*, 25 (2006) 3543-3554.
9. Yahyaoui S., Rekik W., Naïli H., Mhiri T., Bataille T., *Journal of Solid State Chemistry*, 180 (2007) 3560-3570.
10. Rekik W., Naïli H., Bataille T., Mhiri T., *journal of Organometallic Chemistry*, 691 (2006) 4725-4732.
11. Bellitto C., Bauer E. M., Righini G., Altomare A., *Journal of magnetism and magnetic materials*, 272 (2004) 1060-1061.
12. Gutnick J. R., Muller E. A., Narducci Sarjeant A., Norquist A. J., *Inorganic chemistry*, 43 (2004) 6528-6530.
13. Paul G., Choudhury A., Nagarajan R., Rao C. N. R., *Inorganic chemistry*, 42 (2003) 2004-2013.
14. Paul G., Choudhury A., Sampathkumaran E. V., Rao C. N. R., *Angewandte Chemie International Edition*, 41 (2002) 4297-4300.
15. Yuan Y. P., Wang R. Y., Kong D. Y., Mao J. G., Clearfield A., *Journal of Solid State Chemistry*, 178 (2005) 2030-2035.
16. Bednarchuk T. J., Kinzhybalo V., Bednarchuk O., Pietraszko A., *Journal of Molecular Structure*, 1120 (2016) 138-149.
17. Bednarchuk T. J., Kinzhybalo V., Pietraszko A., *Acta Crystallographica*, C72 (2016) 432-441.
18. CrysAlisPro, Oxford Diffraction Ltd., Version 1.171.33.24 (release 17-11-2008 CrysAlis171.NET).

19. Saïd S., Elleuch S., Slepokura K., Lis T., Naïli H., *Journal of Molecular Structure*, 1114 (2016) 189-196.
20. Hawthorne F. C., Krivovichev S. V., Burns P. C., *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 40 (2000) 1-112.
21. Lu J., Schlueter J. A., Geiser U., *Journal of Solid State Chemistry*, 179 (2006) 1559-1564.
22. Ouellette W., Zubieta J., *Inorganica chimica acta*, 360 (2007) 3499-3503.
23. Cheng C. C., Chang W. K., Chiang R. K., Wang S. L., *Journal of Solid State Chemistry*, 183 (2010) 304-309.
24. Fernandez-Armas S., Mesa J. L., Pizarro J. L., Chung U. C., Arriortua M. I., Rojo T., *Journal of Solid State Chemistry*, 178 (2005) 3554-3562.
25. Delobel R. Thesis report, Université de Lille, Lille, (1970).
26. Herzberg G., *Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules*, D. Van Nostrand Company, Princeton, New Jersey, (1956).
27. Ross S. D., Farmer V. C., *Sulphates and other oxy-anions of group VI, The Infrared Spectra of Minerals*, Mineralogical Society England, 4 (1974) 423-444.
28. Nakamoto K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley and Sons, New York, (1986).
29. Millen, D., Herzberg G., *Molecular Spectra and Molecular Structure*, (1967).
30. Marchewka M. K., *Journal of Chemical Research*, 2003 (2003) 518-521.
31. Guerfel T., Jouini A., *Journal-Societe Chimique de Tunisie*, 4 (2000) 887-899.
32. Lane M. D., *American Mineralogist*, 92 (2007) 1-18.
33. Petrusevski V., Soptrajanov B., *Journal of Molecular Structure*, 175 (1988) 349-354.
34. Karadjova V., Kovacheva D., Stoilova D., *Vibrational Spectroscopy*, 75 (2014) 51-58.
35. Wildner M., Marinova D., Stoilova D., *Journal of Molecular Structure*, 1106 (2016) 440-451.
36. Ewing S. J., Powell A. V., Vaqueiro P., *Journal of Solid State Chemistry*, 184 (2011) 1800-1804.
37. Halliwell B., *The American journal of medicine*, 91 (1991) S14-S22.
38. Ozsoy N., Can A., Yanardag R., Akev N., *Food Chemistry*, 110 (2008) 571-583.
39. Thompson M., Williams C. R., Elliot, G. E. P., *Analytica Chimica Acta*, 85 (1976) 375-381.
40. Ejidike I. P., Ajibade P. A., *Molecules*, 20 (2015) 9788-9802.

41. Blois M. S., *Nature*, 181 (1958) 1199-1200.
42. Oyaizu, M., *The Japanese Journal of Nutrition and Dietetics*, 44 (1986) 307-315.
43. Prieto P., Pineda M., Aguilar M., *Analytical Biochemistry*, 269 (1999) 337-341.

Conclusion générale et perspectives

Les principaux résultats obtenus au cours de cette thèse avaient pour objectif la synthèse, la caractérisation par diffraction des rayons X sur monocristal, l'étude des modes normaux de vibrations, l'étude par spectroscopie vibrationnelle infrarouge ainsi que le comportement thermique de quelques nouveaux phosphites mixtes hydratés et de matériaux hybrides. La préparation de tous ces matériaux a été réalisée par voie douce. La diffraction des rayons X sur monocristal a permis de sonder l'intérieur des phases, diverses filiations architecturales ressortent de l'examen des structures.

Nous avons consacré une partie de ce travail à la synthèse de cinq nouveaux matériaux phosphites mixtes hydratés contenant un métal divalent et un métal alcalin. Les structures cristallines de ces matériaux ont été déterminées à partir des données de la diffraction des rayons X sur monocristal. Tous ces composés cristallisent dans la même classe de symétrie ($2/m$) du système monoclinique et présentent des arrangements moléculaires différents. Les phases $\text{Rb}_2[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ni}$) et $\text{K}_2[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$ présentent une structure tridimensionnelle constituée d'enchaînements des octaèdres RbO_6 (ou KO_6), $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6$ et de tétraèdres HPO_3 liés entre eux par les sommets. La stricte alternance entre RbO_6 (ou KO_6) et $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6$ par des arêtes A-O-M donne lieu à un cycle à 8 chaînons le long de l'axe c . Deux groupements phosphites sont logés dans chaque cycle. L'édifice cristallin est consolidé par un système tridimensionnel de liaisons hydrogène de types O-H...O, établies entre les atomes d'hydrogène des molécules d'eau et les atomes d'oxygène des groupements HPO_3^{2-} . Les deux composés $\text{Cs}_2[\text{M}'(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$ ($\text{M}' = \text{Co}, \text{Ni}$) sont isostructuraux et adoptent une structure cristalline différente des précédentes. Cette structure est construite par des octaèdres $\text{M}'(\text{H}_2\text{O})_6$ et des polyèdres $\text{Cs}(\text{H}_2\text{O})_8$ qui partagent leurs sommets via les atomes d'oxygène pour former des couches perpendiculaires à l'axe c . Les tétraèdres HPO_3 sont connectés aux autres groupements via des ponts hydrogène et assurent la jonction entre les couches. L'étude comparative entre les deux phosphites au Co et au Ni montre la très faible influence du changement de l'ion de transition sur la structure. L'étude structurale a été complétée par un dénombrement complet des modes de vibration dans le cristal et par une étude spectroscopique infrarouge. L'analyse par spectroscopie infrarouge montre que ces phosphites mixtes présentent des bandes caractéristiques des groupements HPO_3 et des molécules d'eau H_2O . Ces groupements sont légèrement perturbés par l'action du champ cristallin, ceci se manifeste par l'élargissement des bandes de vibration des composés étudiés. De plus, l'existence de ponts hydrogène entraîne le glissement et l'élargissement des bandes fondamentales de la molécule d'eau. L'étude du comportement thermique des matériaux étudiés a été réalisée au moyen des

deux analyses thermogravimétrique ATG et différentielle ATD. Le phénomène de déshydratation se produit en une seule étape. La perte de masse observée est en bon accord avec le pourcentage massique théorique.

L'axe de recherche sur les composés hybrides à matrice organique, nous a permis de synthétiser par voie humide deux nouveaux matériaux très riches en interactions hydrogène, assurant la jonction des différentes entités dans le cristal.

Le premier matériau hybride que nous avons pu isoler et identifier est un phosphite de zinc de formule $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3][\text{ZnCl}(\text{HPO}_3)]$. Il cristallise dans le groupe d'espace $Pbca$ du système orthorhombique. Sa structure est constituée par une alternance de couches cationiques et de couches anioniques orientées parallèlement au plan ab . L'ion métallique possède une coordination tétraédrique formée par un atome de chlore et trois atomes d'oxygène. La connexion entre les tétraèdres ZnO_3Cl et HPO_3 donne naissance à des couches contenant des cycles à 4 chaînons et des cycles à 8 chaînons. La cohésion cristalline est assurée par des liaisons hydrogène de type $\text{N-H}\dots\text{Cl}$, $\text{N-H}\dots\text{O}$, $\text{C-H}\dots\text{O}$ et $\text{C-H}\dots\text{Cl}$ établies entre les couches cationiques et les couches anioniques. L'analyse des spectres d'absorption infrarouge montre la présence de bandes caractéristiques des groupements HPO_3 et $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3$. Le dénombrement de leurs modes de vibrations a été effectué en utilisant la méthode de site et la méthode de Bhagavantham. Les résultats obtenus par les deux méthodes sont parfaitement en accord. L'analyse thermique présente une seule perte de masse qui commence vers $118\text{ }^\circ\text{C}$ et se termine vers $550\text{ }^\circ\text{C}$. Elle correspond à la dégradation de la matrice organique $\text{C}_6\text{H}_8\text{ClN}$.

Le deuxième matériau hybride organique-inorganique, élaboré au cours de ce travail est un sulfate de magnésium de formule $[(\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2)\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_{0.5}.\text{SO}_4.\text{H}_2\text{O}$ qui cristallise dans une maille monoclinique de symétrie $P2_1/n$. Sa structure cristalline est constituée par des octaèdres $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6$, des tétraèdres SO_4^{2-} , des molécules d'eau non coordonnées H_2O et des molécules de diaminocyclohexane diprotonées $[(\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2)^{2+}]$. La connexion des différentes entités inorganiques dans les trois directions via des liens hydrogène de type $\text{O-H}\dots\text{O}$ donne naissance à des tunnels parallèles à l'axe a où loge l'entité cationique organique. Cette dernière, assurant l'électroneutralité de l'édifice cristallin, est liée à la charpente inorganique au moyen de liaisons hydrogène de type $\text{N-H}\dots\text{O}$ et $\text{C-H}\dots\text{O}$. Le spectre infrarouge a été discuté en ce qui concerne les modes normaux des ions sulfate, des molécules d'eau et des cations organiques. L'analyse

thermique a montré que le composé se décompose à partir de 70°C selon un processus de quatre étapes qui s'achève à 644°C.

En perspectives, nous envisageons d'évaluer les performances catalytiques des matériaux étudiées dans ce travail dans plusieurs réactions chimiques. Nous prévoyons aussi l'application des phosphites mixtes en tant qu'inhibiteurs de corrosion afin de limiter l'attaque des matériaux métalliques.

Annexe

Tableau 1 : Coordonnées des positions atomiques et paramètres de déplacement isotropes (U_{iso}) ou équivalents (U_{eq}) du composé $Rb_2[Ni(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$

	x	y	z	U_{iso}^*/U_{eq}
Rb1	0,11673 (2)	0	0,02184 (11)	0,0418 (2)
Ni1	0,33334 (2)	0	0,24397 (11)	0,0209 (2)
Ni2	0	0	0	0,0258 (3)
P1	0,20531 (4)	0	0,3854 (2)	0,0166 (4)
P2	0,04708 (4)	0,5	0,3428 (2)	0,0152 (4)
O1	0,29526 (8)	0,2107 (4)	0,1489 (4)	0,0265 (9)
O2	0,37083 (8)	0,2183 (4)	0,3383 (4)	0,0229 (9)
O3	0,35849 (13)	0	-0,0600 (7)	0,0510 (19)
O4	0,31015 (12)	0	0,5541 (6)	0,0222 (13)
O5	-0,03720 (9)	-0,2043 (4)	0,1244 (4)	0,0280 (9)
O6	0,03460 (15)	0	0,2714 (7)	0,0361 (15)
O7	0,16139 (11)	0	0,4276 (6)	0,0254 (13)
O8	0,21852 (8)	0,1808 (4)	0,2698 (4)	0,0226 (8)
O9	0,06423 (11)	0,5	0,1154 (6)	0,0236 (12)
O10	0,05745 (7)	0,3200 (4)	0,4683 (4)	0,0215 (8)
H4	0,2989 (10)	0,095 (4)	0,598 (6)	0,0266*
H2a	0,3926 (6)	0,211 (6)	0,394 (6)	0,0275*
H5a	-0,0433 (12)	-0,304 (4)	0,064 (6)	0,0336*
H2b	0,3600 (11)	0,297 (5)	0,414 (6)	0,0275*
H1a	0,2741 (7)	0,195 (6)	0,208 (6)	0,0318*
H5b	-0,0409 (13)	-0,244 (6)	0,246 (3)	0,0336*
H6	0,0416 (12)	-0,100 (4)	0,328 (7)	0,0433*
H2	0,0060 (15)	0,5	0,328 (8)	0,0182*
H3a	0,3819 (6)	0	-0,087 (12)	0,0612*
H3b	0,346 (2)	0	-0,175 (6)	0,0612*
H1	0,2251 (14)	0	0,571 (8)	0,0199*
H1b	0,2989 (13)	0,234 (6)	0,021 (2)	0,0318*

Tableau 2 : Facteurs d'agitation thermique anisotrope (U^{ij}) du composé $Rb_2[Ni(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Rb1	0,0457 (4)	0,0471 (4)	0,0322 (4)	0	-0,0108 (3)	0
Ni1	0,0163 (4)	0,0288 (4)	0,0177 (4)	0	-0,0003 (3)	0
Ni2	0,0337 (7)	0,0243 (6)	0,0195 (6)	0	-0,0006 (4)	0
P1	0,0165 (7)	0,0174 (7)	0,0158 (7)	0	0,0007 (5)	0
P2	0,0141 (7)	0,0186 (7)	0,0128 (7)	0	-0,0009 (5)	0
O1	0,0190 (15)	0,0391 (17)	0,0214 (15)	0,0043 (14)	0,0024 (12)	0,0077 (13)
O2	0,0141 (14)	0,0239 (16)	0,0308 (16)	0,0002 (13)	-0,0017	-0,0003
O3	0,018 (2)	0,121 (4)	0,014 (2)	0	0,0023 (18)	0
O4	0,028 (2)	0,018 (2)	0,021 (2)	0	0,0073 (16)	0
O5	0,0434 (18)	0,0237 (16)	0,0170 (15)	-0,0118	0,0058 (13)	-0,0001
O6	0,067 (3)	0,016 (2)	0,025 (2)	0	-0,025 (2)	0
O7	0,016 (2)	0,028 (2)	0,033 (2)	0	0,0045 (16)	0
O8	0,0244 (15)	0,0189 (14)	0,0247 (15)	0,0003 (12)	0,0059 (11)	0,0045 (11)
O9	0,023 (2)	0,030 (2)	0,018 (2)	0	0,0041 (15)	0
O10	0,0279 (15)	0,0168 (14)	0,0199 (14)	-0,0008	-0,0044	0,0027 (10)

Tableau 3 : Coordonnées des positions atomiques et paramètres de déplacement isotropes (U_{iso}) ou équivalents (U_{eq}) du composé $Rb_2[Mg(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$

	x	y	z	U_{iso}^*/U_{eq}
Rb1	0,116597 (13)	0,5	0,01857 (7)	0,04613 (17)
Mg1	0,16670 (3)	0	0,75517 (18)	0,0189 (3)
Mg2	0	0,5	0	0,0182 (4)
P1	0,04734 (2)	0	0,34474 (12)	0,0145 (2)
P2	0,20497 (2)	0,5	0,38245 (13)	0,0169 (2)
O1	0,05750 (5)	0,1799 (2)	0,4698 (3)	0,0219 (5)
O2	0,06463 (7)	0	0,1187 (4)	0,0226 (7)
O3	0,21813 (5)	0,3197 (2)	0,2683 (3)	0,0244 (5)
O4	0,16103 (7)	0,5	0,4210 (4)	0,0273 (7)
O5	0,19129 (7)	0	0,4473 (4)	0,0240 (7)
O6	0,14142 (8)	0	1,0585 (4)	0,0455 (10)
O7	0,20498 (5)	-0,2109 (3)	0,8528 (3)	0,0278 (5)
O8	0,12929 (5)	0,2174 (3)	0,6555 (3)	0,0261 (5)
O9	0,03467 (9)	0,5	0,2715 (4)	0,0324 (8)
O10	-0,03675 (6)	0,2929 (3)	0,1246 (3)	0,0268 (5)
H1	0,0104 (10)	0	0,322 (6)	0,0174*
H2	0,2204 (10)	0,5	0,555 (6)	0,0203*
H5	0,2039 (7)	-0,095 (3)	0,413 (5)	0,0288*
H6a	0,1513 (14)	0	1,179 (4)	0,0546*
H6b	0,1178 (4)	0	1,077 (10)	0,0546*
H7a	0,2267 (5)	-0,194 (4)	0,803 (5)	0,0334*
H7b	0,2056 (9)	-0,252 (4)	0,976 (2)	0,0334*
H8a	0,1081 (5)	0,198 (5)	0,599 (4)	0,0313*
H8b	0,1383 (8)	0,295 (3)	0,571 (4)	0,0313*
H9	0,0425 (9)	0,591 (3)	0,343 (4)	0,0389*
H10a	-0,0449 (8)	0,206 (3)	0,049 (4)	0,0321*
H10b	-0,0368 (8)	0,261 (4)	0,252 (2)	0,0321*

Tableau 4 : Facteurs d'agitation thermique anisotrope (U^{ij}) du composé $Rb_2[Mg(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Rb1	0,0490 (3)	0,0521 (3)	0,0370 (3)	0	-0,0106 (2)	0
P1	0,0136 (4)	0,0177 (4)	0,0121 (4)	0	-0,0002 (3)	0
P2	0,0167 (4)	0,0178 (4)	0,0163 (4)	0	0,0014 (3)	0
Mg1	0,0153 (5)	0,0249 (6)	0,0165 (5)	0	-0,0003 (4)	0
Mg2	0,0242 (8)	0,0175 (7)	0,0127 (7)	0	-0,0008 (6)	0
O1	0,0270 (8)	0,0187 (8)	0,0199 (8)	0,0012 (6)	-0,0029 (6)	-0,0033 (6)
O2	0,0228 (12)	0,0296 (12)	0,0155 (11)	0	0,0032 (9)	0
O3	0,0278 (9)	0,0198 (8)	0,0258 (8)	-0,0010 (7)	0,0064 (7)	-0,0044 (7)
O4	0,0176 (11)	0,0304 (13)	0,0341 (14)	0	0,0042 (10)	0
O5	0,0289 (13)	0,0195 (12)	0,0237 (12)	0	0,0083 (10)	0
O6	0,0158 (12)	0,103 (3)	0,0178 (13)	0	0,0011 (10)	0
O7	0,0202 (8)	0,0399 (10)	0,0233 (9)	0,0046 (8)	0,0005 (7)	0,0076 (8)
O8	0,0178 (8)	0,0281 (9)	0,0322 (10)	-0,0003 (7)	-0,0031 (7)	0,0017 (8)
O9	0,0571 (18)	0,0171 (12)	0,0225 (13)	0	-0,0182	0
O10	0,0410 (10)	0,0239 (9)	0,0155 (8)	-0,0086 (8)	0,0036 (7)	0,0006 (7)

Tableau 5 : Coordonnées des positions atomiques et paramètres de déplacement isotropes (U_{iso}) ou équivalents (U_{eq}) du composé $K_2[Mg(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$

	x	y	z	U_{iso}^*/U_{eq}
K1	0,38472 (3)	0,5	0,98826 (16)	0,0585 (4)
Mg1	0,5	0,5	0	0,0216 (5)
Mg2	0,33337 (3)	0	0,24656 (17)	0,0229 (4)
P1	0,54659 (3)	0	0,34496 (13)	0,0184 (3)
P2	0,29674 (3)	0,5	0,62435 (14)	0,0213 (3)
O1	0,55664 (5)	0,1800 (2)	0,4707 (2)	0,0237 (5)
O2	0,34120 (6)	0,5	0,5968 (4)	0,0316 (8)
O3	0,28247 (5)	0,6806 (2)	0,7344 (2)	0,0268 (5)
O4	0,56419 (6)	0	0,1197 (3)	0,0258 (7)
O5	0,30926 (7)	0	0,5534 (4)	0,0273 (8)
O6	0,53608 (9)	0,5	0,2681 (4)	0,0385 (9)
O7	0,37116 (5)	0,2219 (2)	0,3433 (3)	0,0287 (6)
O8	0,29489 (5)	-0,2109 (3)	0,1503 (3)	0,0317 (6)
O9	0,46275 (6)	0,2941 (3)	0,1251 (3)	0,0316 (6)
O10	0,35918 (8)	0	-0,0559 (4)	0,0584 (12)
H1	0,2806 (9)	0,5	0,429 (5)	0,022*
H2	0,5077 (9)	0	0,318 (5)	0,0255*
H81	0,2934 (8)	-0,248 (3)	0,025 (2)	0,038*
H71	0,3927 (4)	0,204 (4)	0,400 (4)	0,0345*
H91	0,4604 (8)	0,255 (3)	0,250 (2)	0,0379*
H72	0,3620 (7)	0,303 (3)	0,424 (3)	0,0345*
H51	0,2981 (6)	-0,092 (2)	0,606 (4)	0,0327*
H101	0,3482 (12)	0	-0,174 (4)	0,0701*
H61	0,5416 (7)	0,404 (2)	0,342 (3)	0,0462*
H92	0,4550 (7)	0,202 (3)	0,052 (4)	0,0379*
H102	0,3830 (4)	0	-0,081 (7)	0,0701*
H82	0,2722 (4)	-0,202 (4)	0,194 (4)	0,038*

Tableau 6 : Facteurs d'agitation thermique anisotrope (U^{ij}) du composé $K_2[Mg(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
K1	0,0620 (7)	0,0708 (7)	0,0423 (6)	0	-0,0120 (5)	0
Mg1	0,0290 (9)	0,0197 (8)	0,0160 (8)	0	-0,0011 (7)	0
Mg2	0,0192 (6)	0,0302 (6)	0,0192 (6)	0	-0,0006 (5)	0
P1	0,0183 (5)	0,0213 (5)	0,0155 (4)	0	-0,0005 (3)	0
P2	0,0224 (5)	0,0221 (5)	0,0194 (5)	0	0,0011 (4)	0
O1	0,0303 (9)	0,0212 (9)	0,0194 (9)	-0,0001 (7)	-0,0026 (7)	-0,0021 (7)
O2	0,0219 (13)	0,0339 (15)	0,0393 (15)	0	0,0045 (11)	0
O3	0,0310 (10)	0,0227 (9)	0,0269 (9)	0,0000 (8)	0,0051 (7)	-0,0037 (8)
O4	0,0279 (13)	0,0326 (14)	0,0172 (12)	0	0,0039 (10)	0
O5	0,0348 (15)	0,0222 (14)	0,0252 (14)	0	0,0091 (11)	0
O6	0,0689 (19)	0,0182 (14)	0,0275 (15)	0	-0,0211	0
O7	0,0202 (9)	0,0321 (10)	0,0337 (11)	0,0009 (8)	-0,0018 (8)	-0,0012 (8)
O8	0,0229 (9)	0,0448 (11)	0,0273 (10)	-0,0050 (9)	-0,0003 (8)	-0,0098 (9)
O9	0,0487 (12)	0,0271 (11)	0,0191 (10)	-0,0109 (8)	0,0051 (9)	0,0005 (8)
O10	0,0238 (16)	0,135 (3)	0,0162 (14)	0	0,0010 (12)	0

Tableau 7 : Coordonnées des positions atomiques et paramètres de déplacement isotropes (U_{iso}) ou équivalents (U_{eq}) du composé $Cs_2[Co(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$

	x	y	z	U_{iso}^*/U_{eq}
Cs1	0,00983 (4)	0	0,25216 (3)	0,04858 (19)
Co1	0	0	0	0,0198 (4)
Co2	0,35306 (7)	0	0,32961 (5)	0,0239 (3)
P1	0,33719 (11)	0	0,07397 (9)	0,0154 (4)
P2	0,18606 (13)	0,5	0,40880 (10)	0,0238 (5)
O1	0,4543 (3)	0	0,1018 (2)	0,0207 (12)
O2	0,2804 (2)	0,1740 (4)	0,09967 (16)	0,0213 (9)
O3	0,1333 (2)	0,3257 (5)	0,43889 (18)	0,0320 (10)
O4	0,1895 (4)	0,5	0,3181 (2)	0,0308 (15)
O5	0,0689 (2)	0,1950 (5)	0,0768 (2)	0,0319 (11)
O6	-0,1262 (3)	0	0,0752 (3)	0,0306 (15)
O7	0,4207 (3)	0,2043 (5)	0,40502 (18)	0,0309 (10)
O8	0,2146 (4)	0	0,3924 (3)	0,0364 (17)
O9	0,2900 (4)	0,2086 (6)	0,2577 (2)	0,0507 (14)
O10	0,4877 (4)	0	0,2599 (3)	0,059 (2)
H1	0,330 (4)	0	-0,002 (3)	0,0185*
H2	0,303 (5)	0,5	0,435 (4)	0,0286*
H5a	0,1326 (11)	0,188 (8)	0,071 (3)	0,0383*
H5b	0,034 (4)	0,289 (4)	0,082 (3)	0,0383*
H6a	-0,166 (3)	0,088 (5)	0,078 (3)	0,0368*
H7a	0,4844 (11)	0,189 (8)	0,410 (3)	0,0371*
H7b	0,402 (4)	0,202 (8)	0,4509 (11)	0,0371*
H8a	0,179 (3)	-0,084 (5)	0,410 (3)	0,0437*
H9a	0,254 (4)	0,286 (7)	0,279 (3)	0,0608*
H9b	0,280 (5)	0,197 (9)	0,2093 (9)	0,0608*
H10a	0,478 (7)	0	0,2114 (9)	0,0703*
H10b	0,547 (3)	0	0,281 (5)	0,0703*

Tableau 8 : Facteurs d'agitation thermique anisotrope (U^{ij}) du composé $Cs_2[Co(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Cs1	0,0519 (3)	0,0459 (3)	0,0475 (3)	0	-0,0030 (2)	0
Co1	0,0137 (6)	0,0128 (6)	0,0330 (7)	0	0,0018 (5)	0
Co2	0,0267 (5)	0,0253 (5)	0,0198 (4)	0	0,0022 (3)	0
P1	0,0142 (7)	0,0128 (8)	0,0193 (8)	0	0,0014 (6)	0
P2	0,0221 (8)	0,0249 (10)	0,0247 (8)	0	0,0040 (7)	0
O1	0,014 (2)	0,018 (2)	0,030 (2)	0	-0,0016	0
O2	0,0201 (15)	0,0161 (16)	0,0278 (15)	0,0031 (12)	0,0014 (12)	-0,0005 (12)
O3	0,0335 (17)	0,031 (2)	0,0322 (16)	0,0000 (14)	0,0069 (14)	0,0016 (15)
O4	0,036 (3)	0,033 (3)	0,024 (2)	0	0,0050 (19)	0
O5	0,0156 (16)	0,0193 (18)	0,061 (2)	0,0019 (13)	-0,0011	-0,0081 (16)
O6	0,020 (2)	0,017 (3)	0,056 (3)	0	0,014 (2)	0
O7	0,0344 (18)	0,0326 (19)	0,0258 (16)	-0,0005	0,0023 (15)	-0,0017 (15)
O8	0,038 (3)	0,029 (3)	0,044 (3)	0	0,018 (2)	0
O9	0,082 (3)	0,049 (3)	0,0213 (18)	0,032 (2)	0,0005 (18)	0,0003 (17)
O10	0,032 (3)	0,119 (6)	0,026 (3)	0	0,004 (2)	0

Tableau 9 : Coordonnées des positions atomiques et paramètres de déplacement isotropes (U_{iso}) ou équivalents (U_{eq}) du composé $Cs_2[Ni(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$

	x	y	z	U_{iso}^*/U_{eq}
Cs1	0,00952 (3)	0	0,252106 (18)	0,04398 (13)
Ni1	0	0	0	0,0184 (2)
Ni2	0,35429 (4)	0	0,32909 (3)	0,02194 (17)
P1	0,33764 (7)	0	0,07199 (5)	0,0144 (3)
P2	0,18723 (9)	0,5	0,40890 (6)	0,0213 (3)
O1	0,45463 (19)	0	0,10077 (16)	0,0198 (7)
O2	0,28002 (14)	0,1742 (2)	0,09765 (11)	0,0192 (5)
O3	0,13489 (16)	0,3254 (3)	0,43966 (12)	0,0279 (6)
O4	0,1913 (2)	0,5	0,31747 (17)	0,0294 (9)
O5	0,06752 (15)	0,1921 (3)	0,07664 (14)	0,0277 (6)
O6	-0,1251 (2)	0	0,07482 (19)	0,0273 (9)
O7	0,42089 (17)	0,2028 (3)	0,40334 (12)	0,0276 (6)
O8	0,2175 (3)	0	0,3916 (2)	0,0327 (10)
O9	0,2912 (2)	0,2051 (4)	0,25759 (13)	0,0480 (9)
O10	0,4875 (3)	0	0,26112 (19)	0,0511 (14)
H1	0,332 (3)	0	-0,004 (2)	0,0173*
H2	0,293 (3)	0,5	0,435 (3)	0,0256*
H5a	0,1326 (8)	0,198 (5)	0,077 (2)	0,0333*
H5b	0,037 (3)	0,291 (3)	0,079 (2)	0,0333*
H6a	-0,164 (2)	0,088 (3)	0,080 (2)	0,0328*
H7a	0,4849 (10)	0,185 (5)	0,411 (2)	0,0332*
H7b	0,395 (3)	0,187 (5)	0,4469 (11)	0,0332*
H8a	0,191 (3)	-0,093 (3)	0,411 (2)	0,0392*
H9a	0,262 (3)	0,295 (4)	0,277 (2)	0,0576*
H9b	0,282 (3)	0,204 (6)	0,2086 (7)	0,0576*
H10a	0,471 (5)	0	0,2131 (10)	0,0613*
H10b	0,548 (2)	0	0,282 (3)	0,0613*

Tableau 10 : Facteurs d'agitation thermique anisotrope (U^{ij}) du composé $Cs_2[Ni(H_2O)_6]_3(HPO_3)_4$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Cs1	0,0478 (2)	0,0429 (2)	0,0408 (2)	0	-0,00271 (14)	0
Ni1	0,0131 (3)	0,0117 (3)	0,0304 (4)	0	0,0015 (3)	0
Ni2	0,0259 (3)	0,0240 (3)	0,0160 (3)	0	0,0014 (2)	0
P1	0,0143 (5)	0,0131 (5)	0,0158 (4)	0	0,0010 (3)	0
P2	0,0234 (5)	0,0217 (5)	0,0191 (5)	0	0,0029 (4)	0
O1	0,0156 (12)	0,0156 (12)	0,0280 (14)	0	0,0003 (10)	0
O2	0,0181 (9)	0,0153 (9)	0,0241 (9)	0,0026 (7)	0,0007 (7)	-0,0001 (7)
O3	0,0321 (11)	0,0253 (10)	0,0267 (10)	-0,0003 (8)	0,0062 (8)	0,0025 (8)
O4	0,0373 (16)	0,0312 (15)	0,0202 (14)	0	0,0045 (12)	0
O5	0,0150 (9)	0,0175 (9)	0,0505 (13)	0,0015 (8)	-0,0013 (9)	-0,0072 (9)
O6	0,0211 (15)	0,0133 (13)	0,0484 (18)	0	0,0114 (13)	0
O7	0,0311 (11)	0,0297 (10)	0,0223 (10)	-0,0001 (9)	0,0025 (8)	-0,0017 (8)
O8	0,0360 (17)	0,0265 (16)	0,0368 (17)	0	0,0160 (13)	0
O9	0,0832 (19)	0,0410 (13)	0,0195 (11)	0,0310 (13)	-0,0009 (12)	-0,0014 (10)
O10	0,0285 (17)	0,104 (3)	0,0208 (16)	0	0,0029 (13)	0

Tableau 11 : Coordonnées des positions atomiques et paramètres de déplacement isotropes (U_{iso}) ou équivalents (U_{eq}) du composé $[C_6H_5NH_3][ZnCl(HPO_3)]$

	x	y	z	U_{iso}^*/U_{eq}
Zn1	0,69776 (2)	0,06884 (3)	0,507164 (13)	0,02769 (10)
P1	0,57470 (5)	-0,21369 (5)	0,45372 (2)	0,02340 (13)
Cl1	0,75078 (8)	0,00344 (11)	0,60056 (3)	0,0590 (2)
O1	0,64526 (16)	-0,35356 (17)	0,46498 (9)	0,0357 (4)
O2	0,66995 (18)	-0,08954 (17)	0,45257 (9)	0,0380 (4)
O3	0,45793 (16)	-0,19367 (18)	0,49803 (8)	0,0327 (4)
C1	0,9131 (2)	-0,1704 (3)	0,34914 (11)	0,0362 (5)
C2	0,8171 (4)	-0,1025 (4)	0,31484 (17)	0,0602 (9)
C3	0,7877 (5)	-0,1529 (6)	0,2583 (2)	0,0853 (14)
C4	0,8525 (6)	-0,2692 (6)	0,2368 (2)	0,0868 (15)
C5	0,9467 (5)	-0,3380 (6)	0,2712 (2)	0,0908 (15)
C6	0,9787 (4)	-0,2893 (4)	0,33001 (18)	0,0659 (9)
N1	0,9476 (2)	-0,1133 (3)	0,40829 (10)	0,0373 (5)
H1	0,522 (3)	-0,218 (3)	0,4023 (12)	0,032 (7)*
H20	0,775 (6)	-0,016 (7)	0,325 (3)	0,14 (2)*
H30	0,727 (5)	-0,109 (5)	0,227 (2)	0,100 (16)*
H40	0,841 (6)	-0,286 (6)	0,190 (3)	0,120 (18)*
H50	0,989 (6)	-0,429 (6)	0,262 (3)	0,13 (2)*
H60	1,076 (6)	-0,341 (6)	0,358 (3)	0,130 (19)*
H101	0,953 (4)	-0,180 (4)	0,4406 (18)	0,067 (11)*
H102	1,035 (4)	-0,077 (4)	0,4063 (16)	0,058 (10)*
H103	0,908 (5)	-0,063 (4)	0,420 (2)	0,075 (15)*

Tableau 12 : Facteurs d'agitation thermique anisotrope (U^{ij}) du composé $[C_6H_5NH_3][ZnCl(HPO_3)]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Zn1	0,01951 (13)	0,02465 (15)	0,03890 (17)	0,00044 (9)	0,00241 (9)	0,00030 (10)
P1	0,0181 (2)	0,0200 (2)	0,0321 (3)	0,00168 (18)	-0,00151 (18)	-0,00216 (19)
Cl1	0,0457 (4)	0,0866 (6)	0,0447 (4)	-0,0098 (4)	-0,0047 (3)	0,0216 (4)
O1	0,0252 (7)	0,0256 (8)	0,0562 (10)	0,0074 (6)	-0,0089 (7)	-0,0045 (7)
O2	0,0354 (8)	0,0269 (8)	0,0517 (11)	-0,0096 (7)	0,0122 (8)	-0,0079 (7)
O3	0,0227 (7)	0,0304 (8)	0,0451 (9)	0,0055 (6)	0,0068 (6)	0,0057 (6)
C1	0,0310 (11)	0,0426 (13)	0,0351 (12)	-0,0016 (10)	0,0033 (9)	0,0031 (10)
C2	0,069 (2)	0,062 (2)	0,0499 (18)	0,0053 (17)	-0,0175 (15)	0,0076 (16)
C3	0,105 (4)	0,095 (3)	0,056 (2)	-0,007 (3)	-0,031 (2)	0,003 (2)
C4	0,095 (3)	0,115 (4)	0,050 (2)	-0,036 (3)	-0,005 (2)	-0,015 (2)
C5	0,080 (3)	0,094 (3)	0,098 (3)	-0,002 (3)	0,018 (3)	-0,051 (3)
C6	0,0504 (18)	0,073 (2)	0,075 (2)	0,0163 (17)	0,0008 (16)	-0,0234 (18)
N1	0,0353 (11)	0,0406 (12)	0,0360 (11)	0,0092 (10)	0,0017 (9)	0,0025 (9)

Tableau 13 : Coordonnées des positions atomiques et paramètres de déplacement isotropes (U_{iso}) ou équivalents (U_{eq}) du composé $[(C_6H_{16}N_2)Mg(H_2O)_6]_{0.5}SO_4 \cdot H_2O$

	x	y	z	U_{iso}^*/U_{eq}
S1	0,11830 (13)	0,70399 (6)	0,23707 (7)	0,0221 (3)
Mg1	0,5	0,5	0	0,0250 (5)
O1	0,1094 (4)	0,71616 (18)	0,34663 (18)	0,0322 (9)
O2	0,3407 (4)	0,71973 (19)	0,2162 (2)	0,0372 (9)
O3	0,0461 (4)	0,59409 (17)	0,20419 (18)	0,0310 (8)
O4	0,6487 (5)	0,3668 (2)	0,0802 (2)	0,0399 (11)
O5	0,2278 (4)	0,4749 (2)	0,0623 (2)	0,0358 (10)
O6	-0,0239 (4)	0,78259 (19)	0,17911 (19)	0,0381 (9)
O7	0,0174 (5)	0,2762 (2)	0,0280 (3)	0,0356 (10)
O8	0,6084 (6)	0,5980 (3)	0,1205 (3)	0,0533 (13)
N1	0,5914 (6)	0,9016 (3)	0,1962 (2)	0,0304 (11)
C4	0,3255 (6)	0,9567 (3)	0,0517 (3)	0,0271 (12)
C5	0,2885 (6)	0,9867 (3)	-0,0619 (3)	0,0303 (13)
C6	0,5583 (6)	0,9258 (3)	0,0842 (3)	0,0247 (11)
H1c6	0,595 (5)	0,856 (2)	0,052 (2)	0,020 (8)*
H1c4	0,226 (6)	0,895 (3)	0,066 (3)	0,036 (10)*
H1n1	0,556 (6)	0,961 (3)	0,236 (3)	0,037 (11)*
H2n1	0,506 (6)	0,848 (3)	0,210 (3)	0,032 (11)*
H1c5	0,312 (5)	0,928 (2)	-0,102 (2)	0,017 (9)*
H2c5	0,141 (6)	1,013 (3)	-0,083 (3)	0,033 (10)*
H1o4	0,576 (10)	0,316 (5)	0,096 (5)	0,11 (3)*
H2c4	0,291 (5)	1,019 (2)	0,092 (2)	0,018 (8)*
H1o5	0,179 (7)	0,515 (4)	0,115 (4)	0,074 (16)*
H1o7	0,027 (7)	0,257 (3)	-0,034 (4)	0,059 (15)*
H1o8	0,720 (7)	0,607 (3)	0,140 (3)	0,034 (13)*
H2o8	0,530 (7)	0,631 (3)	0,147 (3)	0,047 (16)*
H2o4	0,741 (9)	0,328 (4)	0,053 (4)	0,09 (2)*
H3n1	0,738 (8)	0,878 (4)	0,221 (3)	0,075 (16)*
H2o5	0,147 (8)	0,424 (4)	0,054 (3)	0,068 (17)*
H2o7	0,111 (8)	0,251 (4)	0,070 (4)	0,069 (17)*

Tableau 14 : Facteurs d'agitation thermique anisotrope (U^{ij}) du composé $[(C_6H_{16}N_2)Mg(H_2O)_6]_{0.5}SO_4.H_2O$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
S1	0,0207 (5)	0,0241 (5)	0,0214 (5)	-0,0010 (3)	0,0029 (3)	-0,0025 (4)
Mg1	0,0197 (9)	0,0282 (9)	0,0276 (9)	-0,0031 (7)	0,0052 (7)	-0,0053 (7)
O1	0,0386 (16)	0,0366 (14)	0,0217 (13)	0,0005 (12)	0,0048 (11)	-0,0066 (11)
O2	0,0238 (14)	0,0373 (15)	0,0534 (18)	-0,0044 (11)	0,0155 (13)	-0,0106 (13)
O3	0,0377 (15)	0,0271 (13)	0,0303 (14)	-0,0103 (11)	0,0119 (12)	-0,0086 (11)
O4	0,0363 (18)	0,0366 (17)	0,0502 (19)	0,0038 (14)	0,0177 (15)	0,0099 (15)
O5	0,0291 (16)	0,0346 (16)	0,0469 (18)	-0,0093 (12)	0,0162 (13)	-0,0105 (14)
O6	0,0380 (16)	0,0439 (16)	0,0320 (15)	0,0177 (12)	0,0037 (12)	0,0042 (13)
O7	0,0334 (16)	0,0416 (16)	0,0301 (16)	0,0072 (13)	-0,0013 (14)	-0,0022 (14)
O8	0,0253 (19)	0,067 (2)	0,065 (2)	-0,0031 (17)	-0,0027 (17)	-0,0416 (19)
N1	0,032 (2)	0,0277 (18)	0,0310 (18)	-0,0005 (15)	0,0047 (16)	0,0016 (15)
C4	0,024 (2)	0,028 (2)	0,030 (2)	-0,0023 (16)	0,0074 (16)	0,0022 (17)
C5	0,022 (2)	0,031 (2)	0,037 (2)	-0,0011 (16)	0,0004 (17)	0,0014 (18)
C6	0,028 (2)	0,0218 (18)	0,0238 (18)	0,0018 (15)	0,0035 (15)	0,0009 (15)

Résumé

Les matériaux à base de phosphites et les matériaux hybrides sont des composés qui présentent un potentiel d'applications dans de multiples domaines tels que la catalyse, l'agriculture, la corrosion, le magnétisme, l'énergie et autres. L'étude de ces substances a suscité un intérêt particulier depuis plusieurs années. En guise de ce qui précède, nous nous sommes intéressés à l'élaboration de nouveaux matériaux phosphites et matériaux hybrides. Nous avons réussi à obtenir cinq nouveaux phosphites mixtes inorganiques hydratés, $\text{Rb}_2[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$ [$\text{M} = \text{Ni}, \text{Mg}$], $\text{K}_2[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$ et $\text{Cs}_2[\text{M}'(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$ [$\text{M}' = \text{Co}, \text{Ni}$], qui ont été préparés dans des conditions douces en milieu aqueux à température ambiante. Les échantillons ont été isolés sous forme de monocristaux. Leur étude structurale, faite par diffraction des rayons X sur monocristal, a permis de déterminer la structure cristalline de ces composés, possédant tous le même groupe d'espace C2/m . Dans ces phases, les métaux divalents présentent des environnements octaédriques et sont entourés par six molécules d'eau. Un système tridimensionnel de liaisons hydrogène de types $\text{O-H}\dots\text{O}$, établies entre les atomes d'hydrogène des molécules d'eau et les atomes d'oxygène des groupements HPO_3^{2-} participent à la stabilisation des structures. La caractérisation physico-chimique a été réalisée par la spectroscopie infra rouge, le dénombrement des modes de vibrations et l'analyse thermique. Dans une deuxième partie, nous avons pu synthétiser par voie humide en milieu aqueux deux composés hybrides, le phosphite $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3][\text{ZnCl}(\text{HPO}_3)]$ et le sulfate $[(\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2)\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_{0.5}.\text{SO}_4.\text{H}_2\text{O}$. Ils ont été caractérisés par diffraction des rayons X sur monocristal, par absorption infrarouge et par analyse thermique. Leur caractérisation structurale nous a permis de mettre en évidence les différentes liaisons hydrogènes inter- et intra-moléculaires qui assurent la cohésion des molécules dans le réseau cristallin. Les résultats des analyses des modes normaux de vibration par application de la méthode de site concordent avec ceux trouvés par application de la méthode de Bhagavantham.

Mots clés : Phosphites, matériaux hybrides organique-inorganique, métaux alcalins, métaux divalents, diffraction des rayons X sur monocristal, dénombrement des modes de vibrations, analyses thermiques ATG/ATD, propriétés antioxydantes.

Abstract

Hybrid compounds and phosphite materials have received considerable attention due to their wide potential applications in different fields like catalysis, agriculture, corrosion, magnetism and energy. Developments in this broad area have arisen on many fronts and interests have been focused on metal phosphite structures that provide a great diversity in compositions and features. As to continue the investigation in this system, we have been interested in developing new range of phosphite materials. Five new hydrated inorganic mixed phosphites, formulated as $\text{Rb}_2[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$ [$\text{M} = \text{Ni}, \text{Mg}$], $\text{K}_2[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$ and $\text{Cs}_2[\text{M}'(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{HPO}_3)_4$ [$\text{M}' = \text{Co}, \text{Ni}$], have been synthesized by slow evaporation in aqueous solution. Single crystal X-ray diffraction analysis showed that the inorganic materials crystallize in the monoclinic system (S.G: C2/m). The divalent metals exhibit octahedral geometry by oxygen atoms belonging to water molecules. The three dimensional framework is build upon inorganic layers, which are interconnected through O-H...O hydrogen bonds, established between water molecules and oxygen atoms from HPO_3^{2-} phosphite moiety, leading thus to the structural stability of the compounds. The physico-chemical characterization was carried out by infrared spectroscopy, determining the normal modes of vibration, and thermal analysis.

The second part of our thesis deals with the synthesis of new hybrid phosphite $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3][\text{ZnCl}(\text{HPO}_3)]$ and new hybrid sulfate $[(\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2)\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_{0.5}\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, using wet chemistry. The two hybrid materials were investigated by single crystal X-ray diffraction, infrared spectroscopy and thermal behavior. The cohesion of their crystal structures is mainly assured by formation of an intricate network of hydrogen bonds. Normal vibration modes using site method reveal the same results found by application of Bhagavantham method.

Key words: Phosphites, hybrid organic-inorganic materials, alkali metals, divalent metals, single crystal X-ray diffraction, counting vibrational modes, thermal analyzes TGA/TDA, antioxidant properties.

