كلية العلوم و التقنيات فاس
ⵜⴰⵖⵣⵓⴰⵏⵜ ⵏ ⵜⵓⵙⵙⴰⵏⵉ ⴰ ⵜⵓⵏⵣⵣⴰⵜⵉ
Faculté des Sciences et Techniques de Fès

جامعة سيدي محمد بن عبد الله
ⵜⴰⵙⴷⴰⵡⵉⵜ ⵙⵉⴷⵉ ⵎⵓⵃⴰⵎⴻⴷ ⴱⵏ ⵄⴱⴷⵍⵍⴰⵀ
Université Sidi Mohamed Ben Abdellah

Centre d'Etudes Doctorales : Sciences et Techniques de l'Ingénieur

N° d'ordre 70/2020

THÈSE DE DOCTORAT

Présentée par

Hafsae LAMSAF

Spécialité : Sciences et Génie des Matériaux et des Procédés

Sujet de la thèse :

Élaboration de nouveaux matériaux polyphosphométalliques inorganiques et organiques : Etudes structurales, caractérisations spectroscopiques et propriétés magnétiques

Thèse présentée et soutenue le 28/11/2020 devant le jury composé de :

Nom Prénom	Titre	Établissement	
Noureddine IDRISSI KANDRI	PES	Faculté des Sciences et Techniques de Fès	Président
Ali DRIOUICHE	PES	Faculté des Sciences Agadir	Rapporteur
Mohamed MBARKI	PES	Faculté des Sciences et Techniques de Beni Mellal	Rapporteur
El Hassan AQACHMAR	PES	Faculté des Sciences Dhar El Mehraz de Fès	Rapporteur
Maria Benilde Faria de OLIVEIRA E COSTA	PES	Université Coimbra Portugal	Examinateur
Jamil TOYIR	PES	Faculté Polydisciplinaire de Taza	Examinateur
El Houssine El GHADRAOUI Abdallah OULMEKKI	PES PES	Faculté des Sciences et Techniques de Fès	Directeurs de thèse

Laboratoire d'accueil : Laboratoire Procédés, Matériaux et Environnement (LPME)
Établissement : Faculté des Sciences et Techniques de Fès

Titre de la thèse : Elaboration de nouveaux matériaux polyphosphométalliques inorganiques et organiques: Etude structurales, caractérisations spectroscopiques et propriétés magnétiques.

Nom du candidat : HAFSAE LAMSAF

Spécialité : Sciences et Génie des Matériaux et des procédés

Résumé de la thèse

L'objectif de ce travail est la synthèse et la caractérisation physico-chimique de nouveaux pyrophosphates de fer, à base de métaux lourds (Zinc et/ou cuivre) ainsi que la synthèse d'un nouvel organo-phosphate de type acide phosphonique. Ces nouveaux composés phosphatés ont montré des propriétés intéressantes au niveau structural et magnétisme.

Deux nouveaux diphosphates à base de Zn(II)-Fe(III) et Zn(II)-Cu(II)-Fe(III), de formules $Zn^{2+}Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2$ et $Zn^{2+}{}_{0.5}Cu^{2+}{}_{0.5}Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2$ ont été préparés par voie sèche et caractérisés par plusieurs techniques spectroscopiques. L'analyse par la diffraction des rayons x de la poudre du diphosphate synthétisé a révélé qu'ils sont iso-structurales avec le diphosphate de fer(II)-fer(III), Fe2+Fe3+2(P2O7)2, cristallisant dans une symétrie orthorhombique dans le groupe d'espace Pnma. Des spectroscopies infrarouges et Raman ont également confirmé ces résultats. D'autres propriétés physiques ont été caractérisées à l'aide de la spectroscopie Mössbauer et des mesures du magnétomètre à vibration, ce qui a montré que ces nouveaux phosphates avec des ions Fe^{3+} dans la coordination VI a un comportement paramagnétique à température ambiante. Les mesures de magnétométrie ont montré qu'en dessous de TN=5.6 (1), $Zn^{2+}Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2$ devient antiferromagnétique, environ 3K, est attribué à $Zn^{2+}{}_{0.5}Cu^{2+}{}_{0.5}Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2$.

Un troisième nouveau diphosphate $Zn^{2+}{}_5Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_4$ a été synthétisé et caractérisé. La DRX a montré qui est isotructural avec $Fe^{2+}{}_5Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_4$, en cristallisant dans un système orthorhombique du groupe d'espace C2221.Aussi, les autres techniques spectroscopiques (IR, Raman, EDS) ont confirmé la présence du groupement fonctionnel POP et tous les éléments chimiques du composé. Alors que, la mesure magnétique présente le comportement paramagnétique à la température de Néel est TN=15,4 (1) K.

D'autre part, une synthèse d'un nouvel acide phosphonique. [acide phosphonique (2-oxo-2- (thiophén-2-yl) éthyl)] (OTEPA), a été rapportée, et les structures moléculaires et cristallines du composé ont été étudiées en utilisant plusieurs méthodes expérimentales (spectroscopiques et calcul théorique). Le monocristal d'OTEPA a été caractérisé par analyse structurelle DRX du monocristal et par spectroscopies infrarouge en matrice et Raman, complétée par des calculs (pour la molécule isolée) entrepris à des niveaux d'approximation à la fois mécanique et moléculaire, en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité **(**DFT) avec la méthode (B3LYP) / 6-311++G(d,p). Il est à noter une présence d'une liaison H intramoléculaire entre l'un des groupes OH du fragment d'acide phosphorique et l'atome d'oxygène du carbonyle, dans les conformères d'OTEPA à basse énergie. Les spectres infrarouges des molécules monomères du composé isolé dans une matrice d'argon solide à basse température et du cristal du composé pur ont également été étudiés et assignés, ainsi que le spectre Raman du composé cristallin. Ce nouvel acide phosphonique peut être une base d'autres investigations des composés hybrides.

Mots clés : Synthèse, M-P-O, pyrophosphates mixtes, acide phosphonique, monocristal, structure cristalline DRX, IR, EDS, Raman, NMR, Mössbauer, VSM, DFT

One small thing !! When you bring me out. Can you introduce me as a Doctor. :3

Dédicace

Pour ceux qui

m'aiment <3

Remerciement

Les résultats de ce travail ont été réalisés à la Faculté des sciences et techniques –Université Sidi Mohamed Ben Abdellah (USMBA)-Fès, au Laboratoire Procédés, Matériaux et Environnement (LPME), En collaboration avec les centres de chimie et physique à Université Coimbra- Portugal, et le département de physique à Université technique Du Munich-Allemagne.

Cette thèse doctorale, associe des personnes que je voudrais sincèrement remercier pour leur contribution.

J'aimerais tout d'abord remercier mes directeurs de thèse: **Elhoussine Elghadraoui**, Professeur, à la Faculté des sciences et techniques-Université Sidi Mohamed Ben Abdellah (USMBA) pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter ma réflexion. Mon encadrant **Abdellah Oulmekki**, Professeur et Directeur du laboratoire LPME, pour son accueil au sein du laboratoire comme doctorante, pour sa disponibilité, son enthousiasme et pour l'aide précieuse à la résolution des difficultés expérimentales rencontrées. et et pour m'avoir appris à être plus autonome tout au long de ce travail de recherche. J'aimerais exprimer à mes chers Professeurs, ma gratitude aux conditions de travail privilégiées qui m'ont été offertes, et tout particulièrement pour leur soutien et disponibilité lors de la rédaction et la correction de ce manuscrit et des articles publiés.

Mes remerciements vont à Professeur **Rui Fausto,** directeur de centre de la Chimie à l'université de Coimbra-Portugal, pour son encadrement durant mon séjour à Portugal et son aide pour benéficier de la bourse Erasmus-Mundus AlIdrisi et pour m'avoir ouvert les portes de tous les laboratoires et les équipements à son centre sans aucune limite. Je lui exprime toute ma reconnaissance pour son engagement dans la conduite de mes travaux, pour la disponibilité lors de la rédaction et la correction de mes articles scientifiques.

J'adresse mes sincères remerciements à ma Chère **Benilde Costa**, Professeur au centre de Physique à l'université de Coimbra-Portugal, pour l'intérêt dont elle a fait preuve envers ma recherche, les moyens qu'elle a mis en œuvre pour me donner accès de commencer ma carrière scientifique , pour son accueil enthousiaste à chaque fois que je l'ai rencontrée et pour son soutien inconditionnel et son encouragements pendant et après mon séjour au portugale ont été d'une grande aide, et m'ont fourni les outils nécessaires à la réussite de cette thèse. En outre ,

Elle m'a fait l'honneur d'accepter de juger ce travail. Qu'elle trouve ici l'expression de ma respectueuse reconnaissance.

J'adresse aussi mes vifs remerciements au Professeur **Fritz Wagner,** à l'Université technique Du Munich-Allemagne pour avoir m'aider à effectuer des analyses de Mössbauer à basse température au sein de son département, et qui a fortement contribué aux succès de plusieurs résultats et publications de ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de ma énorme gratitude.

Le Professeur **José Paixão** , le directeur du centre de sciences physiques à l'université de Coimbra, pour son aide à effectuer des analyses expérimentaux au sein de ses laboratoires. ses qualités scientifiques et son sens d'observations m'ont été précieux.

J'exprime ma gratitude au Professeur **Mustapha ijjaali**, le doyen de la Faculté des sciences et Techniques-Fès, pour nos échanges au cours de cette thèse. il a su m'apporter un soutien constant, afin de mettre ma recherché dans le bon sens.

Je tiens également à témoigner toute ma reconnaissance au Professeur **Jamil Toyir**, à la Faculté poly-disciplinaire de Taza-USMBA, pour les conseils judicieux qu'il a su me donner tout au long de ce travail doctoral et pour l'honneur qu'il me fait en acceptant d'être examinateur de ce travail de recherche et membre du jury.

Je remercie également le Professeur **Noureddine Idrissi Kandri** pour l'hommage qu'il me fait en participant comme président de jury.

J'adresse l'expression de ma profonde gratitude aux rapporteurs et membres de Jury, Professeurs:

- **Ali DRIOUICHE** PES Faculté des Sciences Agadir
- **Mohamed MBARKI** PES Faculté des Sciences et Techniques de Beni Mellal
- **El Hassan AQACHMAR** PES Faculté des Sciences Dhar El Mehraz-Fès

Pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de critiquer ce travail.

Mes remerciements vont également à toutes les personnes avec qui j'ai pu collaborer à l'université de Coimbra :

- **Maria Isabel soares** : Post-doctorante
- **Sandra Pinto**: doctorante
- **Elisa Bràs**: Doctorante

- **Marta Henriques**: doctorante

Mes remerciements vont également à tous les enseignants et administratifs de à la Faculté des Sciences et Techniques de Fès, et avec une attention particulière pour les enseignants et les chercheurs e Laboratoire Procédés, Matériaux et Environnement (LPME),du centre de la Chimie et Physique à l'université de Coimbra, dont l'aide scientifique et technique me fut toujours précieuse, qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude.
A ma grande famille ainsi qu'à tous mes amis qui ont montré intérêt, compréhension et respect pour ce travail, et qui m'ont soutenue par leur patience et leurs encouragements, du fond du cœur je dis merci.

Sommaire

Sommaire 1
Liste des figures 4
Liste des tableaux 7
Abréviations 9
Introduction 10
PARTIE 1 : Etude bibliographique, synthèse et méthodes de caractérisation 12
CHAPITRE 1 : Etude bibliographique 13
I. Etude bibliographique sur les phosphates inorganiques 14
I.1. Généralités sur les phosphates à base des métaux de transition : 14
I.2. Diphosphates de famille $A^{II}\ B^{III}_2\ (P_2O_7)_2$ avec (A,B= métaux de transition): 16
I.3. Diphosphate de famille $A^{II}_5\ Fe^{III}_2\ (P_2O_7)_4$ avec (A= métal de transition): 24
I.4. Propriétés catalytiques des diphosphates $A^{II}\ Fe^{III}\ (P_2O_7)_2$ avec (A=métal de transition): 27
II. Etude bibliographique sur les acides phosphoniques 31
II.1. Généralités sur les acides phosphoniques: 31
II.2. Préparation des acides phosphoniques: 32
II.3. Propriétés de l'acide phosphonique : 35
II.2. Application des acides phosphoniques: 37
CHAPITRE 2 : Méthodes et techniques d'analyse 39
I . Méthodes de synthèses 40
I.1- Préparation des pyrophosphates 40
I.2. Préparation des dérivés d'acide phosphonique 41
II. Techniques et analyse spectroscopiques 41
II.1. Diffraction des Rayons X 41
II.2. Spectroscopie Mössbauer 44
II.3. Magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) 47
II.4. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) 49
II.5. Spectroscopie Raman 50
II.6. Analyse dispersive en énergie (EDXA) 51

Sommaire

II.7. Résonance magnétique nucléaire RMN 53

II.8. Théorie fonctionnelle de la densité (DFT) 54

PARTIE 2 : Synthèse et caractérisation physico-chimique de nouveaux diphosphates à valence mixte et propriétés magnétiques : $ZnFe_2(P_2O_7)_2$, $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Fe_2(P_2O_7)_2$ et $Zn_5Fe_2(P_2O_7)_4$ 56

Résumé 57

Abstract: 57

CHAPITRE 1: Synthèse et caractérisation physico-chimique de nouveaux diphosphates à valence mixte: $ZnFe_2(P_2O_7)_2$ et $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Fe_2(P_2O_7)_2$ 58

I. Historique et méthodes spectroscopiques 59

I.1. Historique 59

II.2. Méthodes spectroscopiques 60

II. Synthèse et caractérisation physico-chimique d'un nouveau diphosphate à valence mixte : $ZnFe_2(P_2O_7)_2$ 62

II.1. Prédiction de structure 62

II.2. Synthèse : 64

II.3. Résultats et discussions : 65

III. Synthèse et caractérisation physico-chimique d'un nouveau diphosphate à valence mixte : $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Fe_2(P_2O_7)_2$ 74

III.1. Synthèse 74

III.2. Résultats et Discussions 74

IV. Comparaison structurale récapitulative de $ZnFe_2(P_2O_7)_2$ et $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2(P_2O_7)_2$ 81

CHAPITRE 2: Propriétés magnétiques de nouveaux diphosphates à valence mixte: $ZnFe_2(P_2O_7)_2$ et $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Fe_2(P_2O_7)_2$ 83

I. Mesures magnétiques 85

I.1. Mesures magnétiques à l'aide de la technique du magnétomètre à échantillons vibrants de $Zn^{2+}Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2$ 85

I.2. Mesures magnétiques effectuées à l'aide de la technique du magnétomètre à échantillons vibrants $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2(P_2O_7)_2$ 86

I.3. Discussion 88

II. Etudes Magnétiques par spectroscopie Mössbauer : 90

III. Récapitulation 95

CHAPITRE 3 :Synthèse, caractérisation physico-chimique, mesure magnétique de nouveau diphosphate à valence mixte : $Zn_5Fe_2(P_2O_7)_4$ 96

I. ..... Synthèse : 97

Sommaire

II. Résultats et Discussions 97

II.1. Diffraction des rayons-X 97

II.3. Analyse dispersive en énergie EDXA 99

II.4. Spectroscopie Infrarouge et Raman : 99

II.5. Description structurale $Zn_5Fe_2(P_2O_7)_4$: 102

II.7. Spectroscopie Mössbauer : 104

II.8. Conclusion : 106

Conclusion 107

PARTIE 3 : Structures moléculaires, cristallines et propriétés spectroscopiques d'un nouvel acide phosphonique [(2-oxo-2- (thiophén-2-yl) éthyl) 108

Résumé 109

Abstract 110

Introduction 111

CHAPITRE 1 : Synthèse et étude structurale par RMN et DRX de monocristal 113

I. Synthèse et méthodes d'analyse spectroscopique : 114

I.1. Synthèse 114

I.2. Méthodes d'analyse spectroscopique : 115

II. Résultat et Discussion 117

II.1. Spectroscopie RMN 117

II.2. Diffraction des rayons X par un monocristal 119

CHAPITRE 2 : Spectroscopies Raman, Infrarouge en matrice et calculs de la théorie fonctionnelle de densité. 123

I. Méthodes spectroscopique et computationnelles 124

I.1. Spectroscopies infrarouge et Raman : 124

I.2. Études et calculs computationnelles 124

II. Résultats et discussions : 125

II.1. L'espace conformationnel d'OTEPA 125

II.2. Spectres infrarouges d'OTEPA isolés dans une matrice d'argon cryogénique : 128

II.3. Spectres infrarouges et Raman des cristaux purs d'OTEPA : 132

III.Conclusion 140

Conclusion 141

Références : 142

Annexes 153

Liste des figures

Figure 1: Types de phosphates condensés a) polyphosphates, b) cyclohexaphosphates et c)ultraphosphates 15
Figure 2: Structure cristaline de diphosphate $Fe_3(P_2O_7)_2$ 17
Figure 3: Structure cristalline de $SrFe_2(P_2O_7)_2$ 18
Figure 4: Structure cristalline de $Pb^{II}Fe_2^{III}(P_2O_7)_2$ 19
Figure 5: Structure cristalline de $Ba^{II}Fe_2^{III}(P_2O_7)_2$ 20
Figure 6: Structure cristalline de $Cu^{II}Fe_2^{III}(P_2O_7)_2$ 22
Figure 7: Structures cristallines de $Co^{II}Fe_2^{III}(P_2O_7)_2$ et $Mg^{II}Fe_2^{III}(P_2O_7)_2$ 23
Figure 8: Structure cristalline de $Fe^{II}_5Fe^{III}_2(P_2O_7)_4$ 24
Figure 9: Structure cristalline de $Cd^{II}_5Fe^{III}_2(P_2O_7)_4$ 26
Figure 10: Structure cristalline de $Co^{II}_5Fe^{III}_2(P_2O_7)_4$ 27
Figure 11: Activité catalytique des pyrophosphates $M^{II}Fe^{III}_2(P_2O_7)_2$ avec (M^{II}= Fe, Co, Ni, Cu) **[39]** .. 30
Figure 12: Molécule générale d'un acide phosphonique 31
Figure 13: Résumé des voies de synthèse pour préparer les acides phosphoniques 32
Figure 14: Hydrolyse du dialkyl phosphonate en acide phosphonique dans des conditions acides. 32
Figure 15: A) et B) Observation de la rupture d'une liaison P – C lors de l'hydrolyse de phosphonate; C) composés préparés par hydrolyse de dialkylphosphonate en présence d'une solution de HCl – eau à 35% sans observation d'un clivage de la liaison P – C. 34
Figure 16: A) Hydrogénolyse du phosphonate de dibenzyle en acide phosphonique. B) Composés préparés par hydrogénolyse sur du Pd / C à partir de phosphonates de dibenzyle 35
Figure 17: Représentation schématique du phénomène de diffraction des rayons X (loi de Bragg). 42
Figure 18: Principe du methode des poudres (Encyclopædia Universalis France)) 43
Figure 19: Géométrie Bragg-Brentano en mode θ-2θ. En générale ω= θ 43
Figure 20: Représentation expérimentale de la spectroscopie Mössbauer dans la géométrie de transmission 45
Figure 21: Six lignes d'un spectre typique de fer métallique 46
Figure 22: Schéma d'un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) 48
Figure 23: Principe d'EDX 52
Figure 24: Schèma d'un micro-analyseur d'EDX MEB 53

Liste des figures

Figure 25: Structure caractéristique du groupe $[Fe_3O_{12}]^{16-}$ dans $Fe^{2+}Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2$ comme indiqué dans [22]. Les connexions entre les groupes $[Fe_3O_{12}]^{16-}$ sont établies par deux types de groupes $[P_2O_7]^{4-}$.....59
Figure 26: Structure cristalline prévue de $Zn^{2+}Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2$, en groupe d'espace P2_1/c.....63
Figure 27: Structure cristalline prévue de $Zn^{2+}Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2$, en groupe d'espace Pnma 63
Figure 28: (a) Diagrammes de poudre de rayons X des matériaux $[Zn^{2+}Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2]$ résultant de la synthèse par "voie humide" (rouge) et "voie sèche" (bleu). 66
Figure 29: Diagrammes de diffraction des rayons X de poudre observé et calculé de $Zn^{2+}Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2$. rouge: observés; noire: calculée; bleue: (observée – calculée); Marques vertes: positions de Bragg.....67
Figure 30: Spectre EDX de $Zn^{2+}Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2$ 69
Figure 31: Spectre Infrarouge de $Zn^{2+}Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2$ en pastille de KBr.....70
Figure 32: Spectre Raman de la poudre $Zn^{2+}Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2$. 71
Figure 33: Spectre Mössbauer de $Zn^{2+}Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2$ obtenu à température ambiante. 73
Figure 34: Diffractogramme observé, calculé et différentielle des données de diffraction des rayons X obtenu par la poudre $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2(P_2O_7)_2$. 75
Figure 35: Spectre EDXA de poudre de diphosphate $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2(P_2O_7)_2$.....77
Figure 36: Spectre Infrarouge de $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2(P_2O_7)_2$. 78
Figure 37: Spectre Raman de $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2(P_2O_7)_2$.....78
Figure 38: Spectre de Mössbauer de $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2(P_2O_7)_2$ obtenu à température ambiante.....80
Figure 39: Structure cristalline des diphosphates $ZnFe_2(P_2O_7)_2$ (a) et $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2(P_2O_7)_2$ (b).....82
Figure 40: courbes FC et ZFC de $Zn^{2+}Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2$ mesurées dans un champ de 500 Oe. 85
Figure 41: Inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de tempèrature de $Zn^{2+}Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2$.....86
Figure 42: Courbes CF et ZFC de l'échantillon synthétisé mesurées dans un champ de 500Oe. 87
Figure 43: Inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température de $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2(P_2O_7)_2$. 88
Figure 44: Inverse de la susceptibilité magnétique de $Zn^{2+}Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2$ (a) et $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2(P_2O_7)_2$(b). en fonction de température sur le côté droit, les parties à basse température des courbes sont montrées avec une échelle de température étendue. 89
Figure 45: Spectres de Mössbauer prélevés à température ambiante des phosphates $Zn^{2+}Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2$ (a) et $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2(P_2O_7)_2$(b).....91
Figure 46: Spectres Mössbauer prélevés à 4.2K de phosphates $Zn^{2+}Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2$ (a) et $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2(P_2O_7)_2$(b).....92
Figure 47: Diagrammes observés, calculés et différentiels de l'affinement des données de diffraction rayons X avec les hkl pour la poudre obtenue $Zn_5Fe_2(P_2O_7)_4$.....98
Figure 48: Spectre EDX de $Zn_5Fe_2(P_2O_7)_4$ 99

Liste des figures

Figure 49: Spectre Infrarouge de diphosphate $Zn_5Fe_2(P_2O_7)_4$ 101
Figure 50 : Spectre Raman de diphosphate $Zn_5Fe_2(P_2O_7)_4$ 101
Figure 51: Structure cristalline de diphosphate $Zn_5Fe_2(P_2O_7)_4$ 102
Figure 52: Courbes zero field cooled - field cooled (CF et ZFC) de l'échantillon synthétisé $Zn_5Fe_2(P_2O_7)_4$ mesurées dans un champ de 500Oe. 103
Figure 53: Inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température de $Zn_5Fe_2(P_2O_7)_4$. 104
Figure 54: Spectres de Mössbauer prélevés à température ambiante (RT) et à 4.2K de phosphates $Zn_5Fe_2(P_2O_7)_4$ 105
Figure 55: Spectre de RMN ^{1}H d'OTEPA. 117
Figure 56: Spectre RMN ^{13}C d'OTEPA. 118
Figure 57 : Spectre RMN ^{31}P d'OTEPA. 118
Figure 58 : Dessin de la molécule OTEPA 120
Figure 59: Projection le long de l'axe (a) de la structure cristalline montrant le réseau 2D des liaisons hydrogène en pointillés. 121
Figure 60 : Structures optimisées des neuf conformères de plus basse énergie de l'OTEPA, leurs énergies relatives B3LYP / 6-311 ++ G corrigées en point zéro (d, p) et la représentation des degrés de liberté internes pertinents sur le plan conformationnel (α, β, χ, δ et ε). 126
Figure 61: Spectre infrarouge de l'espèce monomère OTEPA isolée (Ar, 15 K) (en bas) et spectre calculé par B3LYP / 6-311 ++ G (d, p) du conformère I (en haut). 128
Fi**gure 62** : Spectre Raman expérimental des cristaux d'OTEPA (en bas), et B3LYP / 6-311++ G (d, p) spectres calculés des conformères VI et VIII, avec des intensités graduées pour respecter le rapport de population observé dans le cristal (85 : 15) (en haut). 133
Figure 63: Le spectre IR expérimental des cristaux d'OTEPA (en bas) et spectre calculé B3LYP/6-311++G(d,p) des conformères VI et VIII, avec des intensités mises à un échelle respectant de leur population observé au rapport du cristal (85:15) (*en haut*). 135

Liste des tableaux

Tableau 1: phosphates à base de 3d-métaux 15
Tableau 2: Paramètres de maille de $Fe_3(P_2O_7)_2$ 17
Tableau 3: Paramètres de maille de SrFe2(P207)2 18
Tableau 4: Paramètres de maille de $PbFe_2(P_20_7)_2$ 19
Tableau 5: Paramètres de maille de $Ba^{II}Fe_2^{III}(P_2O_7)_2$ 21
Tableau 6: Paramètres de maille de $Cu^{II}Fe_2^{III}(P_2O_7)_2$ 22
Tableau 7: Paramètres de maille de $Co^{II}Fe_2^{III}(P_2O_7)_2$ et $Mg^{II}Fe_2^{III}(P_2O_7)_2$ 23
Tableau 8: Paramètres de maille de $Fe^{II}_5Fe^{III}_2(P_2O_7)_4$ 24
Tableau 9: Paramètres de maille de $Cd^{II}_5Fe^{III}_2(P_2O_7)_4$ 25
Tableau 10: Paramètres de maille de $Co^{II}_5Fe^{III}_2(P_2O_7)_4$ 27
Tableau 11: Résumé des expériences de synthèse à 1073K. 29
Tableau 12: les fréquences de modes importants de l'acide phosphoiques 36
Tableau 13: Description des interactions hyperfines qui se produisent dans la spectroscopie Mössbauer **[102].** 46
Tableau 14: les paramètres de maille (*a*,*b*,*c*) et volume (V) de $M^{2+}Fe^{3+}_2(P_2O_7)_2$ (M = Fe, Co, Mg, Zn). . 67
Tableau 15: coordonnées atomiques et facteurs d'occupation des sites de $Zn^{2+}Fe^{3+}_2(P_2O_7)_2$ 68
Tableau 16: Pourcentages atomiques pour les éléments chimiques mesurés (Exp.) Par EDXA et théoriques (Theor.) de $Zn^{2+}Fe^{3+}_2(P_2O_7)_2$. 68
Tableau 17 : Paramètres de Mössbauer obtenus en ajustant le spectre expérimental représenté à la **Figure 33**. Les déplacements d'isomères sont donnés par rapport à l'α-Fe. d1 et d2 sont des doublets 73
Tableau 18: Paramètres de la maille de $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2(P_2O_7)_2$ résultant du raffinement de la structure par la méthode de Rietveld. 75
Tableau 19: coordonnées atomiques de $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2(P_2O_7)_2$ 75
Tableau 20 : Paramètres de Mössbauer obtenus en ajustant le spectre expérimental représenté sur la Figure 14. Les déplacements d'isomères sont donnés par rapport à l'α-Fe. 80
Tableau 21: Les paramètres de maille des échantillons $ZnFe_2(P_2O_7)_2$ et $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2(P_2O_7)_2$ obtenus par l'affinement en utilisant la méthode de Rietveld et ses tailles des grains. 81
Tableau 22 : Paramètres de Mössbauer obtenus par les spectres de Figure 21 and Figure 22 93
Tableau 23 : Paramètres cristallins et volumes des phases $M^{II}_5M'^{III}_2(P_2O_7)_4$ avec (M=Zn, Fe, Cd, et M'=Fe, V) 98

Liste des tableaux

Tableau 24 : Paramètres de Mössbauer obtenus par les spectres de Figure 54 106
Tableau 25: Réactifs utilisé pour la synthèse d'OTEPA 114
Tableau 26: Données cristallographique et détails de la détermination de la structure d'OTEPA..... 116
Tableau 27 : Distances des liaisons hydrogène pour le cristal OTEPA, déterminés par XRD.[a]..... 122
Tableau 28 : Attribution du spectre IR de l'OTEPA isolé dans l'argon solide (15K)[a] 131
Tableau 29 : Affectation des spectres IR et Raman de l'OTEPA cristallin pur (température ambiante).[a] 136

Abréviations

DFT : *(Density Functional Theory)*Théorie de la fonctionnelle de la densité

DRX : Diffraction des rayons-X

EDX : *(energy dispersive spectroscopy)*, spectroscopie à dispersion d'énergie

IR : Infrarouge

MEB : La microscopie électronique à balayage

OTEPA : l'acide phosphonique [(2-oxo-2- (thiophén-2-yl) éthyl);

RMN : résonance magnétique nucléaire

VSM : Les magnétomètres à échantillon vibrant

Introduction

Le Maroc est le deuxième producteur du phosphate à l'échelle mondiale, (13%), après la chine (44%). Ce qui représente une importance sur le plan économique, et développement de recherche scientifique et technologie du pays. Le domaine d'investigation est caractérisé par sa diversité. Les phosphates à base de métaux de transition, sont impliqués dans divers processus d'intérêt industriels, particulièrement dans les phénomènes de corrosion dans la grande industrie chimique et, inversement, dans le processus anticorrosion par phosphatation d'alliage à base de fer par exemple, aussi au secteur de catalyse et l'encapsulation des déchets nucléaires. Différents travaux ont montré que l'activité catalytique des phosphates est directement corrélée à leurs propriétés structurales et physicochimiques.

L'objectif de ce travail est la synthèse et la cratérisation structurale de nouveaux pyrophosphates de fer, à base du zinc et du cuivre, ainsi que l'étude de leurs propriétés magnétiques suivi une étude comparative entre eux. En outre, l'étude structurale sur monocristal d'une nouvelle phase d'un acide phosphonique, accompagné d'une étude théorique (théorie de la fonctionnels de la densité), et aussi d'une comparaison entre la structure théorique et expérimentale ont été discuté.

Dans ce cadre, ce travail comporte 3 parties :

Partie 1 : Etude bibliographique, synthèse et méthodes de caractérisation :

Contient deux chapitres, le premier fait un rappel des travaux antérieurs réalisés dans le système M-P-O et les acides phosphoniques, aussi donne un aperçu sur leurs caractéristiques structurales et leurs propriétés physico-chimiques. il décrit aussi le domaine d'utilisation de ces phosphates en catalyse.

Le deuxième chapitre, présente la description des différentes méthodes de synthèse et de caractérisation spectroscopique utilisée dans cette thèse.

Introduction

Partie 2 : Synthèse et la caractérisation physico-chimique de nouveaux diphosphates à valence mixte et les propriétés magnétiques : $ZnFe_2(P_2O_7)_2$, $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Fe_2(P_2O_7)_2$ et $Zn_5Fe_2(P_2O_7)_4$

Chapitre 1 : Synthèse et caractérisation physico-chimique de nouveaux diphosphates à valence mixte : $ZnFe_2(P_2O_7)_2$ et $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Fe_2(P_2O_7)_2$: dans ce chapitre, nous présentons les détails de la synthèse et la caractérisation structurale de deux nouveaux pyrophosphates de fer, le premier à base du zinc, et le deuxième à base de zinc-cuivre. Ces études ont été effectuées à l'aide des analyses aux rayons X, et spectroscopies infrarouge, Raman, EDX, Mössbauer.

Chapitre 2 : Propriétés magnétiques de nouveaux diphosphates à valence mixte $ZnFe_2(P_2O_7)_2$ et $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Fe_2(P_2O_7)_2$: En se basant sur les résultats du Mössbauer et Magnétométrie à échantillon vibrant (VSM), une discussion et comparaison sont faites pour expliquer le comportement et les propriétés magnétiques des deux phosphates.

Chapitre 3 : Synthèse, caractérisation physico-chimique, mesure magnétique du nouveau diphosphate à valence mixte : $Zn_5Fe_2(P_2O_7)_4$: un autre nouveau phosphate à base du zinc de la famille $M_5Fe_2(P_2O_7)_4$ (M=Zn) a été synthétisé et caractérisé structurellement, est présenté dans ce chapitre. En outre, une étude magnétique a été effectuée à l'aide du Mössbauer et Magnétométrie à échantillon vibrant (VSM).

Partie 3 : Structures moléculaires, cristallines et propriétés spectroscopiques d'un nouvel acide phosphonique [(2-oxo-2- (thiophén-2-yl) éthyl)

Chapitre 1 : Synthèse et étude structurale par RMN et DRX sur monocristal : ce chapitre expose la synthèse et l'étude structurale d'un nouvel acide phosphonique en utilisant la diffraction des rayons X du monocristal et la résonance magnétique nucléaire.

Chapitre 2 : Spectroscopies Raman, Infrarouge en matrice et calculs de la théorie fonctionnelle de densité : ce chapitre présente d'autres méthodes de caractérisation structurales par la spectroscopie Raman et Infrarouge en matrice, accompagnée d'une étude théorique en corrélation avec les données expérimentales.

PARTIE 1 : Etude bibliographique, synthèse et méthodes de caractérisation

CHAPITRE 1 : Etude bibliographique

I. Etude bibliographique sur les phosphates inorganiques

I.1. Généralités sur les phosphates à base des métaux de transition :

Le phosphate est un composé qui représente un groupe large de produits très utilisés dans les différents domaines industriels. Il est constitué des atomes de phosphore (Pentavalent) qui sont entourés par 4 positions d'oxygènes formant un tétraèdre **[1,2].** Si ces oxygènes ont été remplacés par un ou d'autres atomes, on les appelle « phosphates substitués ».

A. Durif a classifié **[3]** « les phosphates normaux » en trois groupes principaux :

- ✓ Monophosphates (ou les orthophosphates) : ce sont les phosphates les moins riches en phosphore. On les appelle aussi les sels dérivés de l'acide phosphorique H_3PO_4. Ils sont constitués d'une entité anionique simple d'un groupement tétraédrique isolé $(PO_4)^{3-}$. L'atome de phosphore est au centre d'un tétraèdre entouré par quatre sommets d'atomes d'oxygène. Cette famille de phosphate est la plus stable et existe dans la nature.
- ✓ Phosphates condensés : ce sont tous les phosphates qui ont un rapport oxygène/phosphore compris entre 2.5 et 4. Chaque tétraèdre PO_4 partage un ou plusieurs atomes d'oxygène avec un autre tétraèdre.

  Il existe trois formes principales de phosphates condensés :

  - Polyphosphates : se composent des enchainements linéaires des phosphates tétraédriques partageant leurs sommets. Les tétraèdres terminaux se produisent aux extrémités des chaînes et ne partagent qu'un seul oxygène (**Figure1**).

    La formule générale des polyphosphates est $[P_nO_{3n+1}]^{(n+2)}$ avec n le nombre de tétraèdres:

    n = 2, $[P_2O_7]^{4-}$: pyrophosphate ou diphosphate

    n = 3, $[P_3O_{10}]^{5-}$: triphosphate

    n = 4, $[P_4O_{13}]^{6-}$: tétraphosphate

    n = 5, $[P_5O_{16}]^{7-}$: pentaphosphate.

    n< 20 : Oligophosphates

    n tend vers l'infini : méta-phosphates
  - Cyclophosphates : ce sont des phosphates condensés où les tétraèdres se condensent pour former des structures cycliques avec tous les ions partageant deux

atomes d'oxygène (figure1). Les anneaux sont connus pour n = 3, 4, 5, 6, 8, 10 et 12**[3]** et ils sont d'une formule générale $(P_nO_{3n})^{n-}$. Par exemple, le polyphosphate de calcium, $Ca(PO_3)_2$**[4]**

- Ultraphosphates : ce sont des phosphates dont les tétraèdres partagent trois atomes d'oxygène permettant à l'anion de former des géométries diverses et différentes. (**Figure1**) Ils sont très riches en P_2O_5 de formule anionique $[P_{2m+n}\ O_{5m+3n}]^{n-}$, par exemple CaP_4O_{11} **[5]**

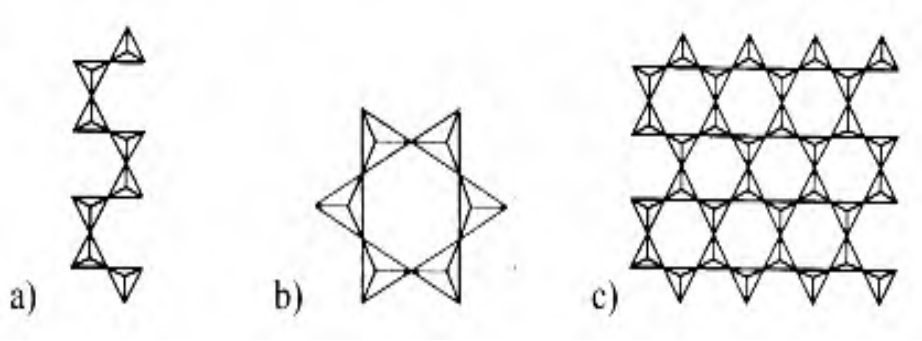


Figure 1: Types de phosphates condensés a) polyphosphates, b) cyclohexaphosphates et c)ultraphosphates

- ✓ Oxyphosphates : ce sont des phosphates ayant une formule globale correspondant au rapport O/P > 4.

Dans les trente dernières années seulement, les relations de phase dans les systèmes ternaires de métaux de transition 3d / Oxygène / phosphore sont étudiées systématiquement. Le **tableau 1** présente des enquêtes dans les systèmes M/P/O avec (M = Ti,V,Cr, Fe et Cu) **[6-24],** dans lequel on a un certain nombre de phosphates avec un métal 3d dans deux états d'oxydation différents. Ces phosphates ont été caractérisés physico-chimiquement.

Tableau 1: Phosphates à base de 3d-métaux

Ti	V	Cr	Fe	Cu
$Ti^{III}_4Ti^{IV}_5O_4(PO_4)_8$ **[6]**	$V^{II}V^{III}O(PO^4)$**[13]**	$Cr^{II}_3Cr^{III}_4(PO_4)_6$**[17]**	$Fe^{II}Fe^{III}O(PO_4)$**[19]**	$Cu^{I}Cu^{II}PO_4$**[24]**
$Ti^{III}Ti^{IV}_3O_3(PO_4)_3$ **[6, 7]**	$V^{III}(V^{IV}O)_3(PO_4)_3$**[14]**	$Cr^{II}_2Cr^{III}_4(P_2O_7)_4$**[18]**	$Fe^{II}_8Fe^{III}O_8(PO_4)$**[20]**	
$Ti^{III}_4Ti^{IV}_{27}O_{24}(PO_4)_{24}$**[6,7]**	$V^{III}_2V^{IV}O(P_2O_7)_2$**[15]**		$Fe^{II}{}_3Fe^{III}_4(PO_4)_6$ **21]**	
	$V^{IV}V^{V}(PO_4)_3$ **[16]**		$Fe^{II}Fe^{III}_2(P_2O_7)_2$ **[22]**	
			$Fe^{II}_5Fe^{III}_2(P_2O_7)_4$**[23]**	

I.2. Diphosphates de famille $A^{II}\ B^{III}_2\ (P_2O_7)_2$ avec (A,B= métaux de transition):

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à synthétiser des phosphates condensés, plus précisément les diphosphates de fer à base des métaux lourds à valence mixte, de la famille $A^{II}Fe^{III}(P_2O_7)_2$. La synthèse de ce type de phosphates a été largement rapportée dans la littérature. Ces composés ont été caractérisés structurellement en utilisant des différentes techniques d'analyse spectroscopiques :

I.2.1. $Fe^{II}Fe_2^{III}(P_2O_7)_2$:

C'est le premier phosphate de fer appartenant à cette famille qui a été synthétisé en 1991 par Mustapha Ijjaali et al **[22]**, et caractérisé par plusieurs méthodes d'analyse spectroscopiques **[25]**.

Le phosphate mixte $Fe_3(P_2O_7)_2$ cristallise dans la symétrie orthorhombique, de groupe d'espace Pnma avec des unités linéaires de $Fe_3O_{12}^{-6}$ composées de trimères Fe^{III}—Fe^{II}--Fe^{III} [Fe...Fe 2,924 (1) Å]. L'atome central Fe^{II} a une coordination trigonale bipyramidale et partage les faces opposées avec des coordinations octaédriques de Fe^{III} **[22]** comme le montre la **Figure 2**. Le **Tableau 2** présente les paramètres de maille de $Fe_3(P_2O_7)_2$.

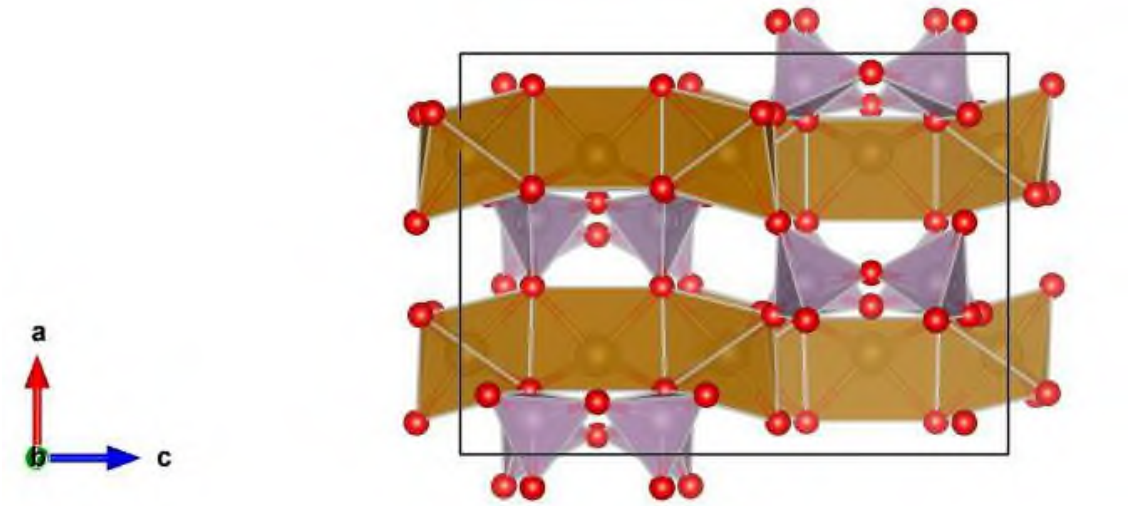


Figure 2: Structure cristaline de diphosphate $Fe_3(P_2O_7)_2$

Tableau 2: Paramètres de maille de $Fe_3(P_2O_7)_2$

a	***b***	***c***	***V***
9.082 (1) Å	10.326(2) Å	12.397 (3) Å	1114.09 Å^3

Le moment magnétique final de $Fe_3(P_2O_7)_2$ est de 56.001 μ_B , avec un ordre ferromagnétique. Sa densité est de 2.94. Concernant l'énergie du gap, il est de 1.900 eV.

I.2.2. $Sr^{II}Fe_2^{III}(P_2O_7)_2$:

Ce phosphate a été publié en 1994 par Aicha Boutefssi **[26]**. $SrFe_2(P_20_7)_2$ a été synthétisé par le mélange de quantités stœchiométriques de $(NH_4)_2HPO_4$, $SrCO_3$ et Fe_2O_3 selon la réaction :

$$SrCO_3 + 4(NH_4)_2HPO_4 + Fe_2O_3 \rightarrow SrFe_2(P_20_7)_2 + 8NH_3\uparrow + CO_2\uparrow + 6H_2O\uparrow$$

Après le broyage, le mélange a été chauffé progressivement jusqu'à 1243 K. après le traitement thermique le produit était mis à température ambiante dans l'air. Les monocristaux ont été préparés

par broyage et chauffage approprié d'un mélange à 1275 K. Après 24h à cette température, la fonte a été refroidi (5 $K.h^{-1}$), permettant l'isolement des cristaux gris.

Ce pyrophosphate cristallise dans un système triclinique de groupe d'espace P $\bar{1}$ avec les paramètres et volume de la maille représentés dans le **tableau 3**. Les atomes Fe ^{II} occupent des sites octaédriques déformés avec des distance [moyenne Fe---O 1,996 (3) , Å] et les atomes Sr sont dans des sites de coordination octuple [moyenne Sr---O 2,739 (3) Å] (**Figure 3**)

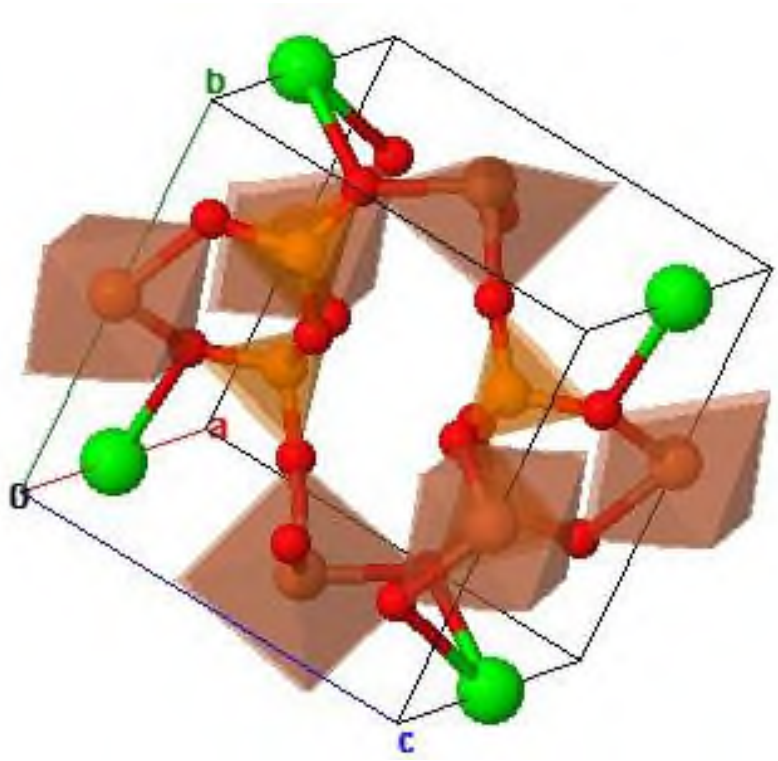


Figure 3: Structure cristalline de $SrFe_2(P_2O_7)_2$

Tableau 3: Paramètres de maille de $SrFe_2(P_2O_7)_2$

a	*b*	*c*	α	β	γ	*V*	*Z*
4.7950 (10) Å	7.1080 (10) Å	7.830 (2) Å	89.83 (3)°	87.59 (3)°	73.11 (3)°	255.13 (9) $Å^3$	1

Comme le phosphate précédent, le $SrFe_2(P_20_7)_2$ a un ordre ferromagnétique, avec un moment magnétique final de 10.000 μ_B. Sa densité est de 3.40, il devient isolant à une énergie de 2.589 eV.

I.2.3. $Pb^{II}Fe_2^{III}(P_2O_7)_2$:

Etudié et publié en 1996 par Aicha Boutefessi et al.**[27],** il est synthétisé par voie sèche ,selon la réaction chimique :

$$PbO + 4(NH_4)_2HPO_4 + Fe_2O_3 \longrightarrow PbFe_2(P_2O_7)_2 + 8NH_3 + 6H_2O$$

Le phosphate de $Pb^{II}Fe_2^{III}(P_20_7)_2$ cristallise dans une symétrie triclinique du groupe d'espace P $\bar{1}$, pour former deux types de colonnes métalliques, une colonne contenant uniquement Fe^{III} [Fe---Fe 7,851 (3) Å] et l'autre avec une alternance de Pb avec les atomes de Fe [Pb---Fe =3,925 (3) Å] (voir **Figure 4 et tableau 4**).

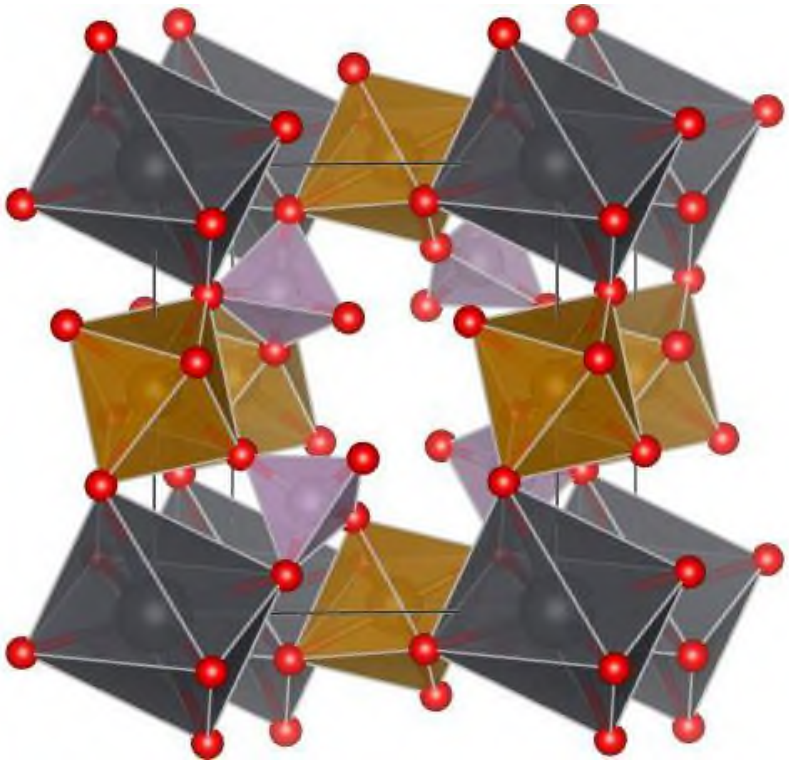


Figure 4: Structure cristalline de $Pb^{II}Fe_2^{III}(P_2O_7)_2$

Tableau 4: Paramètres de maille de $PbFe_2(P_2O_7)_2$

a	*b*	*c*	α	β	γ	*V*	*Z*
4.785 (2) Å	7.097 (2) Å	7.851 (3)Å	89.71 (2) °	87.53 (3) °	73.54 (2)°	255.5 (2)Å³	1

Les études magnétiques effectuées sur le diphosphate $Pb^{II}Fe_2^{III}(P_2O_7)_2$ ont montré que son moment magnétique final est de 9.947 μ_B. Sa densité est de 4.11, et il devient isolant à une énergie de 2.562eV.

I.2.4. $Ba^{II}Fe_2^{III}(P_2O_7)_2$:

La structure de $Ba^{II}Fe_2^{III}(P_2O_7)_2$ est publiée dans le même article précédent **[27]**, où A. Boutfessi a réussi d'obtenir un pyrophosphate de Fer à base du barium isotypique à $Ba^{II}Ti_2^{III}(P_2O_7)_2$ et $Ba^{II}V_2^{III}(P_2O_7)_2$ **[28] [29].** Il est synthétisé par voie solide et traité thermiquement à une température allant jusqu'à 1000°C , suivant la réaction :

$$BaCO_3 + 4(NH_4)_2HPO_4 + Fe_2O_3 \longrightarrow BaFe_2(P_2O_7)_2 + 8NH_3 + 6H_2O + CO_2.$$

Le diphosphate $Ba^{II}Fe_2^{III}(P_2O_7)_2$ cristallise dans une symétrie monoclinique de groupe d'espace C2/c . Sa structure est caractérisée par des chaînes d'octaèdres Fe-O partageant des faces avec des décaèdres Ba-O . Ces dernières sont liées par des octaèdres Fe-O avec des sommets partagés. (**Figure 5**). Ces chaînes sont alignées parallèlement en formant des couches. Les paramètres du monocristal sont présentés sur **le tableau 5.**

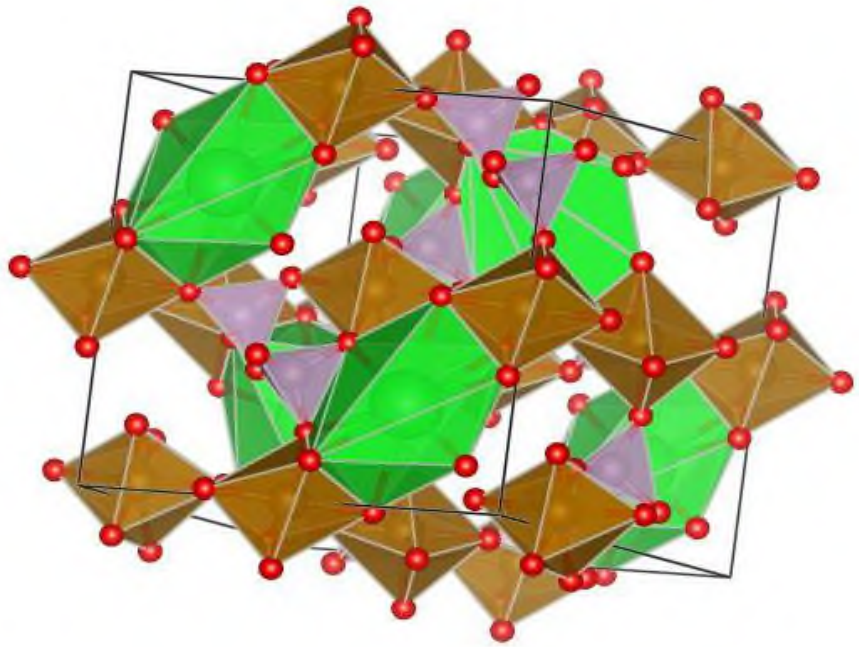


Figure 5: Structure cristalline de $Ba^{II}Fe_2^{III}(P_2O_7)_2$

Tableau 5: Paramètres de maille de $Ba^{II}Fe_2^{III}(P_2O_7)_2$

a	*b*	*c*	β	*V*	*Z*
10.586 (2) Å	10.463 (2) Å	9.685 (2) Å	103.16 (3) °	1044.5 (4) Å³	4

I.2.5. $Cu^{II}Fe_2^{III}(P_2O_7)_2$:

Publié en 1996 par Aicha Boutfessi et al **[30]**, le $Cu^{II}Fe_2^{III}(P_2O_7)_2$ est synthétisé par voie solide, suivant la réaction :

$$CuO + 4(NH_4)_2HPO_4 + Fe_2O_3 \rightarrow CuFe_2(P_2O_7)_2 + 8NH_3\uparrow + 6H_2O\uparrow$$

La poudre obtenue à 900°C est de couleur bleue turquoise.

Le composé $Cu^{II}Fe^{III}_2(P_2O_7)_2$ est de symétrie monoclinique de groupe d'espace $P_{21/n}$. Il est caractérisé par des trimères linéaires Fe^{III}-Cu^{II}-Fe^{III} centrosymétriques dont le cuivre central est de coordinence plane carrée. L'ion Fe^{3+}, en position générale, occupe un site octaédrique.

Les deux polyèdres à base de Cu^{2+} et Fe^{3+} partagent une arête. Le phosphore, P^{5+}, est au centre d'un tétraèdre dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygène. Ces tétraèdres sont groupés deux à deux par un sommet et forment ainsi des groupements $(P_2O_7)^{4-}$. La structure de $Cu^{II}Fe_2^{III}(P_2O_7)_2$ est présentée sur la **figure 6,** et les paramètres de maille sont donnés dans **le tableau-6.**

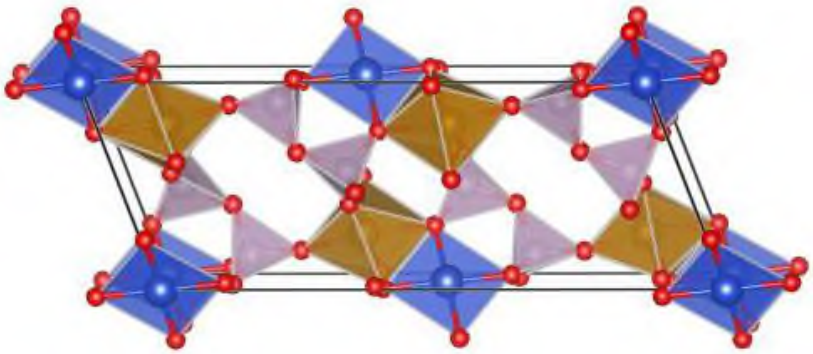


Figure 6: Structure cristalline de $Cu^{II}Fe^{III}_2$ $(P_2O_7)_2$

Tableau 6: Paramètres de maille de $Cu^{II}Fe^{III}_2$ $(P_2O_7)_2$

a	***b***	***c***	**β**	***V***
5.257 Å	6.702 Å	15.881Å	92.166°	559.120Å^3

18.000 μ_B est le moment magnétique de $Cu^{II}Fe^{III}_2(P_2O_7)_2$, 3.11 est sa densité. Il est stable et isolant à une énergie de 0.943 eV.

I.2.6. $Co^{II}Fe_2^{III}(P_2O_7)_2$ et $Mg^{II}Fe_2^{III}(P_2O_7)_2$:

Ces deux phosphates ont été synthétisé par A. Oulmekki et al. **[31]**. Ils ont été préparé par voie humide. Le premier a été préparé par le mélange $1/2Fe_4(P_2O_7)_3 + 1/2Co_2P_2O_7$ avec H_3PO_4. Le deuxiéme phosphate est synthétisé à partir de $Mg(NO_3),6H_2O + 2Fe(NO_3),9H_2O + 4NH_4H_2PO_4$. Les diffractions des rayons-X de poudres de $Co^{II}Fe_2^{III}(P_2O_7)_2$ et $Mg^{II}Fe_2^{III}(P_2O_7)_2$ ont montré qu'ils sont isostructurales au diphosphate $Fe^{II}Fe_2^{III}(P_2O_7)_2$ **[22]**.

Ces deux pyrophosphates $Co^{II}Fe_2^{III}(P_2O_7)_2$ et $Mg^{II}Fe_2^{III}(P_2O_7)_2$ se cristallisent en symétrie orthorhombique du groupe d'espace Pnma. Les paramètres de maille sont présentés dans le

tableau7. Cette structure est caractérisée par des trimères Fe^{III}-Co^{II}-Fe^{III} et Fe^{III}-Mg^{II}-Fe^{III} liés par des tétraèdres de $P_2O_7^{-4}$ **(Figure7)**.

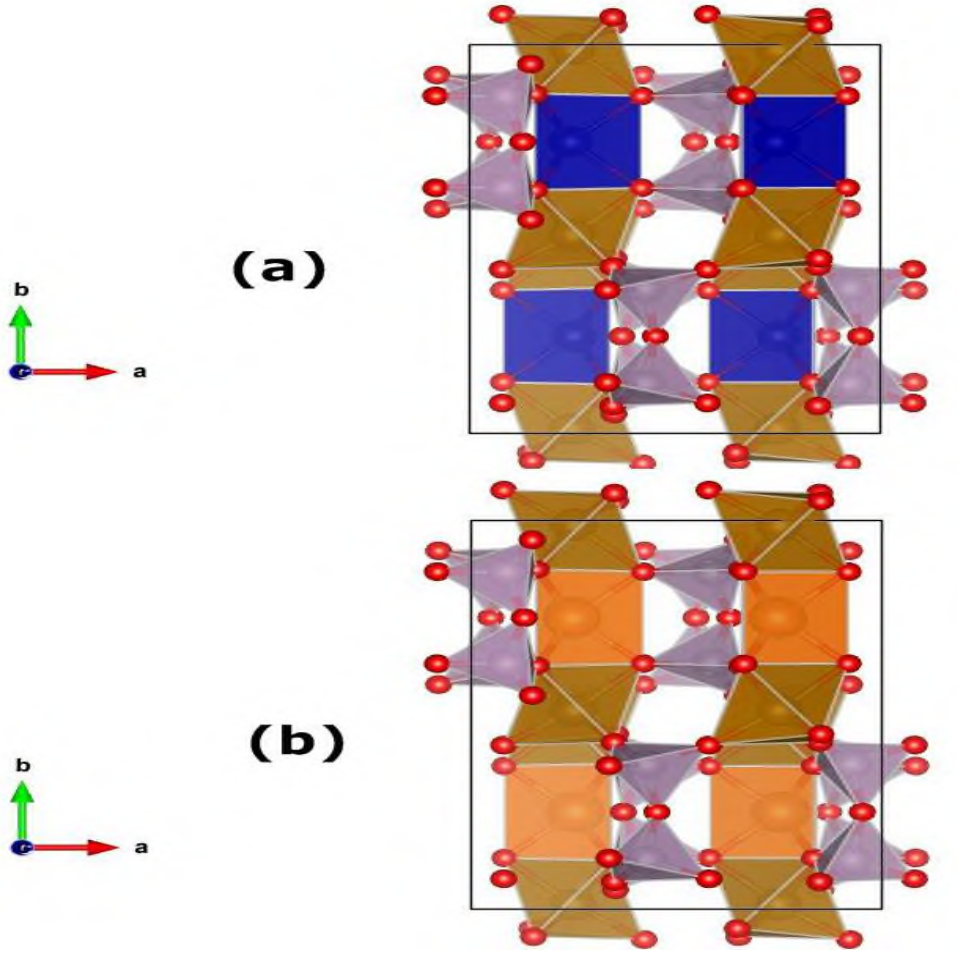


Figure 7: Structures cristallines de $Co^{II}Fe_2^{III}(P_2O_7)_2$ et $Mg^{II}Fe_2^{III}(P_2O_7)_2$

Tableau 7: Paramètres de maille de $Co^{II}Fe_2^{III}(P_2O_7)_2$ et $Mg^{II}Fe_2^{III}(P_2O_7)_2$

	a	*b*	*c*	*V*
$Co^{II}Fe_2^{III}(P_2O_7)_2$	8,987(1) Å	12,369(2) Å	10,165(3) Å	1129,94 Å^3
$Mg^{II}Fe_2^{III}(P_2O_7)_2$	9,027(2) Å	12,868(2) Å	10,579(2)Å	1228,85 Å^3

Les diphosphates $Co^{II}Fe_2^{III}(P_2O_7)_2$ et $Mg^{II}Fe_2^{III}(P_2O_7)_2$ montrent une transition antiferromagnétique-paramagnétique à $T_N = 8\pm2$ K et $T_N = 14\pm2$ K respectivement.

I.3. Diphosphate de famille $A^{II}_5\ Fe^{III}_2\ (P_2O_7)_4$ avec (A= métal de transition):

I.3.1. $Fe^{II}_5Fe^{III}_2\ (P_2O_7)_4$

Ce pyrophosphate a été publié en 1992. Le diphosphate mixte $Fe_7(P_2O_7)_4$ **[23]** a été préparé à partir du mélange $5Fe_2P_2O_7+Fe_4(P_2O_7)_3$, mis dans un conteneur et calciné sous vide en tube de silice, à 900°C, pendant de 24 heures. Pour l'obtention de monocristaux, un recuit prolongé est nécessaire, toujours à 900°C et en présence de traces de $FeCl_2$.

$Fe_7(P_2O_7)_4$**[23]** cristallise dans la symétrie orthorhombique de groupe d'espace $C222_1$ (**Figure 8**) avec les paramètres présentés dans le **tableau 8**.

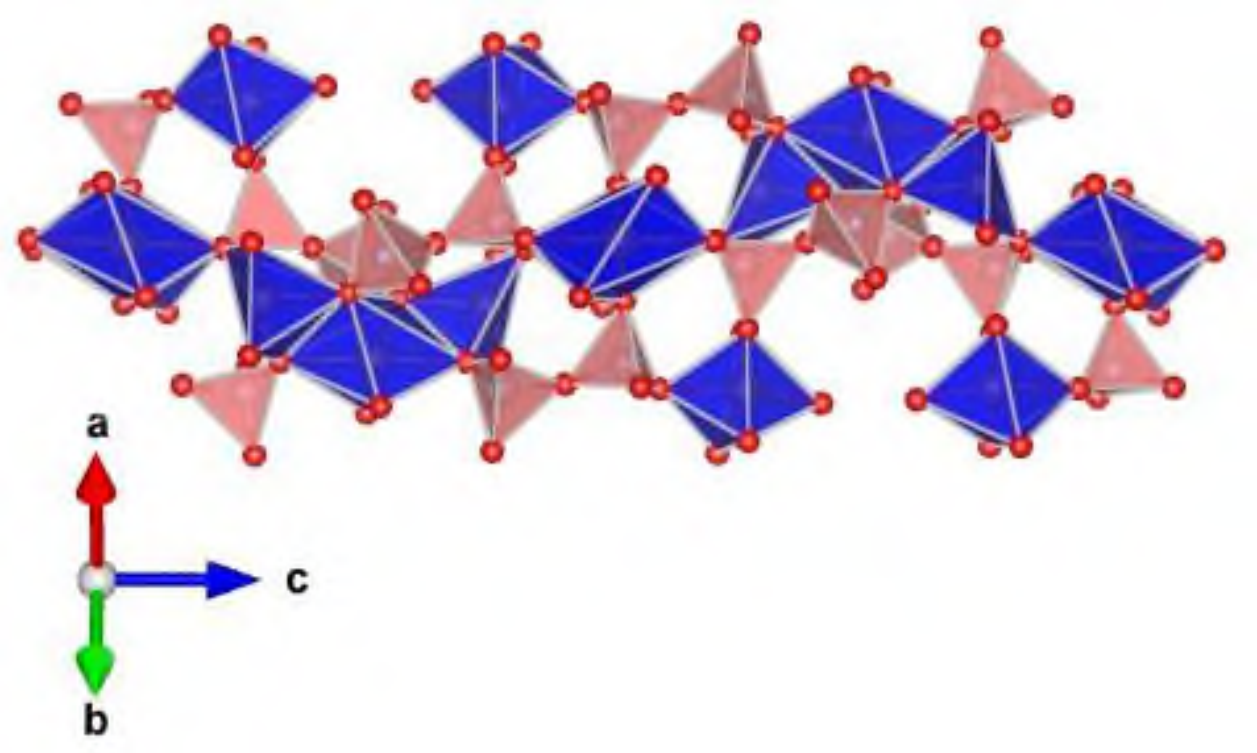


Figure 8: Structure cristalline de $Fe^{II}_5Fe^{III}_2\ (P_2O_7)_4$

Tableau 8: Paramètres de maille de $Fe^{II}_5Fe^{III}_2\ (P_2O_7)_4$

a	*b*	*c*	*V*
8,433(1)Å	9,695(2)Å	23,633(2)Å	1934,9Å^3

La structure du diphosphate $Fe_7(P_2O_7)_4$ est décrite comme un empilement, au long de l'axe b, avec des couches de polyèdres à arêtes partagées. L'arrangement tridimensionnel de ces couches est

assuré par l'intermédiaire des groupements $(P_2O_7)^{4-}$. Dans cette structure les atomes de fer occupent cinq sites cristallographiques différents. Les ions Fe^{3+} et Fe^{2+} occupent des sites octaédriques, liés par des tétraèdres de $P_2O_7^{-4}$

60.003 μ_B est le moment magnétique de $Fe_7(P_2O_7)_4$, 3.57 est sa densité. Il est stable et isolant à une énergie de 1.021 eV.

I.3.2. $Cd^{II}_5Fe^{III}_2$ $(P_2O_7)_4$

La discussion de la structure $Cd^{II}_5Fe^{III}_2$ $(P_2O_7)_4$ est publiée en 1995 par S. Boudin et al. [32]. Ce diphosphate est isostructural avec $Fe^{II}_5Fe^{III}_2$ $(P_2O_7)_4$ **[23]** avec les paramètres présentés dans le **tableau 9**. Néanmoins, on observe une distribution extrêmement différente des espèces cationiques dans le diphosphate contenant du $Fe^{(II)}$. Dans $Fe^{II}_5Fe^{III}_2$ $(P_2O_7)_4$ (1–2), l'ion $Fe^{(III)}$ ne réside que dans un seul type de site, M(4), de sorte que la structure soit constituée de chaînes infinies d'octaèdres CdO_6 et / ou $Fe^{II}O_6$. En revanche, dans $Cd^{II}_5Fe^{III}_2$ $(P_2O_7)_4$, les $Fe^{(III)}$ sont réparties sur deux types de sites, M (4) et M (5).

Tableau 9: Paramètres de maille de $Cd^{II}_5Fe^{III}_2$ $(P_2O_7)_4$

a	***b***	***c***	***V***
8.715 (6)Å	9.9217 (7) Å	23.999 (1) Å	2086 (2) Å^3

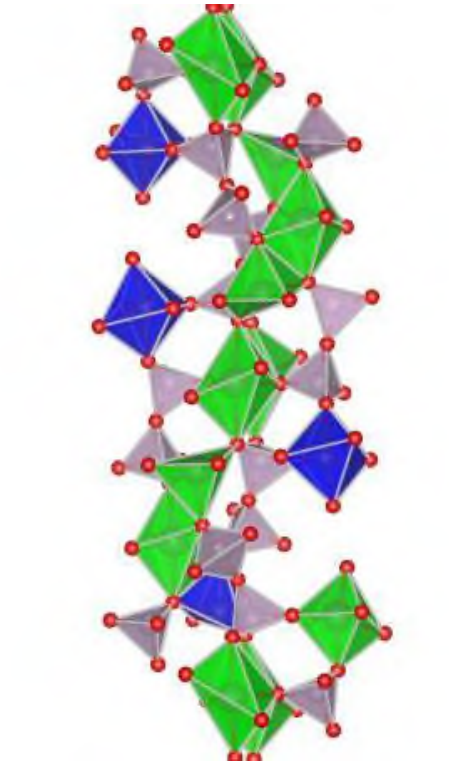


Figure 9: Structure cristalline de $Cd^{II}_5Fe^{III}_2$ $(P_2O_7)_4$

I.3.2. $Co^{II}_5Fe^{III}_2$ $(P_2O_7)_4$

En 2002, la synthèse et la discussion structurale de ce phosphate ont été reportées dans les travaux de thèse de Pr. Oulmekki **[33].** Il a été préparé par voie humide, à partir d'un mélange de $Co(NO_3)_2$+ $Fe(NO_3)_3$+ $(NH_4)_3PO_4$, prise dans les proportions stœchiométriques, sont dissoutes séparément dans une solution aqueuse.

Le diphosphate $Co_5Fe_2(P_2O_7)_4$ est constitué des enchaînements de polyèdres : des octaèdres CoO_6 et FeO_6 et des tétraèdres PO_4 appartenant aux types de groupements observés dans P_2O_7. Les ions de Co^{2+} se répartissent entre 4 sites cristallographiques Co(1), Co(2), Co(3) et Co(4), alors que les ions de Fe^{3+} n'occupent qu'un seul type de sites du groupe d'espace $C222_1$ (**figure 10 et tableau 10**).

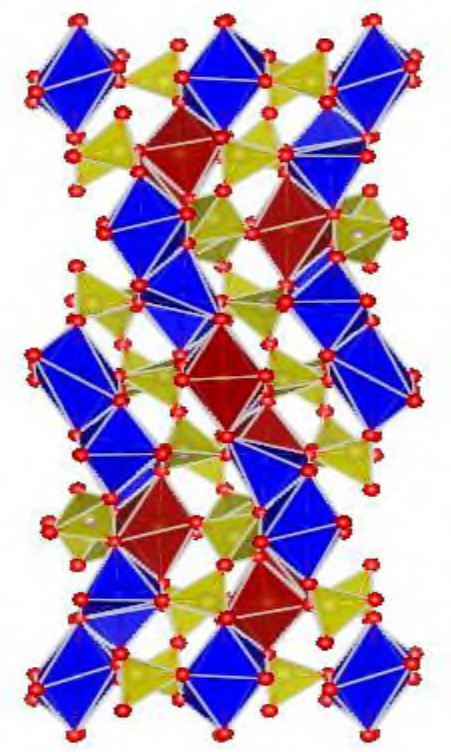


Figure 10: Structure cristalline de $Co^{II}_5Fe^{III}_2$ $(P_2O_7)_4$

Tableau 10: Paramètres de maille de $Co^{II}_5Fe^{III}_2$ $(P_2O_7)_4$

a	***b***	***c***	***V***
8.358(1) Å	9.679(2) Å	23.699(3)Å	1917.17(9)Å^3

I.4. Propriétés catalytiques des diphosphates A^{II} Fe^{III} $(P_2O_7)_2$ avec (A=métal de transition):

Le comportement redox des métaux divalents M^{II} = Fe, Co, Ni, Cu et la structure cristalline des catalyseurs sont importants pour la réaction d'oxydation. D'après des études effectuées sur les catalyseurs, plusieurs matériaux à base de fer ont montré une activité dans la conversion du méthane en composés oxygénés. Parmi eux, une production prometteuse de formaldéhyde était associée à un catalyseur $FePO_4$ **[34,35,36]**. Une sélectivité élevée en formaldéhyde a été observée sur les vanadyl pyrophosphates activés par le Fe et le Cr à très faible conversion du méthane **[37]**.

Les pyrophosphates bimétalliques de famille $A^{II}\ Fe^{III}_2(P_2O_7)_2$ (A=métal de transition) sont utilisés comme des catalyseurs pour l'oxydation directe du méthane en formaldehyde. Ils ont été étudiés avec un mélange d'oxygène et d'oxyde nitreux à la pression atmosphérique **[38]**.

Par conséquent, plusieurs investigations ont été effectuées pour étudier les catalyseurs de pyrophosphates bimétalliques de famille $M^{II}\ Fe^{III}_2\ (P_2O_7)_2$ avec (M^{II}= Fe, Co, Ni, Cu), pour l'oxydation partielle du méthane en phase gazeuse avec un mélange d'oxygène et d'oxyde nitreux à la pression atmosphérique **[39]**.

I.3.1- Test catalytique

L'oxydation partielle du méthane en formaldehyde a été réalisée dans un réacteur à flux chauffé électriquement à 933 K et à la pression atmosphérique.

Le réacteur en quartz a été rempli avec 0,5 g de particules de catalyseur solide du diamètre de particules de 0,6 à 1 mm.

Le débit de méthane, d'oxygène, d'oxyde nitreux et le reste de l'hélium ont été contrôlés et mesurés par des débitmètres massiques (charge totale 3,0 $l.h^{-1}$, mol.(%): CH4 (65), O_2 (26), N_2O (1,3), He (8,7)). Le mélange réactionnel a été désactivé par de l'eau froide d'un débit de 4 ml / h^{-1} injecté sous le lit de catalyseur. Les produits réactionnels liquides ont été recueillis dans un ballon congelé contenant 3 ml d'eau distillée. À chaque heure, la composition du mélange réactionnel a été analysée **[39]**.

La composition de phase réelle du matériau catalyseur est résumée dans le **tableau 11**.

D'après le **tableau 11**, avant les essais catalytiques, l'analyse par DRX a révélé la presence d'une seule phase pure pyrophosphate ($M^{II}\ Fe^{III}_2(P_2O_7)_2$ avec M= Fe, Co Cu).Par contre pour le cas de pyrophosphate $Ni^{II}\ Fe^{III}_2\ (P_2O_7)_2$, la presence d'un mélange de deux phases α-$Ni_2P_2O_7$ +$Fe_4(P_2O_7)_3$ a été observé. Les échantillons analysés après leurs tests catalytiques en oxydation partielle du méthane n'ont pas subit une transformation de phases cristallines.

Tableau 11: Résumé des expériences de synthèse à 1073K.

Composition théorique	Phase cristalline tel que préparé	Phase cristalline après essai catalytique
$Fe^{II}\ Fe^{III}_{\ 2}\ (P_2O_7)_2$	$Fe^{II}\ Fe^{III}_{\ 2}\ (P_2O_7)_2$	$Fe^{II}\ Fe^{III}_{\ 2}\ (P_2O_7)_2$
$Co^{II}\ Fe^{III}_2\ (P_2O_7)_2$	$Co^{II}\ Fe^{III}_2\ (P_2O_7)_2$	$Co^{II}\ Fe^{III}_2\ (P_2O_7)_2$
$Ni^{II}\ Fe^{III}_2\ (P_2O_7)_2$	$\alpha\text{-}Ni_2P_2O_7+Fe_4(P_2O_7)_3$	$\alpha\text{-}Ni_2P_2O_7+Fe_4(P_2O_7)_3$
$Cu^{II}\ Fe^{III}_{\ 2}\ (P_2O_7)_2$	$Cu^{II}\ Fe^{III}_2\ (P_2O_7)_2$	$Cu^{II}\ Fe^{III}_{\ 2}\ (P_2O_7)_2$

I.3.2- Activité catalytique des pyrophosphates $M^{II}\ Fe^{III}_2\ (P_2O_7)_2$ avec (M^{II}= Fe, Co, Ni, Cu)

D'après la **figure 11**, la conversion du méthane ne varie pas de manière significative (1-3%). La sélectivité en formaldéhyde est légèrement élevée pour tous les phosphates. Il est supposé que la présence de diphosphate $\alpha\text{-}Ni_2P_2O_7$ dans les catalyseur $Ni^{II}Fe^{III}_2(P_2O_7)_2$ est responsable de la formation des grandes quantités de CO_2 lors de l'oxydation du méthane **[39]**.

En présence de $Cu^{II}Fe^{III}_2(P_2O_7)_2$ et $Fe^{II}Fe^{III}_2(P_2O_7)_2$, les seuls produits formés lors de l'oxydation du méthane sont le formaldéhyde et le monoxyde de carbon CO (environ 45%) près de 30% de sélectivité en formaldéhyde a été atteinte **[39]**.

Les structures cristallines de $Fe^{II}Fe^{III}_2(P_2O_7)_2$ et $Cu^{II}Fe^{III}_2(P_2O_7)_2$ sont assez différentes (**Figures 2 et 6**). Les deux unités octaédriques $[Fe^{III}O_6]$ dans $Cu^{II}Fe^{III}_2(P_2O_7)_2$ sont reliées par une unité $[Cu^{II}O_4]$ carrée, mais par une $[Fe^{II}O_6]$ prismatique dans $Fe^{II}Fe^{III}_2(P_2O_7)_2$.

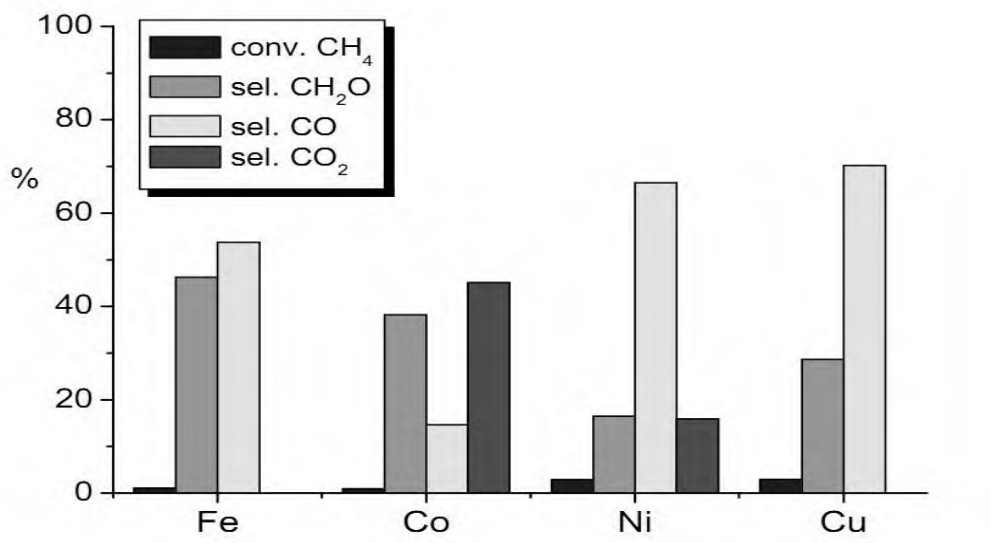


Figure 11: Activité catalytique des pyrophosphates $M^{II}\ Fe^{III}_2\ (P_2O_7)_2$ avec (M^{II}= Fe, Co, Ni, Cu) **[39]**

II. Etude bibliographique sur les acides phosphoniques

II.1. Généralités sur les acides phosphoniques:

Les acides phosphoniques sont des composés organiques phosphatés contenant des groupes R-$PO(OH)_2$ (où R = alkyle, aryle). Ils ont une structure similaire à celle du phosphonate, à la différence que l'atome de phosphore central est lié à deux groupes hydroxyles. Les acides phosphoniques sont des composés qui contiennent le fragment acide phosphonique; à savoir, un atome de phosphore tétravalent à l'état d'oxydation +5 qui est lié à deux groupes hydroxyles et à un oxygène à double liaison (connu sous le nom de groupe phosphoryle). Le quatrième groupe peut appartenir à une variété d'espèces, bien qu'il s'agisse le plus souvent du carbone et qu'il soit possible de modifier le composé. **[40] [41] (Figure 12)**

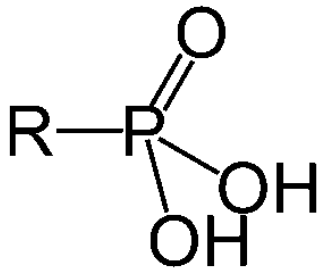


Figure 12: Molécule générale d'un acide phosphonique

Les acides phosphoniques ont plusieurs applications :

- au niveau de la modification de surface des métaux **[42]**,
- les matériaux hybrides **[43]**,
- ou dédiés à une famille de composés (par exemple, les acides aminophosphoniques **[44]**, les acides phosphoniques organométalliques **[45]**).

Les acides phosphoniques sont généralement solides à température ambiante et stables dans des conditions difficiles, telles qu'une température élevée pendant de longues périodes. Ils ont tendance à être solubles dans les solvants polaires, tels que le diméthylsulfoxyde (DMSO) et l'éthanol. Ils sont parfois solubles dans l'eau, mais ceci dépend fortement de la nature du groupe R lié à l'acide phosphonique **[40]**.

II.2. Préparation des acides phosphoniques:

Les méthodes principales pouvant être utilisées pour préparer des acides phosphoniques sont présentées dans la **figure 13**. Les synthèses les plus fréquemment utilisées sont réalisées à partir des phosphonates.

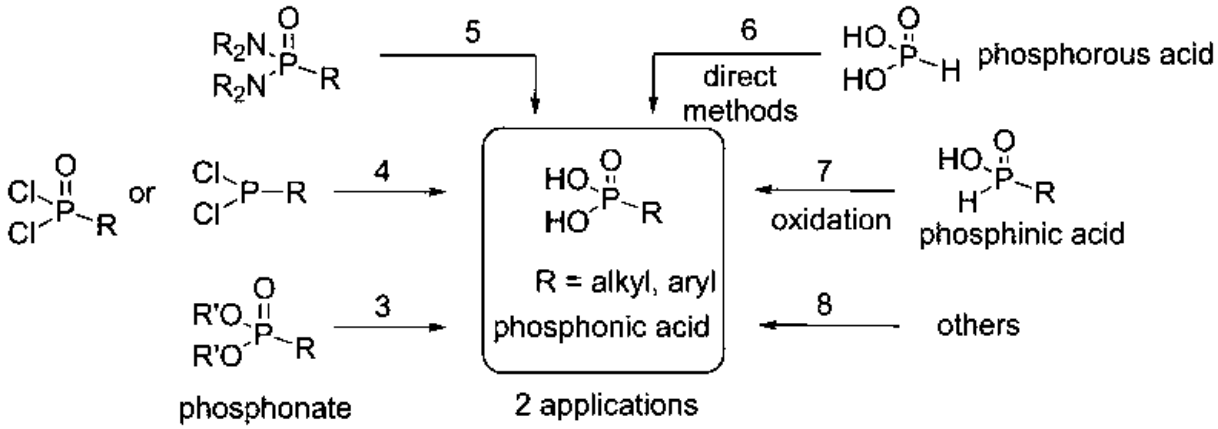


Figure 13: Résumé des voies de synthèse pour préparer les acides phosphoniques

II.2.1. Hydrolyse des phosphonates avec de l'acide chlorhydrique

La méthode la plus générale pour préparer les acides phosphoniques à partir des phosphonates consiste à utiliser une solution concentrée de HCl (35 à 37% dans de l'eau; 12 M environ) à reflux pendant 1 à 12 h, comme indiqué dans la **Figure 14**. À la fin de la réaction, l'excès de HCl et d'eau peuvent être facilement éliminé par distillation. Lorsqu'une purification supplémentaire est nécessaire, la purification peut être réalisée par recristallisation dans des solvants polaires (par exemple, l'acétonitrile **[46]**, le méthanol / acétone **[47],** l'eau **[48]**) ou dans du HCl concentré **[49]** (le milieu acide réduit la solubilité dans l'eau des acides phosphoniques). Lorsqu'il est recristallisé en solution aqueuse, l'acide phosphonique peut co-cristalliser avec de l'eau à cause de la présence de liaisons hydrogènes entre le fragment acide phosphonique et H_2O **[50]**.

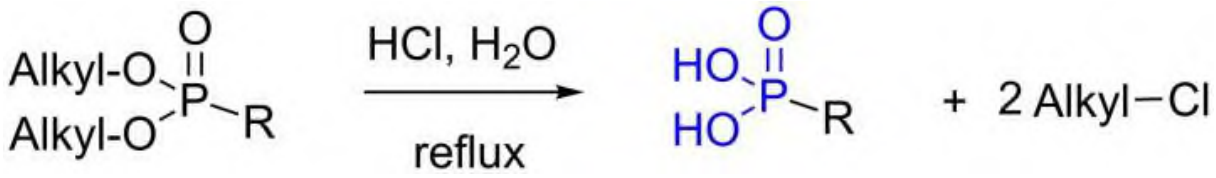


Figure 14: Hydrolyse du dialkyl phosphonate en acide phosphonique dans des conditions acides.

Le HBr était utilisé plus occasionnellement pour hydrolyser les phosphonates **[51][52][53]**. En ce qui concerne la nature des chaînes alkyles des dialkylphosphonates, il convient de noter que ces chaînes sont le plus souvent des chaînes méthyle, éthyle, isopropyle ou, occasionnellement, n-butyle **[54]**. Cette observation est probablement expliquée par les méthodes de synthèse utilisées pour préparer des phosphonates qui utilisent fréquemment la réaction d'Arbuzov **[55]** impliquant le phosphite de triméthyle, de triéthyle ou de triisopropyle qui sont des produits commerciaux **[56]**. Pour vérifier l'hydrolyse du phosphonate, la RMN du phosphore est une méthode de choix et peut également éventuellement détecter des réactions secondaires. En effet, avec certains substrats, il a été constaté que la liaison P–C pouvait être scindée lorsqu'elle était traitée avec du HCl concentré, comme Redmore et al. l'ont rapporté **[57]**.

Par exemple, l'hydroxynaphtylphosphonate **1**, lorsqu'il est traité avec HBr, induit une rupture partielle de la liaison P–C pour produire de l'acide phosphorique difficile à éliminer de l'acide phosphonique attendu **2** (**Figure 15**) **[58]**. La même réaction secondaire a été observée au cours de l'hydrolyse acide du 4-hydroxybenzène phosphonate **3** en acide phosphonique **4** (**Figure 15**). Cependant, le régioisomère diéthyl 3-hydroxyphénylphosphonate de diéthyle peut être converti en acide phosphonique **5** avec HCl à 35% au reflux sans clivage de la liaison P–C **[59]**. Les acides diphosphoniques **6** and **7** ont également été préparés par hydrolyse avec HCl à 35% sans coupure de la liaison P–C. Ces résultats ont indiqué que l'effet mésomère induit par la fonction phénol explique probablement la différence de stabilité des composés **3** et du 3-hydroxyphénylphosphonate de diéthyle dans une solution de HCl à 35% au reflux. Il est à noter que si un chauffage classique à 100°C est habituellement utilisé, il a été rapporté qu'une réaction sous activation par micro-ondes réduit le temps de réaction jusqu'à seulement 7 minutes **[60]**.

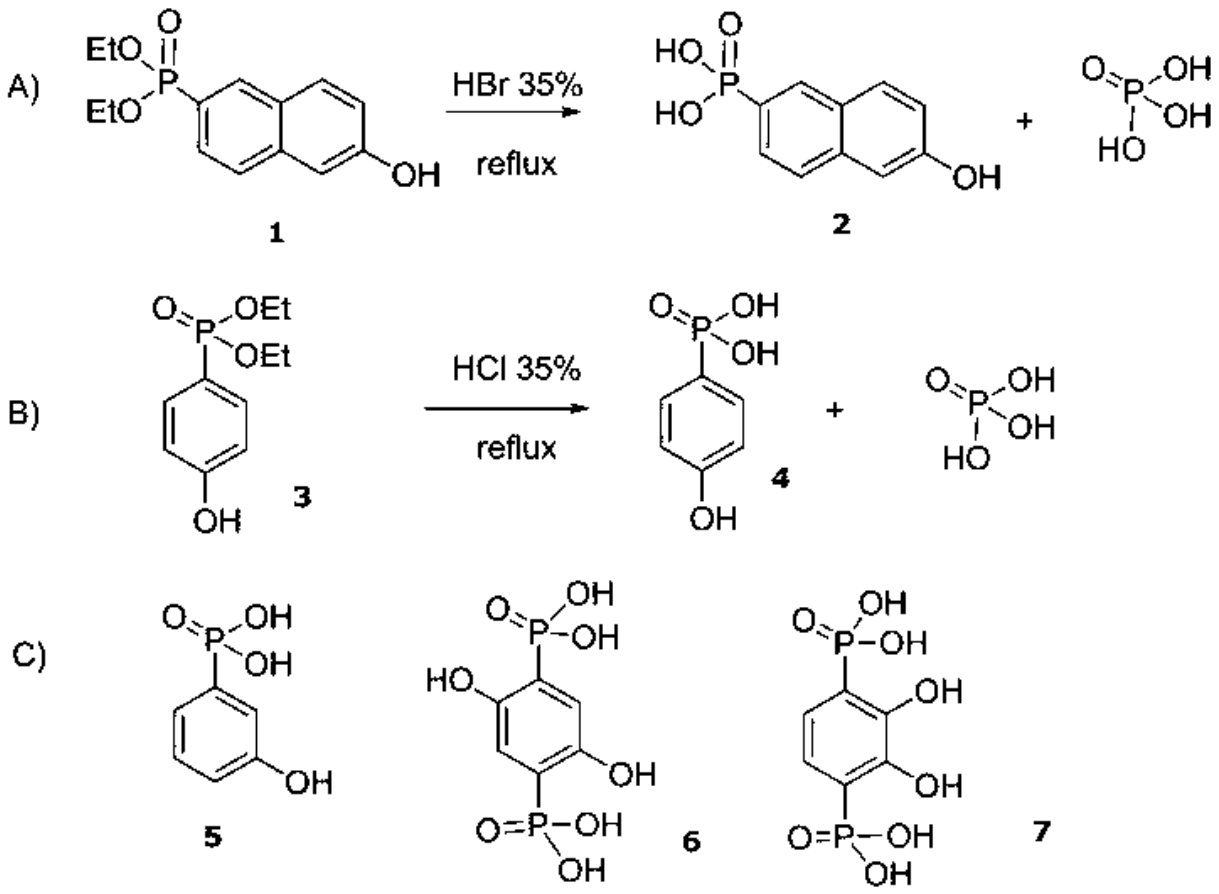


Figure 15: A) et B) Observation de la rupture d'une liaison P – C lors de l'hydrolyse de phosphonate; C) composés préparés par hydrolyse de dialkylphosphonate en présence d'une solution de HCl – eau à 35% sans observation d'un clivage de la liaison P–C.

II.1.2. Hydrogénolyse catalytique

Les phosphonates de dibenzyle sont facilement synthétisés en utilisant le phosphite de dibenzyle ou de tribenzyle. Ce type de phosphonate offre une alternative à l'utilisation de conditions acides pour préparer de l'acide phosphonique, car les fragments benzyles peuvent être éliminés par hydrogénolyse (**Figure 16**). La voie utilisant le palladium sur charbon est la méthode la plus utilisée pour préparer l'acide phosphonique à partir de dibenzyl phosphonate **[61]**, **8** **[62]**, **9** **[63]** et **10** **[64]** (**Figure 16**). Il est à noter qu'un phosphonate mono-hydrolysé peut être obtenu par hydrogénolyse d'un monoalkyl-monobenzyl phosphonate **[62,65]**

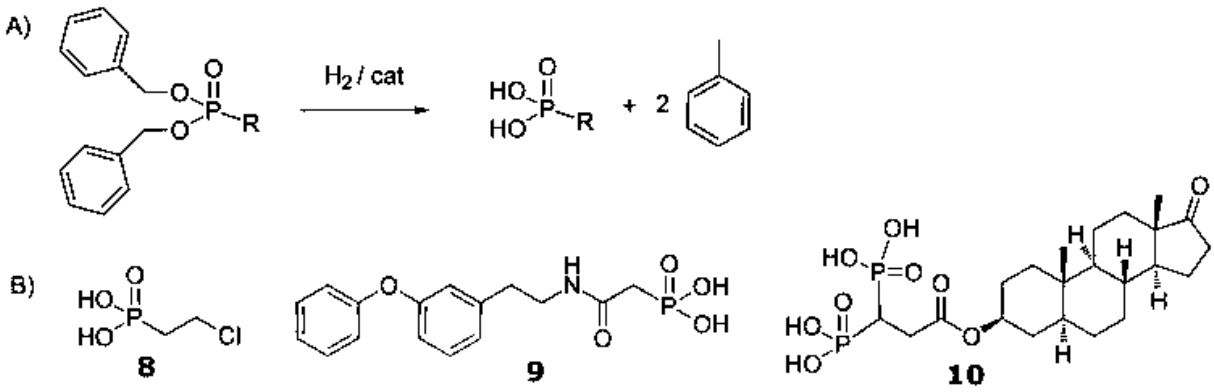


Figure 16: A) Hydrogénolyse du phosphonate de dibenzyle en acide phosphonique. B) Composés préparés par hydrogénolyse sur du Pd / C à partir de phosphonates de dibenzyle

.

II.3. Propriétés de l'acide phosphonique :

II.3.1. Propriétés physiques:

Les acides phosphoniques sont généralement des solides cristallins blancs. Cependant, cela peut ne pas être le cas pour les composés ayant un poids moléculaire élevé ou un substituant à longue chaîne. Par exemple, l'acide octylphosphonique est un solide cristallin blanc. Il en va de même pour l'acide octadécylphosphonique, mais le composé présente un certain épaississement cireux. Aussi, dans le cas d'un acide phosphonique oligomère à base d'unités d'éthylène glycol, l'acide est une huile très visqueuse.

II.3.2. Propriétés spectroscopiques :

Il y a eu un certain désaccord dans la littérature concernant l'assignation exacte et la portée des fréquences des différents modes de vibration P–O de l'acide phosphonique. Le **tableau 12** résume les valeurs les plus communément acceptées pour ce groupe fonctionnel **[66-70].** Les observations relatives à certaines de ces bandes sont présentées ci-dessous.

La fréquence d'élongation P=O est comprise entre 1150 et 1220 cm^{-1} pour les acides phosphoniques, et ce mode de vibration passe à une plage de fréquences plus élevée lorsque les groupes acides sont remplacés par des groupes aliphatiques (comme dans le cas de diéthylphosphonate). La fréquence inférieure de la bande P=O en présence de groupes hydroxyle est due à la liaison hydrogène intermoléculaire entre ces groupes, ce qui élargit également le pic et diminue son intensité. **[67,70]**

La liaison P=O, ou phosphoryle, a fait l'objet de nombreuses études et a été caractérisée au point qu'il est possible de prédire, sur la base des atomes entourant l'atome de phosphore, l'emplacement de la fréquence d'élongation P=O. **[67]**

Cela est possible car la liaison P=O ne se situe pas dans le même plan que les liaisons multiples d'autres substituants liés à l'atome de phosphore. Ainsi, la fréquence de la liaison P = O est largement indépendante de tout effet de conjugaison des atomes adjacents. Par conséquent, les effets inductifs des substituants sur l'atome de phosphore ont la plus grande influence sur la fréquence du mode d'étirement P=O. **[69]**

On en sait moins sur les bandes P–O–H, car les modes P–O et O–H peuvent facilement se coupler à d'autres modes, de sorte que leurs absorptions sont «réparties» sur le spectre. Les bandes résultantes des élongations P–O–(H) et (P)–O–H, et les combinaisons visibles entre les modes d'étirement sont situées sur une large région de fréquences (**tableau 12**).

Bien qu'il existe de nombreuses bandes caractéristiques de ce groupe, peu de généralités s'appliquent aux acides phosphoniques. Toutefois , dans les acides phosphoniques, les trois bandes d'énergie les plus élevées (2525 à 2725, 2080 à 2350 et 1600 à 1740 cm^{-1}) devraient toutes avoir des intensités comparables. **[69]**

Tableau 12: les fréquences de modes importants de l'acide phosphoiques

Mode	Frèquences (cm^{-1})
P=O (acid)	1150–1220
(P)–O–H	2525–2725
(P)–O–H	2080–2350
P–O–H	1600–1740
P–O–(H)	917–950
P–O–(H)	972–1030
P–C	680–785
P–Ph	1420–1450

P–O–(H)	450–540

II.2. Application des acides phosphoniques:

Les acides phosphoniques ont été utilisés dans diverses applications. Ils sont souvent utilisés comme ligands dans divers cadres organiques-inorganiques et matériaux hybrides, **[71,72]**, comme additifs dans des engrais **[73]**, et des adhésifs dentaires, **[74][75]**, et se retrouvent naturellement dans de nombreux matériaux protéiques et lipidiques **[76]**. Ce n'est que depuis le début des années 90 que l'utilisation des acides phosphoniques en tant que monocouche sur des supports d'oxydes métalliques a été envisagée **[77]**. La nature amphiphile des acides alkylphosphoniques a propagé leur utilisation dans les films Langmuir – Blodgett **[78]**. Cependant, à mesure que les recherches sur l'affinité des acides phosphoniques pour les oxydes métalliques se poursuivaient, l'utilisation de ces fonctionnalités en tant que modificateurs de surface augmente. La dernière décennie a été marquée par une augmentation incroyable de l'utilisation des acides phosphoniques pour la modification de surface, leur aptitude à former des monocouches hydrolytiquement robustes a été démontrée.

Divers acides phosphoniques sont couramment utilisés pour modifier la surface des métaux et de leurs oxydes en vue de leur protection contre la corrosion, leur stabilisation sous forme de nanoparticules, de l'amélioration de l'adhérence à des couches organiques, leur hydrophobisation, leur hydrophilisation, etc.. **[79,80]**.

Plus récemment, on a constaté une impulsion accrue pour développer des acides phosphoniques fonctionnels, qui peuvent non seulement se lier à la surface du métal, mais également assurer la liaison à une matrice organique dans des systèmes à plusieurs composants **[81,82]**. Dans certains cas, l'acide phosphonique joue le rôle de liant entre l'aluminium et un groupe polymérisable hydrophobe (pyrrole) **[83]** ou un matériau de protection chimiquement stable (oxyde de graphène) **[84]**.

Ces molécules s'appliquent à la surface de l'aluminium via des revêtements par immersion, par pulvérisation à partir de solutions aqueuses ou sont incorporées dans une matrice polymérique (adhésifs, colles ou peintures) qui sont ensuite appliquées sur la surface du métal. Un nouveau procédé de dépôt assisté par ultrasons (USAD) a également été mis au point pour recouvrir des

films de phosphate sur de l'aluminium **[85]**. On pense que cette procédure d'application améliore l'interaction de l'acide phosphonique sur la surface de l'aluminium.

Les acides phosphoniques fonctionnels avec des groupes aliphatiques hydrophobes ou des groupes fluorés peuvent augmenter le caractère hydrophobe de la surface du métal, agissant ainsi comme une barrière contre les solutions aqueuses et améliorant sa protection contre la corrosion. Dans certains cas, les groupes fonctionnels des acides phosphoniques réagissent avec les couches organiques (adhésifs) et constituent une barrière stable contre les environnements aqueux **[86]**.

CHAPITRE 2 : Méthodes et techniques d'analyse

I . Méthodes de synthèses

I.1- Préparation des pyrophosphates

D'après les travaux précédents, les auteurs ont décrit plusieurs modes opératoires pour synthétiser les pyrophosphates de fer à base métaux de transition : voie hydrothermale, sol-gel, sèche et humide **[87,88,32,89]** .

La synthèse par voie hydrothermale : plusieurs phosphates ont été synthétisés suivant ce mode opératoire. Elle consiste à commencer par la dilution d'acide phosphorique, d'autres solutions doivent être préparés en utilisant des chlorures de métaux de transition dissout dans l'eau distillée ou les carbonates dissout dans l'acide sulfurique/ acide hydrofluorique... Après l'homogénation, ces solutions sont dans un autoclave, il s'est chauffé à un thermostat généralement à 150°C. La durée de ce traitement thermique dépend de phosphate désiré, il peut aller jusqu'à deux mois. Ainsi, on obtient un solide de notre matériau phosphaté **[90] [91] [92].**

La synthèse par voie sol-gel : les produits de départ sont souvent des oxydes, mais les nitrates et les chlorures peuvent être utilisés, et le $(NH_4)_2HPO_4$ ou l'acide phosphorique H_3PO_4. Après dissolution de chaque réactif dans l'acide citrique, on met le mélange sous agitation à 80°C, jusqu'à l'obtention d'un gel mis à l'étuve à 60°C. Ensuite, un traitement thermique se fait jusqu'à 600°C et parfois allant jusqu'à 900°C **[93] [94]** .

La synthèse par voie sèche : dans ce procédé, les produits de départ sont souvent des oxydes de métaux, mais on peut utiliser aussi les carbonates avec $(NH_4)_3PO_4$. Après le mélange est soumis à un traitement thermique allant jusqu'à 800°C. Ce traitement est entrecoupé de broyage afin d'assurer l'homogénéité des mélanges.

La synthèse par voie humide : on commence par la dissociation des nitrates de métaux et $(NH_4)_3PO_4$ dans l'eau distillée, puis le mélange est séché à sec sous agitation, pour assurer l'homogénéité. Ensuite, la poudre obtenue est traitée thermiquement à des températures allant jusqu'à 800°C, pendant 48h.

Dans ce travail, nous avons utilisé les deux derniers procédés de synthèse, leurs modes opératoires sont plus détaillés dans les parties expérimentales.

I.2. Préparation des dérivés d'acide phosphonique

Il existe plusieurs méthodes décrites pour synthétiser des acides phosphoniques faisant intervenir des réactions de chimie organique dans différents type de milieux réactionnels (déprotection, substitution, etc..) **[95, 96, 97, 98].** Dans cette étude, le mode opératoire choisi et décrit dans les références **[99, 100, 101],** utilise un procédé de déprotection de deux sites O-Me. Via une réaction entre le thiényl β-cétophosphonate et le chlorure de triméthylsilyle suivi par le clivage du triméthylsilylphosphonate dans des conditions méthanoliques. Ensuite, après ajout de TMSL (X2) et CH_2C1_2, sous agitation pendant 7 jours, le solvant est récupéré par évaporation. Le résidu est ensuite traité par des fractions successives de méthanol sous agitation.

II. Techniques et analyse spectroscopiques

II.1. Diffraction des Rayons X

La diffraction des rayons X reste l'une des méthodes les plus fiables pour identifier les phases cristallines, car elle est basée sur l'ordre à longue distance des atomes. Elle consiste en un rayonnement électromagnétique interagissant avec les atomes de l'échantillon. Le réseau cristallin constitué par ces atomes diffractent les rayons X dans différentes directions en fonction de la façon dont le faisceau de rayons X interagit avec les plans cristallins de la phase solide, aboutissant finalement à différents modèles de diffraction (diffractogrammes). Ces motifs sont en quelque sorte une empreinte cristallographique très spécifique qui peut être appariée et comparée avec celle de référence provenant des bases de données existantes **[102]**.

Pour la méthode des poudres, les échantillons sont policrystalins et en général sous forme d'une poudre.

Le rayonnement électromagnétique qui interagit avec l'échantillon a sa longueur d'onde caractéristique (λ) qui dépend de sa source, et il a également un angle d'incidence orienté (θ), à laquelle il frappe l'échantillon.

Pour certaines valeurs de (θ), le rayonnement de la source interfère de manière constructive avec des ensembles définis de planes parallèles du cristal, avec un espacement interplanaire (d) augmentant l'intensité du rayonnement diffracté. L'équation de Bragg corrèle tous ces paramètres :
$2d \sin \theta = n. \lambda$

n est un nombre entier indiquant l'ordre de diffraction et $\mathbf{d_{hkl}}$ est la distance interréticulaire (hkl) de l'échantillon. Chaque phase cristalline a son propre $\mathbf{d_{hkl}}$ et ses intensités, permettant l'identification de la phase à l'étude **[103].** Dans l'état de la loi de Bragg, le faisceau incident et le faisceau diffracté sont symétriques par rapport à la normale de la surface diffractante, comme le montre la **Figure 17**.

Les intensités obtenues pour les angles 2θ correspondent à la diffraction du faisceau incident par un ensemble de plans cristallins de même distance interréticulaire. Chacun est identifié avec leurs propres indices Miller hkl. Ces intensités sont visibles dans les pics de diffraction des motifs obtenus.

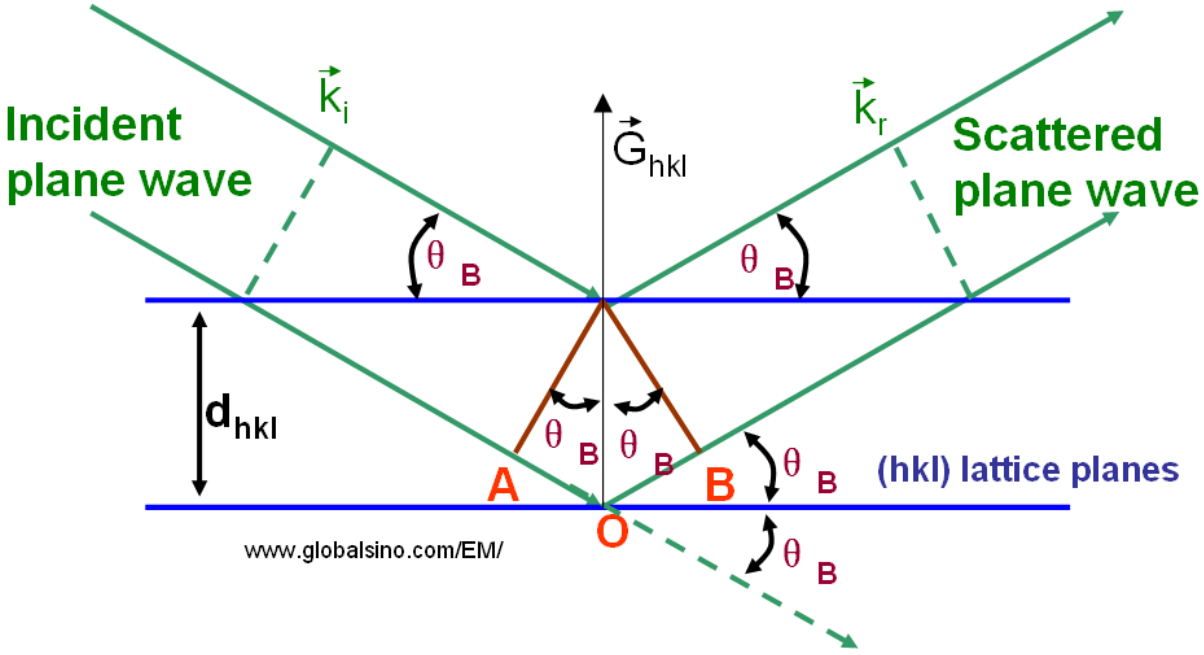


Figure 17: Représentation schématique du phénomène de diffraction des rayons X (loi de Bragg).

Comme l'orientation des cristaux est aléatoire, la même famille de plans est en condition de difracter dans une infinité de cristaux, comme si les plans initiaux font une rotation en tour du faisceau incident. Les rayons difractés génèrent un cône de diffraction avec le vertice à la surface de l'échantillon et avec un axe coïncident avec la direction du faisceau incident. La **figure 18** montre la formation simultanée d'un autre cône pour d'autres plans {h'k'l'}, aussi en position de diffraction. On vérifie qu'il y a aussi des cônes de diffraction arrière, avec un angle 2 θ> 90º avec le faisceau incident. Il est donc possible faire de la diffraction en réflexion et en transmission.

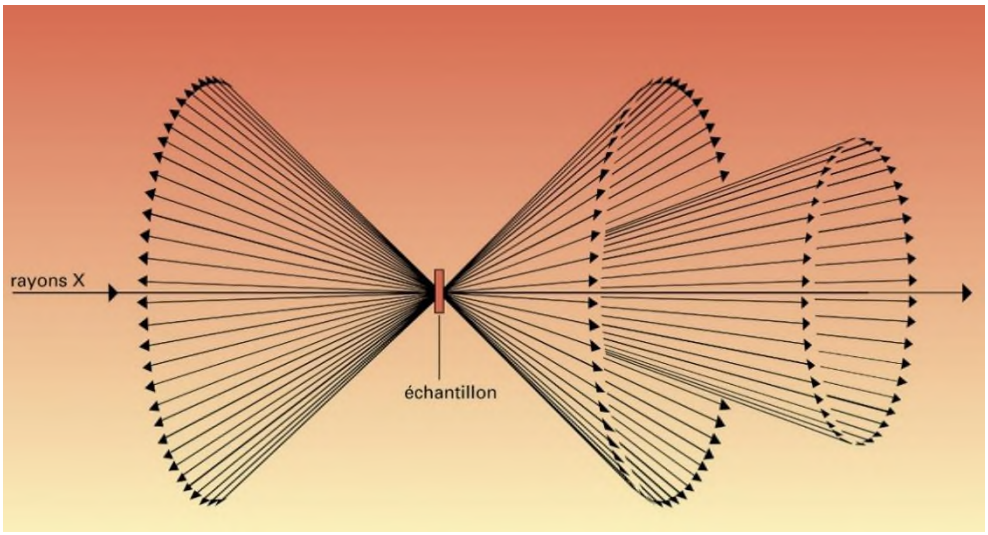


Figure 18: Principe du methode des poudres (Encyclopædia Universalis France))

La géométrie Bragg-Brentano a été choisi **(voir Figure 19).** Le détecteur et la source tournent sur le cercle goniométrique. L'échantillon plan est sur le centre du cercle.

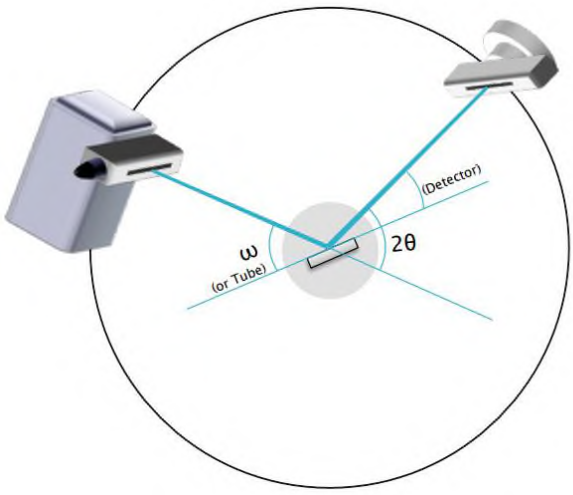


Figure 19: Géométrie Bragg-Brentano en mode θ-2θ. En générale ω= θ

Chaque pic de diffraction est caractérisé par 3 caractéristiques : position, intensité et largeur à mi-hauteur H (FWHM).

La position est liée à la valeur moyenne des distances d_{hkl}, en fonction des paramètres de la maille.

L'intensité intégrée est proportionnelle au nombre des grains dans les conditions de diffraction de Bragg, et est influencée par l'orientation des domaines cohérents de diffraction. La forme des pics est liée à la dimension et à la déformation de chaque domaine cohérent.

La largeur à mi-hauteur (FWHM) d'un pic de diffraction résulte de la convolution de trois effets distincts: la résolution instrumentale, la taille des cristallites et le degré de déformation. Le FWHM dû à la résolution instrumentale, n'a pas de signification dans l'analyse des nanomatériaux, donc il peut être négligé.

La taille moyenne des grains (D) peut être déterminée par la formule de Scherrer **[104]**

$$\mathrm{Dsc} = \frac{\varepsilon \lambda}{\beta \cos \theta}$$

Lorsque ß est le FWHM du pic en fonction de 2θ qui est mesuré en radians, λ la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident et ε est un facteur de forme des cristallites. Habituellement, une valeur approximative de 0,9 est supposée pour une forme sphérique.

L'élargissement des pics dû à la diminution de la taille des cristallites s'explique par la diminution des domaines cohérents de diffraction. Ainsi, le rayonnement émis par les plans diffractants selon un certain angle de Bragg θ, due à leur petit nombre, n'est pas capable d'annuler par interférence destructive le rayonnement incohérent provenant de plans où l'angle de Bragg est proche de θ.

Un diffractogramme obtenu avec un rayonnement monochromatique d'une longueur d'onde connue possède toutes les informations pour obtenir les paramètres cellulaires du cristal. Ces paramètres sont calculés par la formule quadratique correspondant aux systèmes cristallins.

II.2. Spectroscopie Mössbauer

En 1957, le physicien allemand Rudolf Mössbauer a découvert le phénomène d'absorption nucléaire sans recul. Une telle découverte a été plus tard nommée par son nom et actuellement connu comme l'effet Mössbauer. Il lui décerne également le prix Nobel de physique en 1961 **[105]** L'effet Mössbauer est un phénomène d'absorption résonnante des rayons gamma, sans recul du noyau.

L'effet Mössbauer ne se produit qu'à l'état solide lorsque le noyau de l'échantillon est fixé de façon si rigide dans le réseau cristallin que l'absorption par résonance gamma sans recul a lieu. Ainsi, il n'est observable que pour un certain nombre d'éléments. Les solutions peuvent être étudiées en examinant les solides obtenus après leur congélation **[106]**

Pour étudier le magnétisme du fer ^{57}Fe, la spectroscopie Mössbauer est la technique idéale pour cette tâche. Elle est non destructif, fiable, offre une haute résolution de l'état de charge, de la température de commande et de la direction du moment magnétique **[107]** . Cette méthode de spectroscopie appliquée à l'étude des atomes de Fe consiste à disposer d'une source contenant des noyaux de ^{57}Co qui se désintègre par capture d'électrons à un état excité de ^{57}Fe. Par la suite, il se désintègre en un état fondamental de ^{57}Fe émettant le rayonnement gamma souhaité dans le processus. C'est ce rayon gamma qui peut exciter une transition dans l'échantillon étudié s'il est absorbé par résonance **[108]**. La **figure 20** explique schématiquement comment cette méthode peut être utilisée pour obtenir un spectre de Mössbauer.

En géométrie de transmission, ce que nous obtenons d'une mesure de Mössbauer est un graphique de l'absorption relative par rapport à la vitesse de la source ayant l'absorbeur en position fixe. Le mouvement de la source a pour but de faire varier, par effet Doppler, l'énergie émise par le rayon gamma Mössbauer (14,4 keV pour ^{57}Fe).

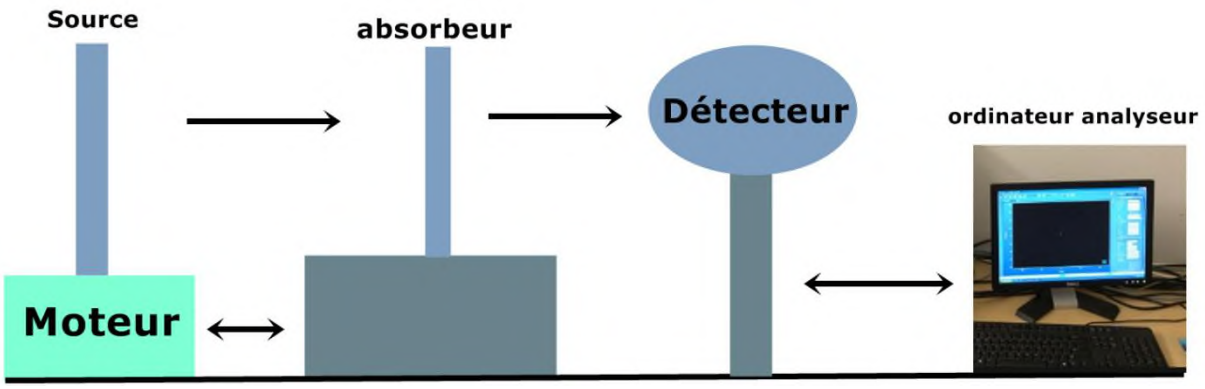
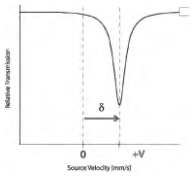
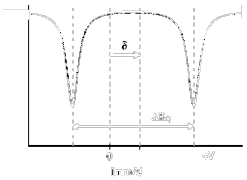
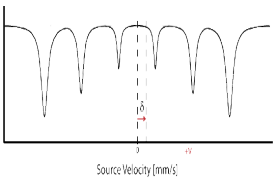


Figure 20: Représentation expérimentale de la spectroscopie Mössbauer dans la géométrie de transmission

Si le rayon gamma excite une transition dans l'échantillon, alors l'ordinateur enregistre cette interaction comme un point. Après finalisation de l'acquisition des données, une approximation lorentzienne est effectuée sur les données dispersées pour obtenir un spectre Mössbauer. Dans le **tableau 13**, les types d'interactions que les rayons gamma ont avec les échantillons étudiés sont décrits. Selon le type d'échantillon étudié, certaines interactions seront plus évidentes que d'autres.

Tableau 13: Description des interactions hyperfines qui se produisent dans la spectroscopie Mössbauer **[102].**

	Description	Illustration de l'interaction
Déplacement isomèrique δ	La différence d'énergie dans l'environnement d'électrons-s entre la source et l'absorbeur produit un changement dans la résonance énergie de la transition. Cela déplace le spectre entier positivement ou négativement en fonction de la densité d'électrons s.	
Couplage quadrupolaire ΔEq	Séparation des niveaux d'énergie provoquée par l'interaction entre le moment quadrupolaire nucléaire et un gradient de champ électrique au noyau.	
champ magnétique hyperfin (H)	L'interaction du moment dipolaire du noyau et du champ magnétique hyperfin provoque une division des niveaux d'énergie nucléaire.	

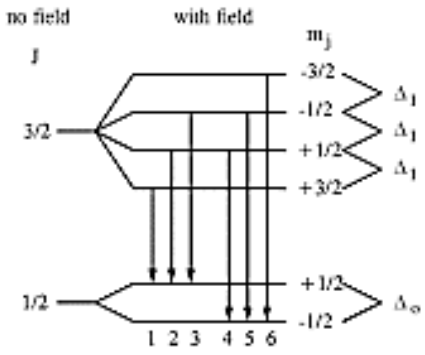


Figure 21: Six lignes d'un spectre typique de Fer

Le nombre de pics obtenus dans un spectre de Mössbauer est lié aux transitions à l'état solide permises entre ^{57}Fe et son état excité $^{57}Fe^*$ comme le montre la **figure 21**. En fonction de

l'arrangement cristallin de l'échantillon, plus d'une ligne d'absorption en fonction de la vitesse de la source peut être observée. Chaque position centrale est donnée en fonction d'une origine arbitraire, qui est souvent le centre du spectre correspondant à un échantillon de fer métallique mesuré à température ambiante.

Les caractéristiques spectrales, les interactions hyperfines que l'on peut obtenir dépendent de la nature de l'échantillon étudié (perturbations de l'environnement du noyau de Mössbauer). À l'origine de chaque interaction hyperfine, il existe un couplage entre le noyau résonnant et les électrons qui les entourent. Les paramètres obtenus dans l'ajustement des spectres sont les paramètres hyperfins déterminés à partir du profil des spectres, comme décrit dans le **tableau 12**.

Il est à noter que lorsque la taille des grains est trop petite, le caractère super-paramagnétique (effet de relaxation de l'état magnétique) du fer est démontré par la présence d'une seule ligne centrée proche de zéro nm/s. La raison est que les propriétés magnétiques des nanoparticules peuvent être différentes de celles des matériaux granulés. L'effet le plus dramatique d'une petite taille de particule est que la direction d'aimantation n'est pas stable mais fluctue.

II.3. Magnétomètre à échantillon vibrant (VSM)

Simon Foner a inventé le magnétomètre à échantillon vibrant en 1955. Bien qu'il existe plusieurs arrangements possibles de bobine de détection, tous sont basés sur le même principe - la loi de Faraday. Cette loi stipule qu'un champ électromagnétique est généré dans une bobine lorsqu'un changement de flux reliant la bobine est induit.

Une bobine avec n tours de section transversale peut être décrite comme**:**

$$V = -na\frac{dB}{dt} \quad \textbf{(5)}$$

Si la bobine est positionnée dans un champ magnétique constant, alors:

$$B = \mu_0 H \quad \textbf{(6)}$$

Lorsque nous introduisons notre échantillon, avec une aimantation M, dans la bobine:

$$B = \mu_0 (H+M) \quad \textbf{(7)}$$

Les changements de flux correspondent à:

$$\Delta B = \mu_0 M \quad (8)$$

Si nous combinons les équations précédentes:

$$V\,dt = -na\,\mu_0 M \quad (9)$$

Cela signifie que le signal de sortie de la bobine est proportionnel à l'aimantation de l'échantillon (M) mais indépendant du champ magnétique auquel l'échantillon est soumis (H) **[108]**

En pratique, l'échantillon (contenu dans un petit pilulier) est attaché à l'extrémité d'une tige non magnétique (**Figure 22**). L'autre extrémité de la tige est fixée à un moteur linéaire faisant osciller l'échantillon selon une fréquence souhaitée. À la suite de ce mouvement, un champ électromagnétique alternatif est induit dans la bobine de détection.

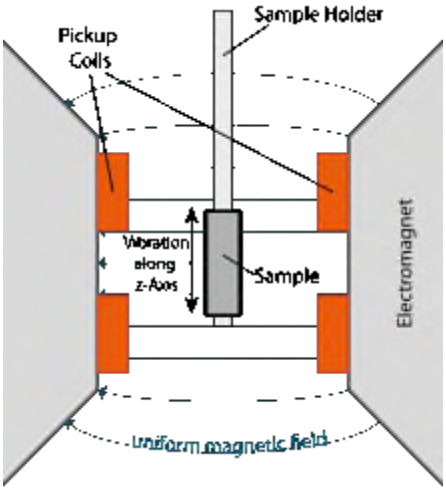


Figure 22: Schéma d'un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM)

Le champ électromagnétique alternatif est généralement petit et est donc amplifié avec un amplificateur à verrouillage. Ce type d'amplificateur n'est sensible qu'à la fréquence de vibration et doit être muni d'un signal de référence provenant d'un capteur couplé au système d'entraînement qui fait osciller l'échantillon.

Afin de garder les résultats précis, l'étalonnage est fait avec un échantillon de moment magnétique connu et, idéalement, cet échantillon doit avoir la même taille, la même forme et la même perméabilité que l'échantillon étudié.

Certains soins doivent être pris en compte lors de cette analyse. La propreté de l'échantillon doit être assurée, car même de petites quantités de matière contaminante peuvent saturer la mesure d'échantillons petits ou faiblement magnétiques.

L'échantillon doit également être court, et le champ de démagnétisation peut alors être une fraction si importante du champ appliqué que le champ vrai est incertain. Étant à la fois polyvalent et sensible, le VSM peut être utilisé pour des matériaux faiblement et fortement magnétique **[109]** .

II.4. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

II.4.1. Infrarouge classique

Les résultats de la spectroscopie infrarouge sont basés sur les interactions moléculaires de l'échantillon avec le rayonnement électromagnétique (photons) dans la gamme des nombres d'ondes de 10000-33 cm^{-1}. Ces interactions induisent l'excitation de la vibration ou la rotation des molécules à partir de leur état fondamental.

Normalement, ils sont associés à des déformations d'élongation des liaisons interatomiques et à des déformations en flexion des angles interbordés. Lorsqu'un échantillon est traversé par un faisceau de lumière infrarouge (IR), l'échantillon absorbe le rayonnement dans une fréquence d'onde qui dépend des niveaux d'énergie de rotation / vibration et des constantes de force associées aux liaisons interatomiques **[102]** .

En conséquence de la façon dont les photons interagissent avec les molécules de l'échantillon, un spectre infrarouge est obtenu. Il s'agit d'un graphique du pourcentage de rayonnement absorbé (ou transmis) par rapport à la fréquence d'onde du rayonnement incident **[102] .**

L'identification d'une substance est possible parce que les différences dans la structure chimique des matériaux donnent lieu à des vibrations caractéristiques et donnent des spectres IR uniques pour chaque matériau.

II.4.2. Spectroscopie infrarouge d'isolation en matrice

Les études en phase gazeuse offrent le potentiel pour les mesures spectroscopiques infrarouges les plus précises et les plus détaillées. Cependant, en raison de la réactivité chimique élevée des molécules transitoires, il est difficile d'obtenir des spectres infrarouges en phase gazeuse. Néanmoins, les avantages bien connus des mesures infrarouges à transformée de Fourier, couplés à des procédures sophistiquées de traitement de données numériques, ont permis l'acquisition de spectres d'exploration en phase gazeuse pour un certain nombre de molécules transitoires. Des lasers à diode et d'autres techniques à base de laser à accordabilité limitée ont été utilisés pour obtenir des spectres à haute résolution des transitions vibrationnelles individuelles de ces espèces.

L'application de l'échantillonnage d'isolement matriciel pour l'étude de stabilisation et spectroscopique des intermédiaires de réaction a été récemment passée en revue **[110].**

Étant donné que l'azote et les gaz rares sont transparents dans toute la région spectrale infrarouge, les mesures d'isolement matriciel constituent un outil d'enquête potentiellement précieux. Dans ces matrices, les absorptions infrarouges sont typiquement nettes, avec des largeurs de demi-bande comprises entre 0,1 cm^{-1} et 1 cm^{-1}. La structure de rotation est, à quelques exceptions près, éteinte. De multiples sites de piégeage se produisent, entraînant souvent l'apparition de plusieurs maxima d'absoption - habituellement un ou deux d'entre eux prédominent sur une plage de quelques cm^{-1}.

Les changements de matrice pour les molécules liées de manière covalente piégées dans le néon solide ou l'argon sont souvent assez faibles. Une comparaison des positions des fondamentaux vibrationnels fondamentaux de plus de deux cents molécules diatomiques observées dans la phase gazeuse et dans les matrices d'azote et de gaz rare a montré que, typiquement, le plus petit décalage matriciel se produit pour les observations de matrice de néon, avec des déplacements matriciels successivement plus importants pour les gaz rares plus lourds et pour l'azote. Sauf pour les molécules très faiblement liées et pour les halogénures de métaux alcalins et du groupe IIIa, les déplacements matriciels de la plupart des molécules diatomiques isolées dans l'argon solide sont inférieurs à 2%.

Des conclusions similaires ont résulté d'une comparaison des décalages matriciels néon et argon pour les fondamentaux vibrationnels de l'état fondamental de molécules plus grosses. La généralisation que les interactions matricielles sont minimes pour le néon et qu'elles augmentent à mesure que la masse du gaz rare augmente et devient encore plus importante pour l'azote et la plupart des autres petites matrices sont également supportées par des observations expérimentales sur des molécules plus grandes.

II.5. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est l'une des techniques spectroscopiques vibrationnelles utilisées pour fournir des informations sur les vibrations moléculaires et les structures cristallines. Cette technique utilise une source de lumière laser pour irradier un échantillon et génère une quantité infinitésimale de lumière diffusée par Raman, qui est détectée comme un spectre Raman à l'aide d'une caméra CCD.

Le profil caractéristique des empreintes digitales dans un spectre Raman permet d'identifier les substances, y compris les polymorphes, et d'évaluer la cristallinité locale, l'orientation et le stress.

Lorsque la lumière est diffusée par la matière, presque toute la diffusion est un processus élastique (diffusion Rayleigh) et il n'y a pas de changement d'énergie. Cependant, un très faible pourcentage de diffusion est un processus inélastique, ainsi une lumière diffusée a une énergie différente de la lumière incidente. Cette diffusion inélastique de la lumière a été prédite théoriquement par Adolf Smekal en 1923 et observée pour la première fois expérimentalement par Chandrasekhara Venkata Raman en 1928, c'est pourquoi cette diffusion inélastique est appelée diffusion Raman (effet Raman).

II.6. Analyse dispersive en énergie (EDX)

La spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS ou EDX) est une technique microanalytique qualitative et quantitative par rayons X qui fournit des informations sur la composition chimique d'un échantillon pour les éléments de numéro atomique (Z)> 3.

Les atomes sont ionisés par le faisceau d'électrons primaires conduisant à des trous générés sur les coques de noyau; après l'ionisation, les électrons des enveloppes extérieures remplissent les trous et provoquent l'émission de raies de fluorescence X. Les lignes de rayons X caractéristiques sont nommés en fonction de l'enveloppe dans laquelle la vacance initiale se produit et de la coquille à partir de laquelle un électron tombe pour remplir cette lacune.

Par exemple, si la vacance initiale se produit dans la coquille K et que l'électron libre remplit l'espace vide (L), une radiographie Kα est émise. Si l'électron tombe de la coquille M (deux coquilles), la radiographie émise est une radiographie K_β. De même, si un électron de la couche L est éjecté et qu'un électron de l'enveloppe M remplit la lacune, le rayonnement Lα sera émis. (**Figure 23**). **[111,112]**

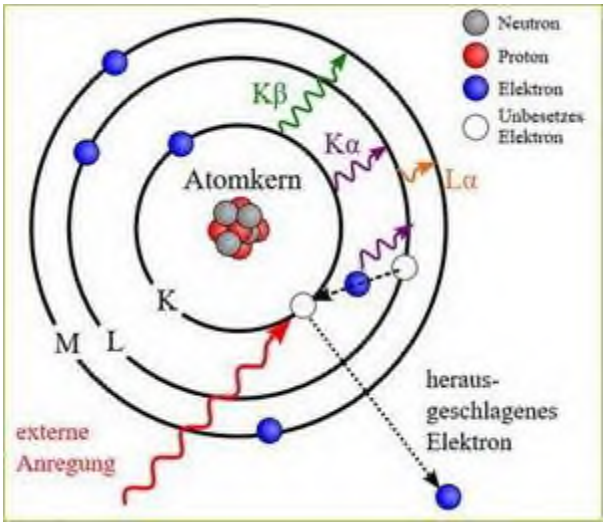


Figure 23: Principe d'EDX

Le détecteur est basé sur un dispositif semi-conducteur, généralement un cristal de silicium. Le premier détecteur développé est le détecteur au silicium dérivé du lithium ou au Si (Li), qui cède maintenant la place au détecteur de dérive de silicium ou SDD. Mais les progrès récents de la technologie des détecteurs permettent de disposer de «détecteurs de dérive de silicium» fonctionnant à des taux de comptage plus élevés sans refroidissement à l'azote liquide.**[111]**

Comme le montre la **figure 24**, un détecteur EDX contient un cristal qui absorbe l'énergie des rayons X entrants par ionisation, produisant des électrons libres dans le cristal qui deviennent conducteurs et produisent une polarisation de charge électrique. L'absorption des rayons X convertit ainsi l'énergie des rayons X individuels en tensions électriques de taille proportionnelle; les impulsions électriques correspondent aux rayons X caractéristiques de l'élément. **[113]**

Un spectre EDX typique est représenté sous la forme d'un graphique des comptages de rayons X en fonction de l'énergie (en keV). Les pics d'énergie correspondent aux différents éléments de l'échantillon. Généralement, ils sont étroits et facilement résolus, mais de nombreux éléments produisent plusieurs pics.

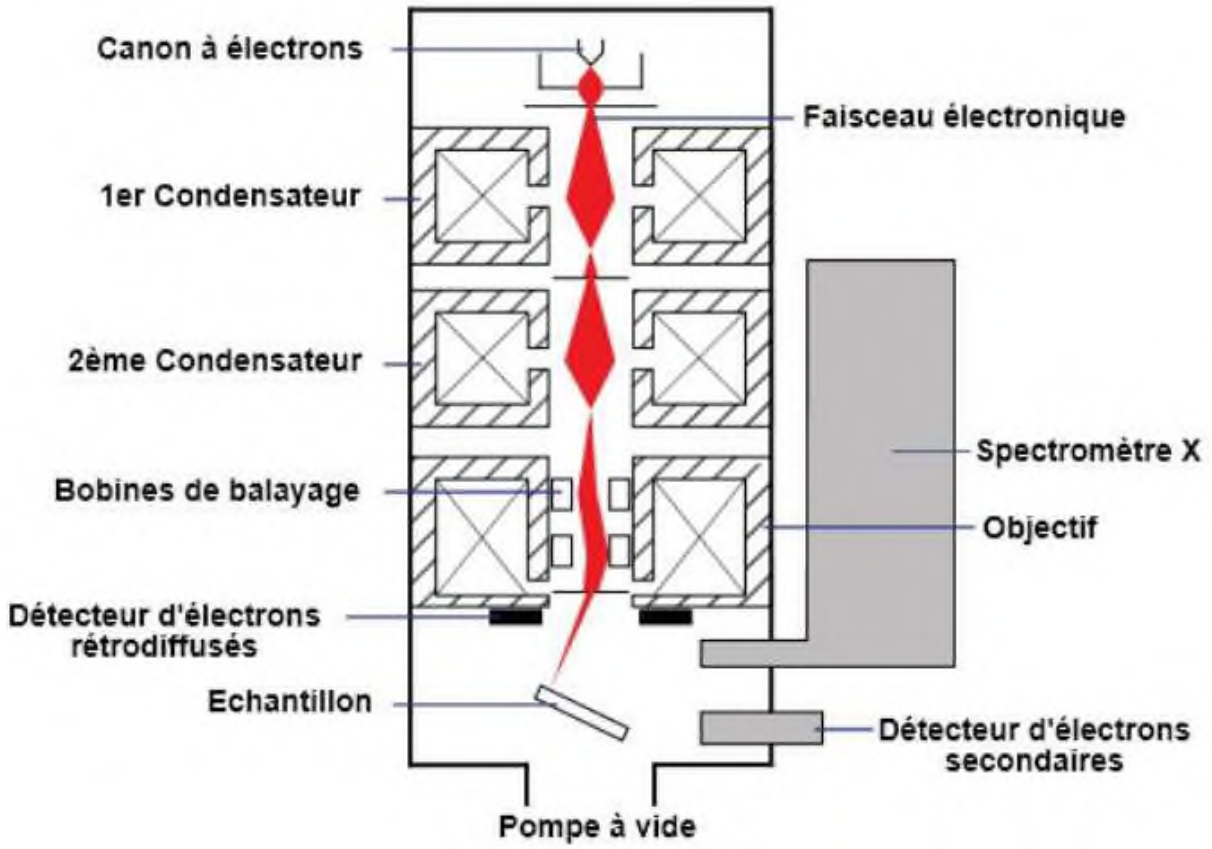


Figure 24: Schèma d'un micro-analyseur d'EDX MEB

Cette technique est utilisée pour une microanalyse qualitative avec la détermination de la nature des éléments présents dans le volume analysé d'un échantillon, se fait par l'identification des pics de son spectre. Le volume d'émission est déterminé par la diffusion des éléctrons incidents sur l'échantillon. Lequel augmente avec la profondité de la pénétration. Ou/ et pour la microanalyse quantitative qui précise la teneur chimique de chaque élément dans le volume analysé.

II.7. Résonance magnétique nucléaire RMN

Au cours des cinquante dernières années, la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire, communément appelée RMN, est devenue la technique prééminente pour déterminer la structure des composés organiques. De toutes les méthodes spectroscopiques, c'est la seule pour laquelle une analyse complète et une interprétation complète du spectre sont normalement attendues. Bien que de plus grandes quantités d'échantillons soient nécessaires que pour la spectroscopie de masse, la RMN est non destructive, et avec des instruments modernes, de bonnes données peuvent être obtenues à partir d'échantillons pesant moins d'un milligramme. Pour réussir à utiliser la RMN

comme outil analytique, il est nécessaire de comprendre les principes physiques sur lesquels les méthodes sont basées.

Le principe consiste à l'excitation des spins par une onde radio à la fréquence de résonance en utilisant un champ magnétique, ce qui oriente les "spins" nucléaires des atomes, et ensuite fait basculer certains spins. Après l'excitation, les spins reviennent à leur état initial qui n'est pas instantané. La relaxation dépend de composantes spin-réseau et spin-spin. Le spin nucléaire est associé un nombre quantique I et aussi la résultante des moments cinétiques qui sont [des protons + neutrons = nucléons]. La spectroscopie RMN concerne les études des noyaux avec un nombre de spin = (1/2) (1H, 13C, 19F et 31P). Cette analyse exige des substances en quantité suffisante et pure, afin de déterminer complètement les structures, en particulier la stéréochimie des liaisons entre atomes. Il ya trois possibilité pour utiliser la RMN [proton (1H-RMN), carbone (13C-RMN) ou phosphore (31P-RMN)]. Mais, la RMN du carbone est peu sensible.

La RMN analyse les composés dissous dans un solvant deutérié où l'échantillon doit être d'abord lyophilisé dans un solvant deutérié (D2O) pour éliminer tous impurtés de solvants de HPLC. L'appareil fonctionne par accumulation successive de spectres individuels qui sont ensuite moyennés afin d'améliorer le rapport signal/bruit, ce qui permet l'obtention des bons spectres avec de faibles quantités d'échantillon. Le spectre contient un certain nombre de signaux correspondant aux différents protons, carbons ou phosphores de la molécule et il convient alors de l'interpréter.

II.8. Théorie fonctionnelle de la densité (DFT)

En Théorie fonctionnelle de la densité on traite de la densité électronique au lieu de la fonction d'onde comme la quantité de base qui caractérise le système. La fonction d'onde dépend des coordonnées spatiales de toutes les particules, ce qui signifie que sa complexité dépend fortement du nombre de particules. La densité ne dépend que de trois variables spatiales, peu importe le nombre de particules, ce qui en fait une quantité beaucoup plus simple .

Les théorèmes de base de DFT ont été publiés dans deux articles importants: le premier en 1964 par Hohenberg et Kohn **[114]**, et le deuxième était après deux ans par Kohn and Sham **[115]** . Dans le premier article, il a été montré que le potentiel externe (le potentiel des noyaux) est uniquement déterminé par la densité électronique de l'état fondamental (à l'exception d'une constante additive), puisque le nombre d'électrons est la densité électronique intégrée, le hamiltonien est déterminé, ce

qui à son tour détermine la fonction d'onde. Ceci peut être vu de la manière suivante: les positions des noyaux sont déterminées par des cuspides dans la densité électronique et les dérivées de la densité électronique à la cuspide donnent les charges nucléaires (la condition de cuspide de Kato). Avec le nombre total d'électrons, cela détermine le Hamiltonien **[115]** . En outre, une fonction énergétique de la densité a été définie et un principe variationnel a été établi, ce qui signifie que la fonction énergétique est minimisée pour la densité de l'état fondamental. Malheureusement, la fonction est inconnue et doit être approximée.

Dans le second article, Kohn et Sham inventent une astuce pour approximer la partie cinétique de l'énergie: pour le partitionner en l'énergie cinétique d'un système non-interactif et une correction restante. Le système sans interaction est décrit par un déterminant de Slater d'orbitales à une particule qui est construite pour donner la même densité que le système en interaction. L'énergie cinétique non-interactive peut être calculée à partir des orbitales et cela constituera la majeure partie de l'énergie cinétique en interaction. La fonction énergétique de Kohn-Sham est:

$$E[\rho] = -\frac{1}{2}\sum_i \int \psi_i^*(\mathbf{r})\nabla_i^2\psi_i(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}d\mathbf{r}d\mathbf{r}' - \sum_a Z_a \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_a|}d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho]$$

où E_{xc} est la fonction de corrélation d'échange, c'est-à-dire le terme de correction qui inclut tout ce qui n'est pas l'énergie de Coulomb ou l'énergie cinétique non-intéractive. Dans la DFT de Kohn-Sham, les orbitales servent de nouvelles variables de base au lieu de la densité.

PARTIE 2 : Synthèse et caractérisation physico-chimique de nouveaux diphosphates à valence mixte et propriétés magnétiques : $ZnFe_2(P_2O_7)_2$, $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Fe_2(P_2O_7)_2$ et $Zn_5Fe_2(P_2O_7)_4$

Résumé

Deux nouveaux diphosphates à base de zinc (II)-fer (III) et zinc (II)-Cuivre (II)-fer(III), de formules $Zn^{2+}Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2$ et $Zn^{2+}{}_{0.5}Cu^{2+}{}_{0.5}Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2$ ont été préparés par voie sèche et caractérisés par plusieurs techniques spectroscopiques. L'analyse de diffraction des rayons-X de la poudre du diphosphate synthétisé a révélé qu'ils sont isostructuraux avec le diphosphate de fer(II)-fer(III), $Fe^{2+}Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2$, cristallisant dans une symétrie orthorhombique dans le groupe d'espace Pnma. Des spectroscopies infrarouges et Raman ont également été utilisées dans cette étude. D'autres propriétés physiques ont été caractérisées à l'aide de la spectroscopie de Mössbauer et des mesures au magnétomètre à vibration, ce qui a montré que ces nouveaux phosphates avec des ions Fe^{3+} dans la coordination VI ont un comportement paramagnétique à température ambiante. Les mesures de magnétométrie ont montré qu'en dessous de T_N = 5.6 (1), $Zn^{2+}Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2$ devient antiferromagnétique, environ 3K, est attribué à $Zn^{2+}{}_{0.5}Cu^{2+}{}_{0.5}Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2$.

Un troisième nouveau diphosphate $Zn_5Fe_2(P_2O_7)_4$ a été synthétisé et caractérisé. La DRX a montré qu'il est isotructural de $Fe_5Fe_2(P_2O_7)_4$, en cristallisant dans un système orthorhombique du groupe d'espace $C222_1$. Aussi, les autres techniques spectroscopiques (IR, Raman, EDXA) ont confirmé la présence du groupement fonctionnel POP et tous les éléments chimiques du composé. Alors que, la mesure magnétique présente le comportement paramagnétique avec une transition de Néel est T_N = 15,4 (1) K.

Abstract:

Two new mixed-valence iron(III)-zinc(II) diphosphates, $Zn^{2+}Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2$ and $Zn^{2+}{}_{O.5}Cu^{2+}{}_{0.5}\,Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2$, has been prepared by a dry way and characterized structurally by several techniques. Analysis of the powder diffraction pattern of the synthesized diphosphate showed that they are isostructurals with the iron(III)-iron(II) diphosphate, $Fe^{2+}Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2$, crystallizing in an orthorhombic symmetry in the Pnma space group. Infrared and Raman spectroscopies were also used in this study. Other physical properties were characterized using Mössbauer spectroscopy and Vibrating Sample Magnetometer measurements, which showed that these new pyrophosphates with Fe^{3+} ions in VI coordination have paramagnetic behaviors at room temperature. Magnetometry measurements showed that below T_N=5.6 (1) $Zn^{2+}Fe_2{}^{3+}(P_2O_7)_2$ becomes antiferromagnetic and around 3K, is attributed to $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2(P_2O_7)_2$.

A third novel diphosphate $Zn_5Fe_2(P_2O_7)_4$ has been synthesized and characterized. XRD has shown that is isotropic with $Fe_5Fe_2(P_2O_7)_4$, crystallizing in an orthorombic system of the C2221 space group. Also, the other spectroscopic techniques (IR, Raman, EDXA) confirmed the presence of the functional group POP and all the chemical elements of the compound. While, the magnetic measurements presents the paramagnetic behavior at Neel's temperature is T_N = 15.4 (1) K.

CHAPITRE 1: Synthèse et caractérisation physico-chimique de nouveaux diphosphates à valence mixte: $ZnFe_2(P_2O_7)_2$ et $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Fe_2(P_2O_7)_2$

I. Historique et méthodes spectroscopiques

I.1. Historique

Les propriétés structurelles remarquables et l'importance industrielle de $Fe^{2+}Fe^{3+}_2(P_2O_7)_2$ **[22]** ont stimulé la recherche de nouveaux diphosphates de fer à forte valence mixte, en particulier par substitution dans les sites cationiques. Plusieurs diphosphates de Fe(III) et M (II) (M = métal de transition et/ou alcalino-terreux), tels que $Co^{2+}Fe^{3+}_2(P_2O_7)_2$, $Mg^{2+}Fe^{3+}_2(P_2O_7)_2$, $Cu^{2+}Fe^{3+}_2(P_2O_7)_2$, $Sr^{2+}Fe^{3+}_2(P_2O_7)_2$, $Ba^{2+}Fe^{3+}_2(P_2O_7)_2$ et $Pb^{2+}Fe^{3+}_2(P_2O_7)_2$ ont déjà été étudiés et caractérisés structurellement **[31,89,116].** Les diphosphates mixtes de fer (III) de cobalt et de magnésium se sont révélés iso-structuraux avec $Fe^{2+}Fe^{3+}_2(P_2O_7)_2$, les atomes de cobalt ou de magnésium substituant les ions de Fe^{2+}, tandis que les diphosphates à base de Cu, Sr, Ba, Pb présentent différents arrangements cristallins **[22, 31,90,117,27, 30].**

$Fe^{2+}Fe^{3+}_2(P_2O_7)_2$ est diphosphate avec une structure remarquée par la présence de 16-groupes isolés (Fe_3O_{12}) de 3 polyèdres, constitués d'un prisme central (FeO_6) occupé par Fe^{2+}, qui partage des faces opposées avec des octaèdres (FeO_6), occupés par Fe^{3+} (en bleu et jaune respectivement sur la **figure 25**) **[31].** Les polyèdres formés par les groupes (Fe_3O_{12}) sont interconnectés par deux types d'unités tétraédriques $(P_2O_7)^{4-}$ (rouge sur la **figure 25**) **[31].**

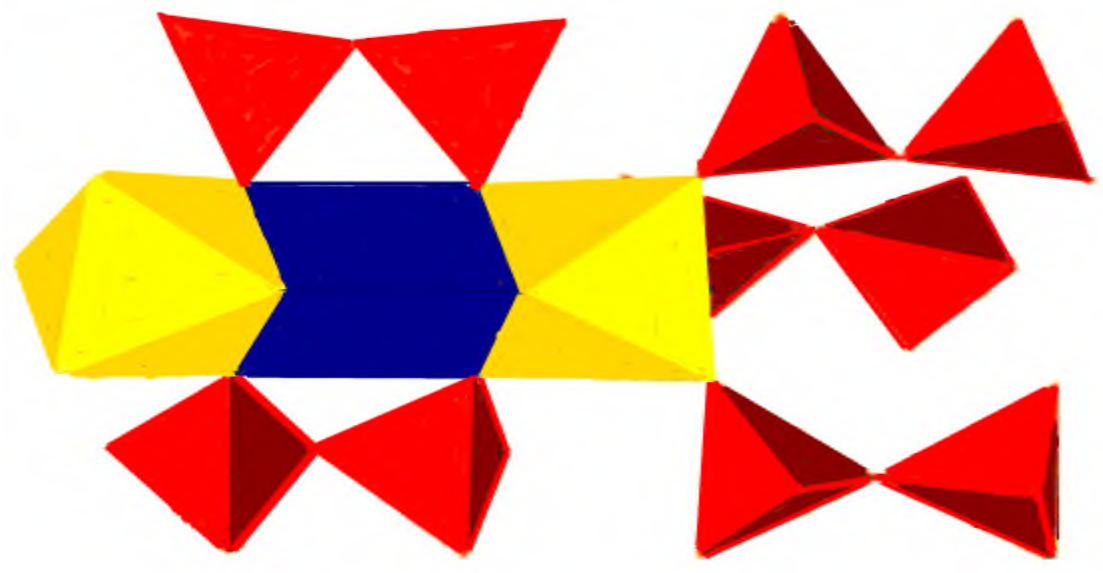


Figure 25: Structure caractéristique du groupe $[Fe_3O_{12}]^{16-}$ dans $Fe^{2+}Fe^{3+}_2(P_2O_7)_2$ comme indiqué dans [22]. Les connexions entre les groupes $[Fe_3O_{12}]^{16-}$ sont établies par deux types de groupes $[P_2O_7]^{4-}$.

Dans le présent chapitre, nous avons décrit la synthèse de deux nouveaux diphosphates de Fe(III)-Zn(II) et Fe(III)-Zn(II)–Cu(II). Ces derniers ont été caractérisés par plusieurs techniques expérimentales, telle que la diffraction des rayons X, la spectrométrie Mössbauer, l'analyse aux rayons X à l'énergie dispersive et les spectroscopies Infrarouge et Raman. L'analyse par DRX a montré l'obtention des phases presque pures de $Zn^{2+}Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2$ et de $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2$ et qui sont iso-structurales de $Fe^{2+}Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2$.

II.2. Méthodes spectroscopiques

La caractérisation des phosphates synthétisés a été faite au sein du centre de chimie et centre de physique à l'Université de Coimbra, au Portugal :

Les diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) des échantillons ont été obtenus en utilisant un diffractomètre à poudre de rayons X Bruker 8D Advance, avec un rayonnement CuKα (λ = 0,1554184 nm), dans la géométrie de θ-2θ de Bragg-Brentano. L'acquisition était dans la gamme 2θ de 5-60º, avec une étape de 0.02° et une durée d'acquisition pour chaque étape de 1s. Avec des logiciels basés sur la méthode Rietveld, FULLPROF et TOPAS DIFF-RACT de Bruker Inc , ont été utilisés, respectivement, pour affiner les paramètres de la maille de $ZnFe_2(P_2O_7)_2$ et $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2(P_2O_7)_2$, **[117,118]** .Les tailles de grains (Dsc) ont été évaluées à partir de la largeur maximale à mi-hauteur (FWHM) des pics dans le diagramme de rayons-X, en utilisant l'équation de Scherrer **[104]** :

$$Dsc = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \Theta}$$

ʎ: la longueur d'onde utilisée

Θ: l'angle de Bragg du pic le plus intense

B: La largeur à mi-hauteur du pic le plus intense

Pour l'analyse dispersive en énergie (EDX), un microscope QUANTA 200 FEI a été utilisé, il fonctionne à une tension de 20 kV. Le système est équipé d'un détecteur EDX et du logiciel Genesis 2000i pour l'intégration avec le QUANTA (résolution 3.5nm), permettant ainsi la détection des rayons X caractéristiques émis par l'échantillon et, par conséquent, l'identification de sa composition élémentaire. Pour l'analyse, une petite quantité du composé en poudre est déposée sur une bande de carbone.

Le spectre infrarouge a été obtenu dans la gamme IR moyenne (4000-400 cm^{-1}) avec une résolution de 4cm^{-1} et 64 balayages, avec un spectromètre JASCO FTIR 4200, en utilisant la technique de granulés KBr.

Les données Raman ont été captées sur un spectromètre « Horiba LabRam HR Evolution » Raman (avec un objectif d'agrandissement de 50x) dans la gamme de nombre d'ondes 4000-350 cm^{-1}, en utilisant une longueur d'onde d'excitation de 633 nm (laser HeNe) et un détecteur CCD Synapse (résolution de 1,5 Cm^{-1} / pixel). Une résolution spectrale de 4,0cm^{-1} a été utilisée, avec une durée d'acquisition de 60 s, 10 accumulations et une puissance laser de ~17 mW. L'étalonnage a été effectué à l'aide de la bande de plaquettes en Silicium. La précision du nombre d'onde est supérieure à 0,5 cm^{-1} dans la région spectrale d'intérêt.

Les mesures magnétiques ont été effectuées dans un magnétomètre à échantillons vibrants (VSM) avec un système de mesures des propriétés physiques sans cryogène (Dynacool PPMS), fonctionnant à une fréquence de vibration de 40 Hz et une amplitude de 2mm dans la zone centrale des bobines, où la poudre a été placé dans un porte-échantillon Perspex en forme de tige.

Les spectres Mössbauer ont été enregistrés dans un spectromètre WissEL, en utilisant une source de ^{57}Co dans une matrice rhodium avec une activité de 30 mCi. Les échantillons ont été sous forme de poudre , déposé sur un porte-échantillon de Perspex. Les spectres ont été ajustés par un ensemble de lignes Lorentziennes déterminées par la méthode des moindres carrés, en utilisant le programme NORMOS distribué par WissEL GmbH **[119].** Les changements d'isomères sont donnés par rapport à l'α-Fe.

Toutes les mesures ont été effectuées à température ambiante (RT) à l'exception des magnétiques qui ont été effectuées dans une gamme étendue de température, de quelques degrés Kelvin à la température ambiante.

II. Synthèse et caractérisation physico-chimique d'un nouveau diphosphate à valence mixte : $ZnFe_2(P_2O_7)_2$

L'existence d'une série de diphosphates de fer basés sur des métaux de transition $M^{2+}Fe_2(P_2O_7)_2$ avec (M=Fe,Cu,Ba,Sr,Co,Pb), dotés d'importantes prpriétés aux niveaux magnétique et catalytique **[22,31,89,116],** nous a incités à rechercher un nouveau pyrophosphate appartenant à cette série en choisissant M=Zn. Sans nocivité environnementale et sanitaire, et à prix raisonnable.

Cette étude a été effectuée en collaboration avec le centre de chimie à l'université de Coimbra au Portugal, dont les résultats sont collecté et publié dans le journal « Materials Chemistry and Physics » **[120] (annexe 1)**

II.1. Prédiction de structure

Pratiquement, la procédure pour obtenir des prédictions consiste à le faire sur www.Materialsproject.org, un programme de base de l'initiative de génomique des matériaux qui utilise le calcul à haut débit en vue de découvrir les propriétés de tous les matériaux inorganiques connus. Nous avons choisi les éléments chimiques qui peuvent nous donner le diphosphate qu'on veut synthétiser en précisant leurs degrés d'oxydation: Zn^{2+} ; Fe^{3+}, P^{5+}, O^{2-}.. Les résultats sont donnés sous forme d'un fichier de CIF.**[121,122]**

Parmi les 27 structures suggérées (voir l'**annexe 2**), il y a deux diphosphates qui appartiennent à notre famille prévue, de formule chimique $Zn^{2+}Fe^{3+}_2(P_2O_7)_2$. La première structure (**figure 26**) cristallise en symétrie monoclinique de groupe d'espace $P2_1/c$ qui est iso-structurale avec le $Fe^{2+}Fe^{3+}_2(P_2O_7)_2$ [25]. La **figure 27** représente la deuxième structure cristalline proposée où les ions Zn^{2+} substituent les ions Fe^{2+} dans les sites de trimère Fe^{3+}-Fe^{2+}-Fe^{3+} liés par des tétraèdres de $[P_2O_7]^{4-}$ qui est aussi isostructurale avec le même diphosphate $Fe^{2+}Fe^{3+}_2(P_2O_7)_2$ mais dans une autre symétrie orthorhombique du groupe d'espace Pnma **[22]**.

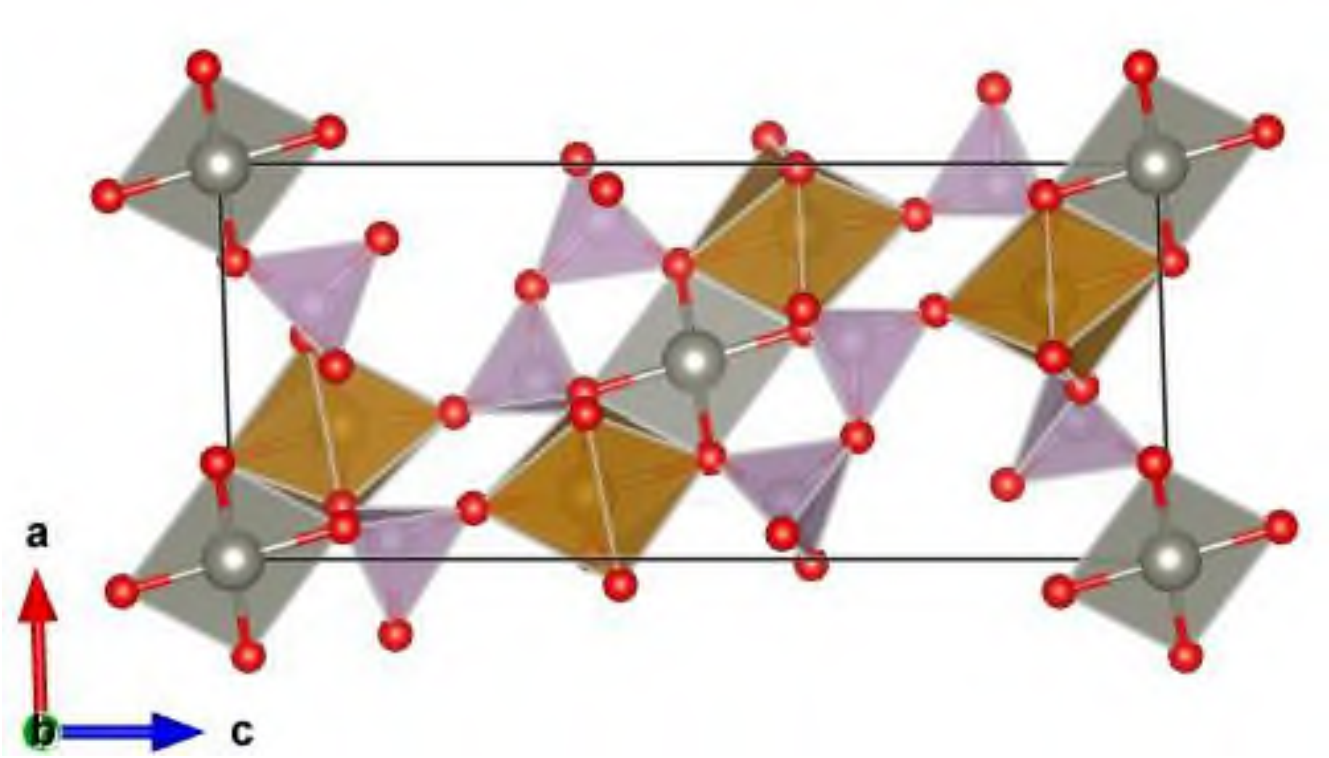


Figure 26: Structure cristalline prévue de $Zn^{2+}Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2$, de groupe d'espace P2_1/c

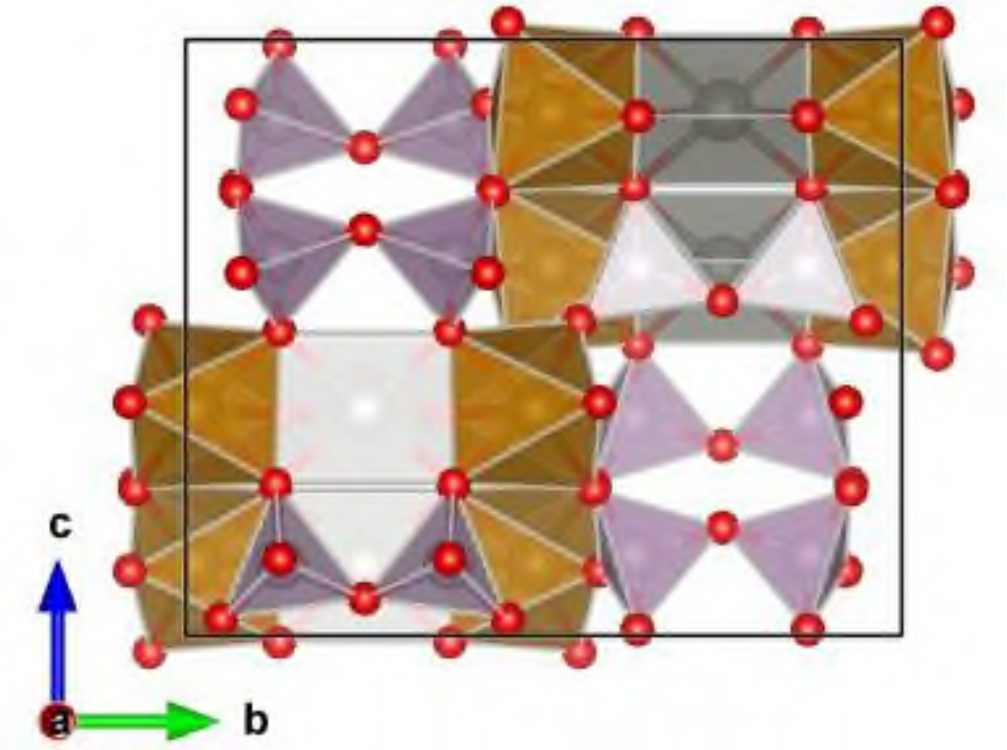


Figure 27: Structure cristalline prévue de $Zn^{2+}Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2$, de groupe d'espace Pnma

II.2. Synthèse :

Le diphosphate $Zn^{2+}\,Fe^{3+}{}_2\,(P_2O_7)_2$, a été préparé par deux méthodes, la "voie sèche" et la "voie humide", qui ont déjà été rapportées pour la synthèse des isotypies du magnésium et du cuivre(II) $Mg^{2+}Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2$ et $Cu^{2+}Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2$, respectivement **[31,89].** Les résultats des deux méthodes de préparation desont reproductibles et permettent l'obtention des composés recherchés.

La "voie sèche": un mélange stoechiométrique de ZnO, Fe_2O_3 et $(NH_4)_2HPO_4$ a été broyé au préalable et traité à 200°C pendant 24h, afin d'éviter une décomposition brusque, puis traité à des températures plus élevées jusqu'à 800°C. Un changement de couleur du rouge au rose a été observé lors du traitement thermique. À 800°C, on a obtenu un composé de couleur gris-bleu différent de celui du diphosphate de référence, $Fe^{2+}Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2$, dont la couleur est marron foncé **[123]** (**Schéma 1**).

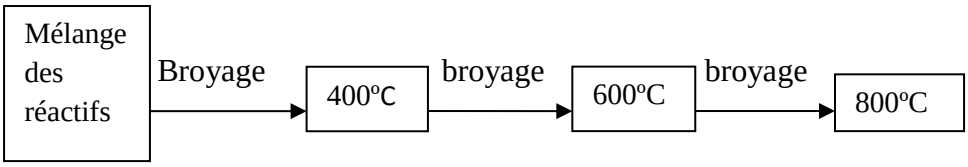


Schéma 1: Protocole de synthèse par voie sèche.

Par « voie humide»: des quantités de Zn $(NO_3)_2$, $Fe(NO_3)_3$ et de $(NH_4)_2HPO_4$ en proportions stoechiométriques sont dissoutes séparément dans de l'eau distillée. La solution de fer a ensuite été ajoutée à la solution de zinc sous agitation constante, suivie de l'addition de la solution de phosphate, donnant ainsi une lame de gel jaune avec pH = 7. Le mélange a ensuite été chauffé à sec pendant 24 heures et le résidu résultant a été progressivement chauffé dans la plage de température de 400 à 500°C pour éliminer l'ammoniac et les vapeurs d'azote. Enfin, la poudre obtenue a été calcinée pendant 48 heures à 800°C. Les traitements thermiques ont été entrecoupés par le broyage (**Schéma2**). Le matériau résultant est de couleur bleu-grise identique à celle observée pour le produit final obtenu par « voie sèche ».

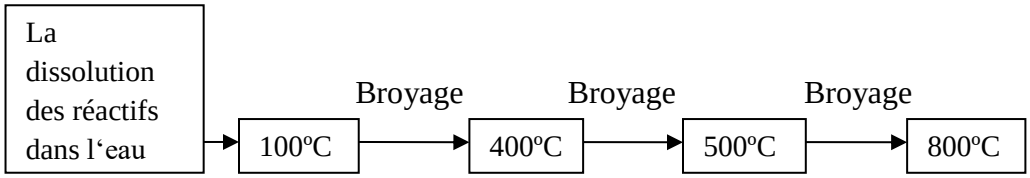


Schéma 2: Protocole de synthèse par voie humide.

II.3. Résultats et discussions :

II.3.1 Diffraction des rayons-x (DRX)

La **figure 28 (a)** représente les diffractogrammes de poudre DRX des matériaux obtenus par les deux méthodes de synthèse réalisée. Les deux diffractogrammes des rayons-x montrent que la majorité des pics sont identiques, mais la poudre résultante de la synthèse humide présente des pics d'impuretés non identifiés. D'autre part, le diagramme de diffraction de l'échantillon obtenu par la réaction en phase solide met en évidence d'isotypie de composé de la phase pure avec $Fe^{2+}Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2$, cela peut être conclu en comparant son diffractogramme avec le phosphate de référence **[22]** (**Figure 28 (b)).**

Selon ces résultats, la synthèse par "voie humide" ne peut etre suggéré que pour un matériau dont l'application et l'usage qui n'exigent pas de composés purs. Désormais, dans ce chapitre, seul le matériau obtenu via la procédure par " voie sèche " sera considéré.

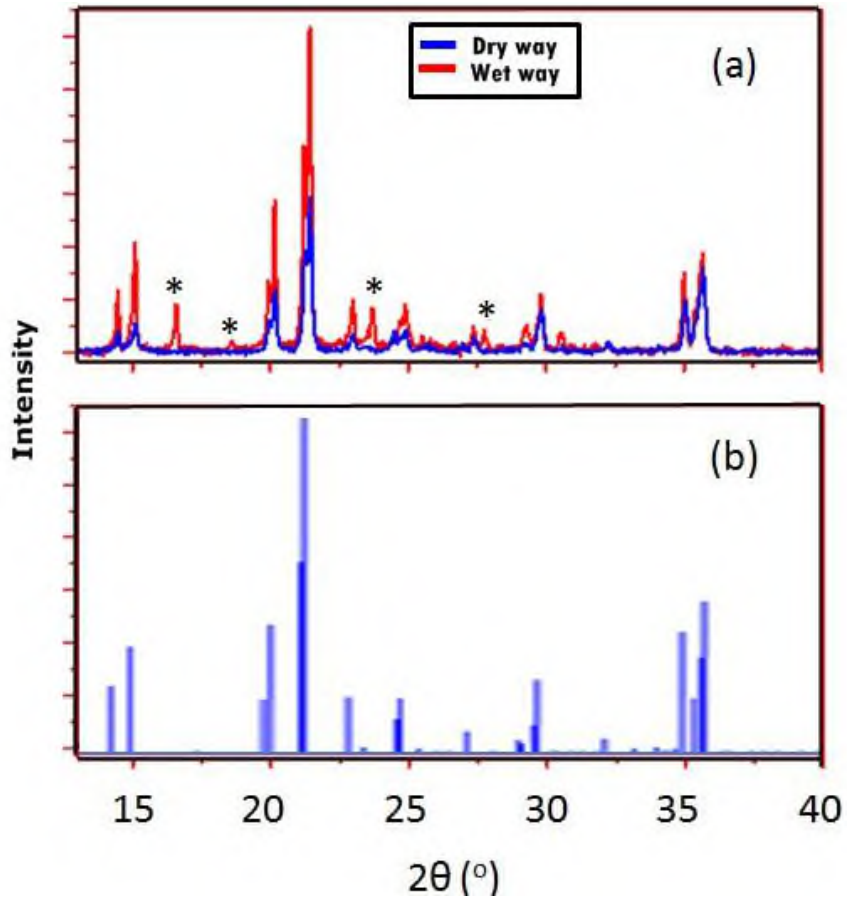


Figure 28: (a) Diagrammes de poudre de rayons X des matériaux [$Zn^{2+}Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2$] résultant de la synthèse par "voie humide" (rouge) et "voie sèche" (bleu).

(Les pics marqués d'astérisques sont dus à des impuretés non identifiées présentes dans le premier échantillon. (b) Diagramme en poudre de $Fe^{2+}Fe^{3}{}_2(P_2O_7)_2$)

L'affinement des données de diffraction des rayons X a montré que la phase cristalline $Zn^{2+}Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2$ synthétisée appartient au groupe d'espace Pnma et à une structure orthorhombique, confirmant également l'absence de phase secondaire comme le montre la **figure 29**.

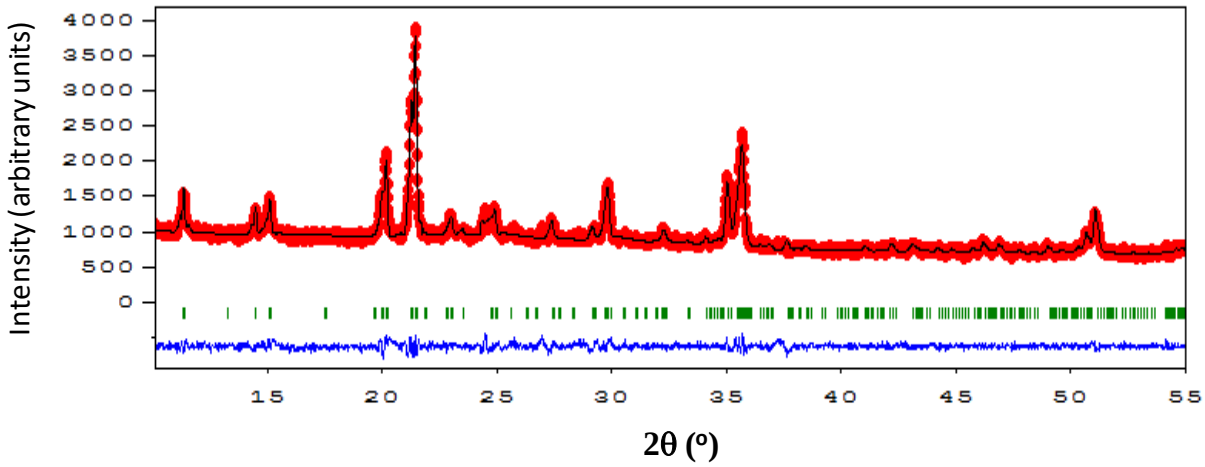


Figure 29: Diagrammes de diffraction des rayons X de poudre observé et calculé de $Zn^{2+}Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2$. rouge: observés; noire: calculée; bleue: (observée – calculée); Marques vertes: positions de Bragg

Les paramètres de maille et le volume obtenu pour $Zn^{2+}Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2$ dans la présente étude, sont exposés dans le **tableau 14,** est comparés à ceux précédemment rapportés pour trois diphosphates isostructuraux, $Fe^{2+}Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2$, $Co^{2+}Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2$ et $Mg^{2+}Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2$ **[22,31].** Parmi tous ces composés, le nouveau diphosphate de Co et Zn avec présente les structure les plus proche au volume de $Fe^{2+}Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2$. Bien qu'il existe plusieurs facteurs responsables des différences dans les valeurs des paramètres et du volume de maille difficiles à établir (par exemple ; le degré de caractère ionique et covalent de l'état de rotation des interactions, le cas échéant). Le volume de $Zn^{2+}Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2$ est le plus petit, cela peut être expliqué par le plus petit rayon ionique (0,74 Å **[124])** de zinc par rapport aux autres ions considérés **[124].** Nos meilleurs affinements conduisent aux coordonnées atomiques et aux facteurs d'occupation des sites(F_{ooc}) regroupés dans le **tableau 15** (voir aussi les distances réticulaires, intensités et hkl dans l'**annexe 2**).

Tableau 14: les paramètres de maille (*a*,*b*,*c*) et volume (V) de $M^{2+}Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2$ (M = Fe, Co, Mg, Zn).

	Fe [22]	Co [31]	Mg [31]	Zn
a/ Å	8.950(1)	8.987(1)	9.027(2)	8.882(1)
b/ Å	12.235(2)	12.369(2)	12.868(2)	12.230(1)
c/ Å	10.174(2)	10.165(3)	10.579(2)	10.113(1)
V/ Å^3	1114.09 (5)	1129.94(6)	1228.85(6)	1098.53(3)

Tableau 15: coordonnées atomiques et facteurs d'occupation des sites de $Zn^{2+}Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2$

Eléments	Oxid.	*x*	*y*	*z*	Bi	Focc
Zn	2+	0.257	0.250	0.117	0.590	1.0
Fe	3+	0.249	0.007	0.130	0.457	1.0
P	5+	0.913	0.137	0.126	0.386	1.0
P	5+	0.927	0.120	0.644	0.471	1.0
O	2-	0.379	0.250	0.468	0.471	1.0
O	2-	0.481	0.250	0.824	1.151	1.0
O	2-	0.572	0.416	0.891	1.129	1.0
O	2-	0.318	0.080	0.750	1.278	1.0
O	2-	0.076	0.130	0.120	0.679	1.0
O	2-	0.830	0.151	0.505	0.757	1.0
O	2-	0.343	0.107	0.241	0.700	1.0
O	2-	0.365	0.080	0.450	0.663	1.0

La valeur de la taille de grains Dsc=34.96 nm peut confirmer que le diphosphate $ZnFe_2(P_2O_7)_2$ appartient à des nanomatériaux. Cette taille peut favoriser la chimisorption de l'oxygène, car les nanocristaux les plus petits ont une activité importante sur la surface

II.3.1. Analyse aux rayons X à énergie dispersive (EDX)

L'analyse EDXA effectuée (**figure 30**) confirme la présence dans l'échantillon de tous les éléments chimiques Zn, Fe, P et O attendus pour $Zn^{2+}Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2$, les pourcentages atomiques mesurés de chaque élément confirme bien les valeurs théoriquement prédites (voir le **tableau 16**). Donc, à 800ºC, on a aucune perte d'éléments du mélange par volatilisation.

Tableau 16: Pourcentages atomiques pour les éléments chimiques mesurés (Exp.) par EDXA et théoriques (Theor.) de $Zn^{2+}Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2$.

Element	% Exp.	% Theor.
O	48.73 (3.72)	42.67
P	23.20 (1.85)	23.60
Fe	18.03 (2.76)	21.28
Zn	10.04 (6.40)	12.45

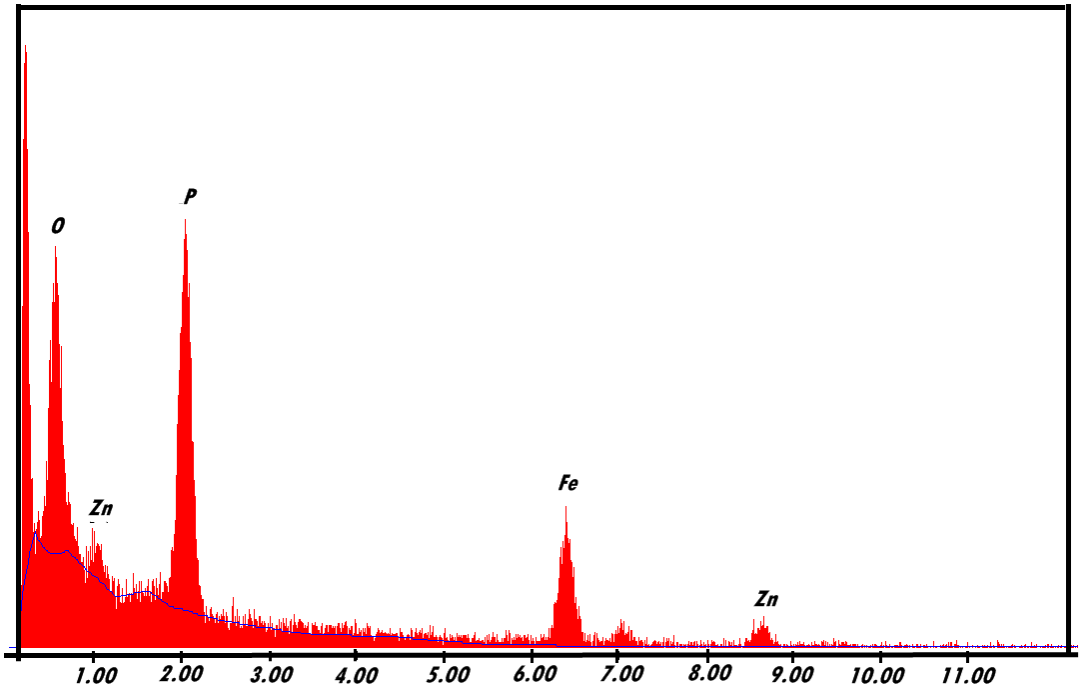


Figure 30: Spectre EDX de $Zn^{2+}Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2$

II.3.3. Études par spectroscopie infrarouge (IR) et Raman

Le $Zn^{2+}Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2$ a été caractérisé par spectroscopies infrarouge et Raman. Les **figures 31 et 32** montrent respectivement les spectres moyen-IR et Raman de $Zn^{2+}Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2$. Les bandes d'élongations caractéristiques de P-O apparaissent entre 950 et 1250 cm^{-1} **[125].**

Dans le spectre infrarouge, la présence de deux groupes de bandes intenses centrée environ sur1000 cm^{-1} et 1180 cm^{-1} indiquent **[125]** l'existence de deux types caractéristiques de liaisons P-O dans un groupe diphosphate :

(i) Liaisons plus courtes en raison des vibrations du fragment PO_3 externe, responsables des composantes de bande de fréquence plus élevée (à la fois pour les vibrations symétriques et anti-symétriques).

(ii) Liaisons P-O plus longues associées aux ponts P-O-P, ce qui donne lieu à des bandes de fréquence inférieure dans cette région spectrale.

Les deux bandes à 727 et 770 cm^{-1} doivent probablement correspondre aux vibrations d'allongement Zn-O **[124],** tandis que les bandes observées en dessous de ces fréquences (entre 500 et 650 cm^{-1}) sont attribuées aux différentes vibrations des groupes phosphatés.

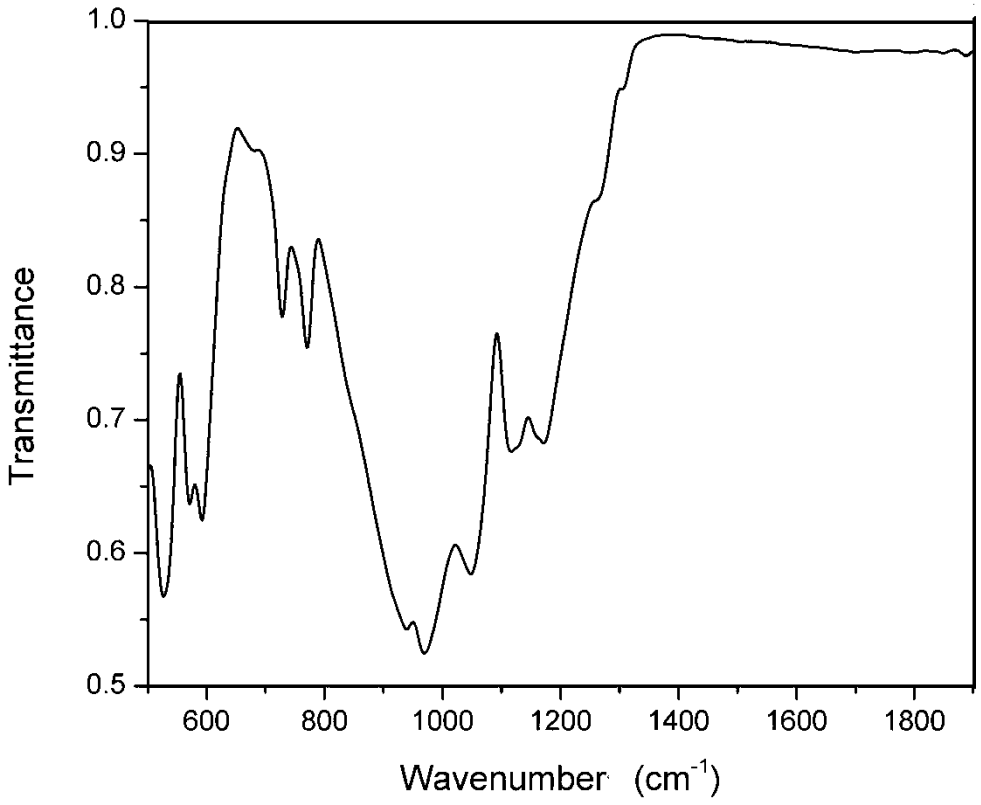


Figure 31: Spectre Infrarouge de $Zn^{2+}Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2$ en pastille de KBr.

Les bandes du spectre Raman confirment bien les résultats obtenues par infrarouge. Les interprétations suivantes sont proposées pour les bandes Raman observées:

(i) les bandes fortes entre 1000 et 1200 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongations de P-O des ponts P-O-P (composantes de fréquence la plus basse), d'élongation symétrique (composantes de fréquence moyenne) et des modes d'élongation anti-symétriques (composantes de fréquence plus élevée) des liaisons P-O dans les fragments PO_3 externes des groupes diphosphate **[116,125,127].**

(ii) les vibrations d'élongation de Zn-O sont observées presque aux mêmes fréquences que dans le spectre IR (c'est-à-dire dans la gamme 720-780cm[1]);

(iii) les bandes originaires des modes de flexion PO_3 et Fe-O apparaissent entre environ 200 et 670 cm^{-1} **[116,127,128],** dont l'attribution individuelle de chaque bande n'est pas possible avec les données disponibles, nécessitant des études supplémentaires, y compris l'étiquetage isotopique et les prévisions théoriques du spectre, qui dépassent le cadre de la présente recherche; les bandes inférieures à 200 cm^{-1} sont simplement décrites comme des vibrations en maille et sont dues à des modes externes [128].

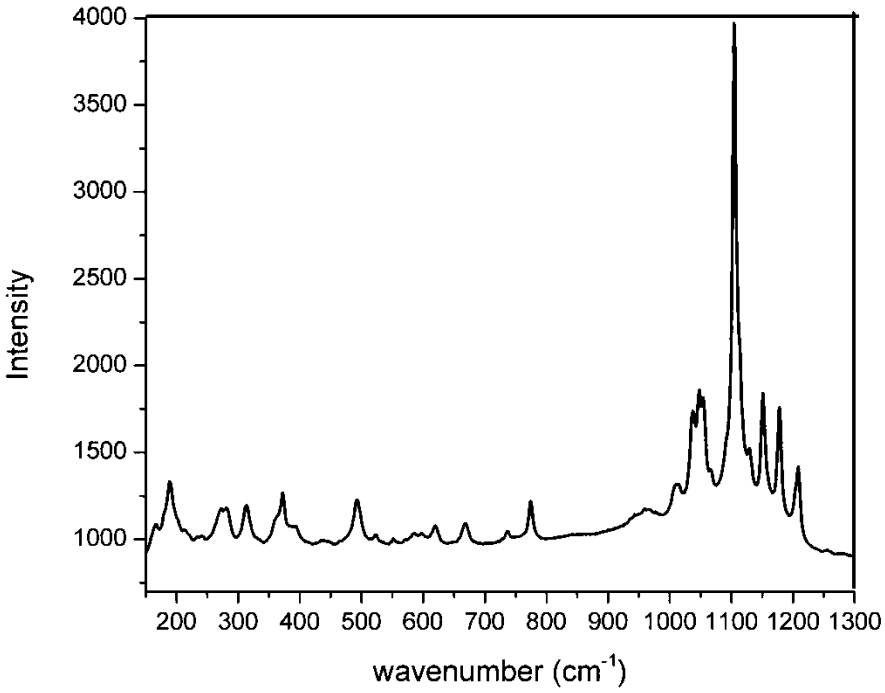


Figure 32: Spectre Raman de la poudre $Zn^{2+}Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2$.

II.3.4 Spectroscopie Mössbauer

Le spectre Mössbauer de $Zn^{2+}Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2$, est enregistré à température ambiante, et représenté sur la **figure 33**. Les paramètres ajustés sont donnés dans le **tableau 17**.

Le spectre indique la présence de trois doublets paramagnétiques, dont deux correspondent aux sites Fe^{III} dans une coordination octaédrique cohérente avec l'existence de deux sites cristallographiques du Fe^{3+} dans $Zn^{2+}Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2$, L'intensité et la superficie de chaque doublet sont égales, conformément à la structure cristallographique.

Les valeurs de déplacement isomèrique (δ) (0,34 (1) et 0,43 (1)) sont clairement indicatives des ions Fe^{3+} à haut spin dans un champ des sites d'oxygène octaédrique. Selon Menil **[129],** les valeurs habituelles mesurées dans les oxydes se situent entre 0,29 et 0,50 $mm.s^{-1}$ pour les ions Fe^{3+} dans la coordination VI. Par conséquent, la valeur élevée trouvée pour l'un des doublets, 0,43 (1) $mm\ s^{-1}$, n'est pas inattendue, car il a été établi par Gleitzer **[11]** que, en raison de l'effet inductif, la liaison Fe-O dans les phosphates est très ionique.

Les valeurs de l'éclatement quadripolaire (Δ) trouvées ici sont respectivement 0,42 (1) et 0,33 (1) pour les deux doublets. La première valeur est d'un ion Fe^{3+} dans une configuration octaédrique fortement déformée, puisque Δ dépend du moment quadripolaire nucléaire du noyau 57Fe et de l'ampleur du gradient de champ électrique (EFG) sur le site nucléaire. Dans le cas des ions Fe^{3+}, la contribution la plus importante de l'EFG provient du réseau **[125].** Une grande largeur de ligne pour ce doublet est observée, en accord avec la distorsion du réseau.

Le troisième doublet correspond à un site Fe^{II} , il a une superficie d'environ 1%, donc le composé synthétisé n'est pas totalement pur puisque les ions Zn^{2+} n'ont pas tous occupés les site de Fe^{2+}. Le déplacement isomèrique obtenu et l'éclatement quadripolaire (1,08 $mm.s^{-1}$ et 4,41 $mm.s^{-1}$) sont en accord avec les valeurs obtenues par Oulmekki **[31]** pour les ions Fe^{2+} dans les composés $Co^{2+}\ Fe^{3+}{}_2\ (P_2O_7)_2$ et $Mg^{2+}\ Fe^{3+}{}_2\ (P_2O_7)_2$, dans ces cas, le Fe^{2+} / Fe_{total} est de 3% et 2% respectivement. Comme la diffraction des rayons X indiquent une iso-structure de $Fe^{2+}Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2$.

D'autre part, le spectre Mössbauer enregistré à température ambiante montre un comportement paramagnétique de $Zn^{2+}Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2$, ce qui nous avons confirmé dans le chapitre suivant.

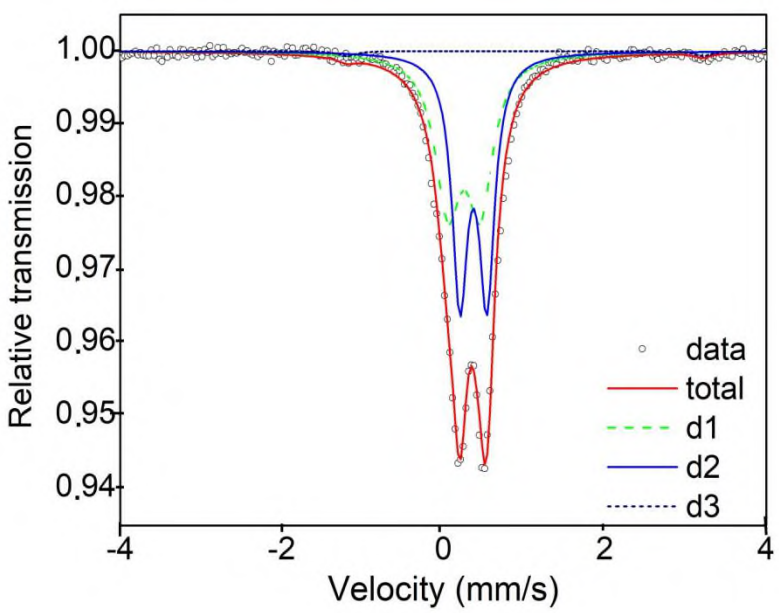


Figure 33: Spectre Mössbauer de $Zn^{2+}Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2$ obtenu à température ambiante.

Tableau 17 : Paramètres de Mössbauer obtenus en ajustant le spectre expérimental représenté sur la **Figure 33**. Les déplacements isomériques qui sont relatif à l'α-Fe. d1 et d2 sont des doublets

Sites	δ (mm s^{-1})	Δ(mm s^{-1})	Γ(mm s^{-1})	%	coordination
d1	0.33(1)	0.42(1)	0.43(1)	49.5	Fe^{3+} oct
d2	0.44(1)	0.33(1)	0.25(1)	49.5	Fe^{3+} oct
d3	1.08(1)	4.41(1)	0.26(1)	1.0	Fe^{2+}

δ - Déplacement isomérique, Δ - Eclatement quadupolaire, Γ- Largeur à mi-hauteur, % - pourcentage

III. Synthèse et caractérisation physico-chimique d'un nouveau diphosphate à valence mixte : $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Fe_2(P_2O_7)_2$

Après la synthétise et la caractérisation structurale du nouveau diphosphate $ZnFe_2(P_2O_7)_2$, nous avons envisagé la substitution de 50% de Zn^{2+} par le Cu^{2+} de ce composé, sachant que le diphosphate $CuFe_2(P_2O_7)_2$ **[89]** a une structure monoclinique différente de celle de $ZnFe_2(P_2O_7)_2$ qui est orthorhombique. Nous avons ainsi procédé pour évaluer l'effet de dopage de Zn par le Cu sur la structure phosphate $ZnFe_2(P_2O_7)_2$.

Les résultats présentés dans cette section sont publiés au « Journal of Physics and Chemistry of Solids » **[130]** (voir aussi l'**annexe 4**)

III.1. Synthèse

$Zn_{0.5}Cu_{0.5}Fe_2(P_2O_7)_2$ a été synthétisé par "voie solide" utilisée dans la littérature pour préparer $CuFe_2(P_2O_7)_2$ et $ZnFe_2(P_2O_7)_2$ à haute température dans l'air **[89].** Un mélange stœchiométrique des oxydes ZnO, CuO, Fe_2O_3 et le phosphate de diammonium $(NH_4)_2HPO_4$ a été broyé et calciné progressivement (20°C/min) à 600, 700 et 800°C, pendant 24h à chaque température. Par cette méthode, nous avons réussi à synthétiser le composé à une température inférieure à celle utilisée précédemment pour obtenir $CuFe_2(P_2O_7)_2$ **[89].** Après chaque calcination, la poudre a été broyée. La couleur du produit changeait pendant les traitements thermiques et, pour obtenir finalement une poudre bleu clair.

III.2. Résultats et Discussions

III.2.1. Diffraction des rayons-X

L'affinement du spectre de diffraction des rayons X sur poudre de $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Fe_2(P_2O_7)_2$ montre que ce composé cristallise dans le système orthorhombique, de groupe d'espace Pnma. Il est iso-structural avec $FeFe_2(P_2O_7)_2$ **[22].** À noter toutefois que des traces de $CuFe_2(P_2O_7)_2$ **[89]** monoclinique sont présent dans cet échantillon en tant que composé secondaire.

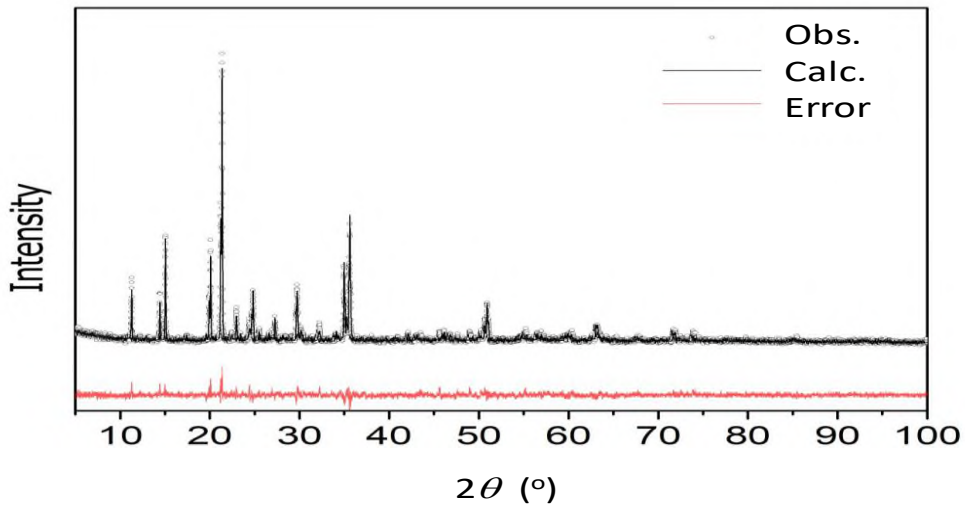


Figure 34: Diffractogramme observé, calculé et différentielle de $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2(P_2O_7)_2$ en poudre.

Les paramètres structuraux affinés du pyrophosphate $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2(P_2O_7)_2$ sont résumés dans le **tableau 18**, et montrent que le volume de la maille unitaire est légèrement plus petit que celui de $FeFe_2(P_2O_7)_2$ (V = 1114.09(5) $Å^3$) **[22].** Ce résultat peut s'expliquer en prenant en compte la plus petite taille des ions Cu^{2+} et Zn^{2+} par rapport à Fe^{2+} **[125].** Nos meilleurs affinements conduisent aux coordonnées atomiques regroupées dans le **tableau 19**. (voir aussi le tableau des distances réticulaire, intensités et hkl dans l'**annexe 5**)

Tableau 18: Paramètres de la maille de $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2(P_2O_7)_2$ résultant du raffinement de la structure par la méthode de Rietveld.

a/ Å	*b*/ Å	*c*/ Å	V/ $Å^3$
8.8971(3)	12.2560(4)	10.1683(4)	1108.78(7)

Tableau 19: Coordonnées atomiques de $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2(P_2O_7)_2$

Elément	**Oxid.**	***x***	***y***	***z***	**Bi**
Zn	2+	0.254	0.250	0.119	0.590
Cu	2+	0.254	0.250	0.119	0.590
Fe	3+	0.249	0.011	0.121	0.457
P	5+	0.914	0.133	0.119	0.386
P	5+	0.927	0.127	0.635	0.471
O	2-	0.371	0.250	0.438	0.471

O	2-	0.452	0.250	0.819	1.151
O	2-	0.579	0.422	0.891	1.129
O	2-	0.348	0.071	0.755	1.278
O	2-	0.082	0.132	0.129	0.679
O	2-	0.835	0.131	0.510	0.757
O	2-	0.342	0.126	0.245	0.700
O	2-	0.352	0.050	0.472	0.663

La taille moyenne des grains cristallites déterminée (Dsc = 34,6 nm) confirme que $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2(P_2O_7)_2$ est un nano-composé. Cette taille nanométrique peut faciliter la chimisorption de l'oxygène par le matériau, car les petits nanocristaux ont généralement une activité importante par rapport à l'adsorption d'oxygène **[131].** Cette caractéristique de notre pyrophosphate synthétisé peut conduire à une utilisation en tant que matériau catalytique pour les processus qui nécessitent des sources d'oxygène, par exemple l'oxydation catalytique hétérogène du CO **[132].**

III.2.2 Analyse aux rayons X à énergie dispersive (EDX)

Pour confirmer la présence de tous les éléments chimiques attendus dans notre échantillon $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2(P_2O_7)_2$, EDX a été réalisée. Comme le montre la **figure 35**, le spectre EDXA obtenu présente les pics caractéristiques de Cu, Zn, Fe, P et O , en présence du pic caractéristique de C, dû au support de ruban de carbone utilisé dans l'analyse.

Par conséquent, les mesures EDX confirment que tous les éléments sont non volatils à 800 ºC et qu'aucun élément n’est perdu lors de la synthèse du matériau.

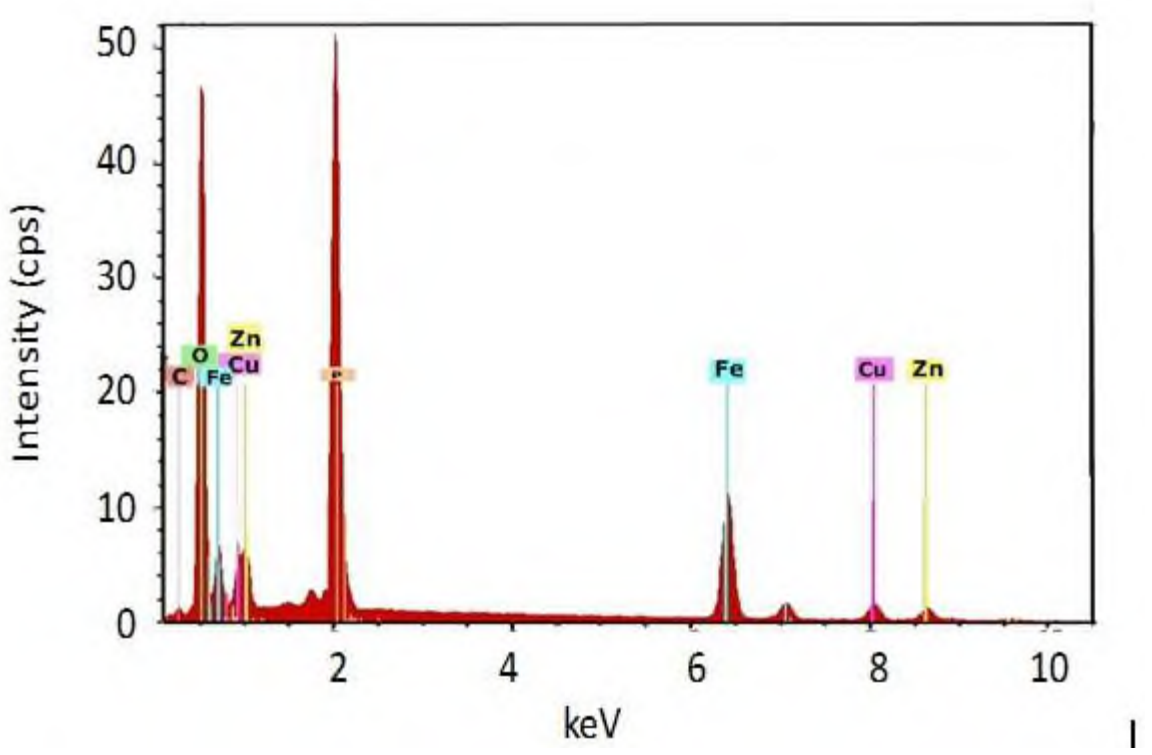


Figure 35: Spectre EDX de poudre de diphosphate $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2(P_2O_7)_2$.

III.2.3. Résultats de la spectroscopie infrarouge (IR) et Raman

Les **figures 36 et 37** représentent les spectres IR et Raman de $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2(P_2O_7)_2$, respectivement. Les bandes caractéristiques des groupes pyrophospates sont situées dans les domaines de fréquences habituelles **[125,133,134]** et peuvent être facilement identifiées.

Dans la région d'élongation PO, entre 1000 et 1200 cm^{-1}, les spectres contiennent deux groupes de bandes intenses (centrées à environ 1000 et 1120cm^{-1}, respectivement), qui révèlent la présence des deux types caractéristiques de liaisons PO du groupe pyrophosphate :

(i) Les liaisons plus courtes (plus fortes) des fragments PO_3 externes, qui sont en charge des composantes de bande de fréquence supérieure (à la fois pour les bandes attribuables aux vibrations d'étirement PO symétriques et antisymétriques);

(ii) des liaisons PO plus longues (plus faibles) associées au pont P-O-P **[90,134],** qui offrent une montée vers les bandes de composantes de fréquence inférieure dans ces régions spectrales. Les bandes les plus intenses situées à des fréquences plus basses (à la fois dans les spectres IR et Raman) sont principalement associées aux modes de

déformation et de balancement des groupes PO_3 et des ponts P-O-P, et aux modes métal-O **[116, 125,127,128 ,133-136].**

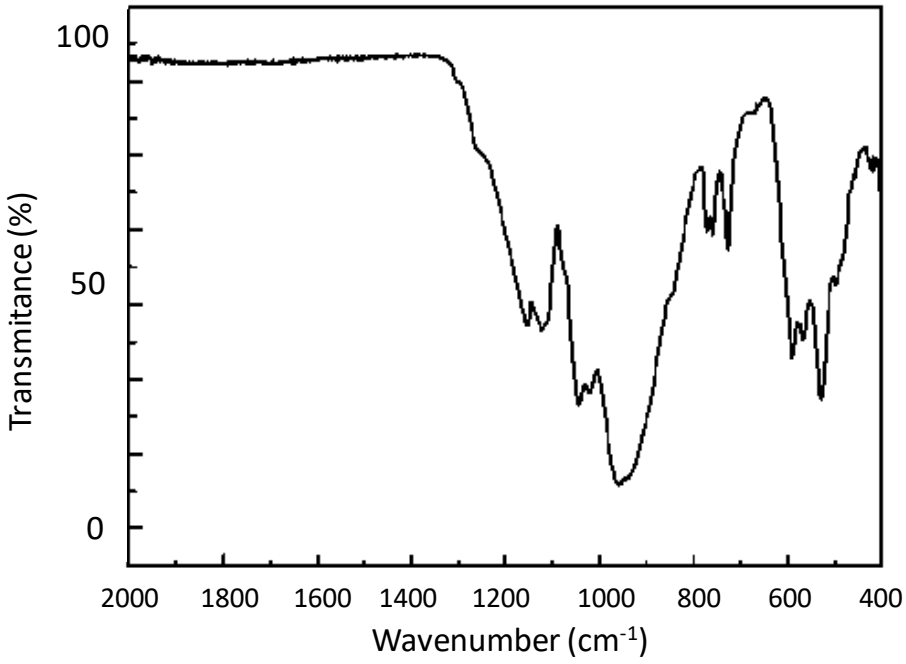


Figure 36: Spectre Infrarouge de $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2(P_2O_7)_2$.

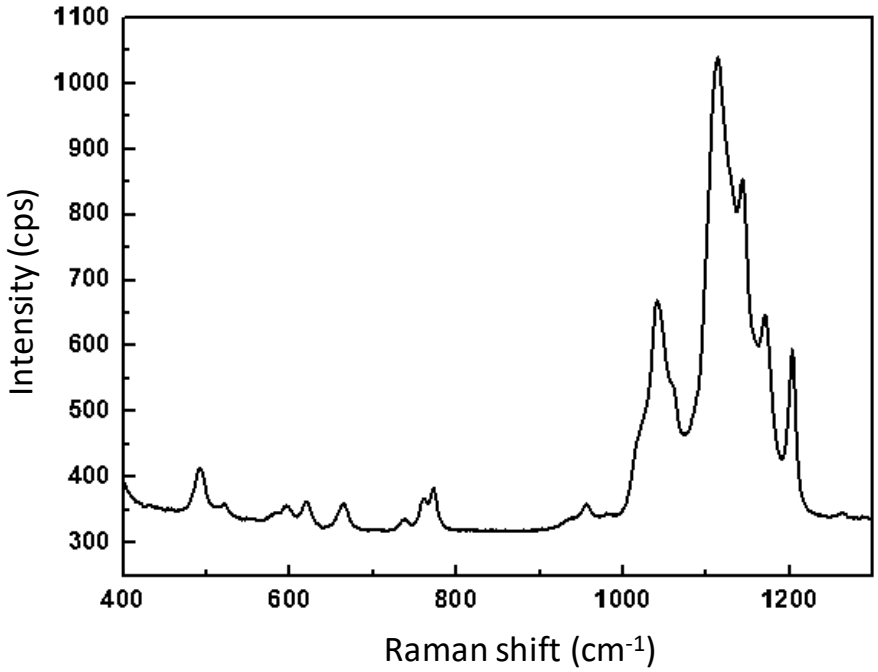


Figure 37: Spectre Raman de $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2(P_2O_7)_2$.

III.2.4. Spectroscopie Mössbauer

Le spectre Mössbauer de notre diphosphate, enregistré à température ambiante, est représenté sur la **figure 38**. Il est caractérisé par 4 doublets correspondant à des sites Fe^{3+} en coordination octaédrique et un doublet d'un site Fe^{2+} (**tableau 20**). Les doublets d1 et d2 correspondent à deux sites cristallographiques de Fe^{3+} dans le composé $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2(P_2O_7)_2$.

Selon Menil **[129],** les valeurs de déplacement isomèrique mesurées dans les oxydes sont de l'ordre de 0,29-0,50 $mm.s^{-1}$ pour Fe^{3+} en coordination octaédrique, et, d'après Gleitzer **[11],** les liaisons Fe-O dans les phosphates sont fortement ioniques.

Les valeurs de l'éclatement quadripolaire trouvées pour ces doublets d1 et d2 indiquent un ion Fe^{3+} dans une configuration octaédrique fortement déformée. L'égale de surface de chaque doublet est similaire, conformément à la structure cristallographique de $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2(P_2O_7)_2$.

Une phase secondaire (environ 14%) avec deux doublets d3 et d4 correspondants également à des sites Fe^{3+} en coordination octaédrique a été trouvée dans la procédure d'ajustement. Selon la littérature, cette phase correspond à $CuFe_2(P_2O_7)_2$ est paramagnétique à température ambiante **[89].** Dans la procédure d'ajustement, le facteur (f) était considéré comme identique pour toutes les phases. Une petite quantité de Fe^{2+}, environ 1% du fer total, était encore présente dans l'échantillon (doublet d5).

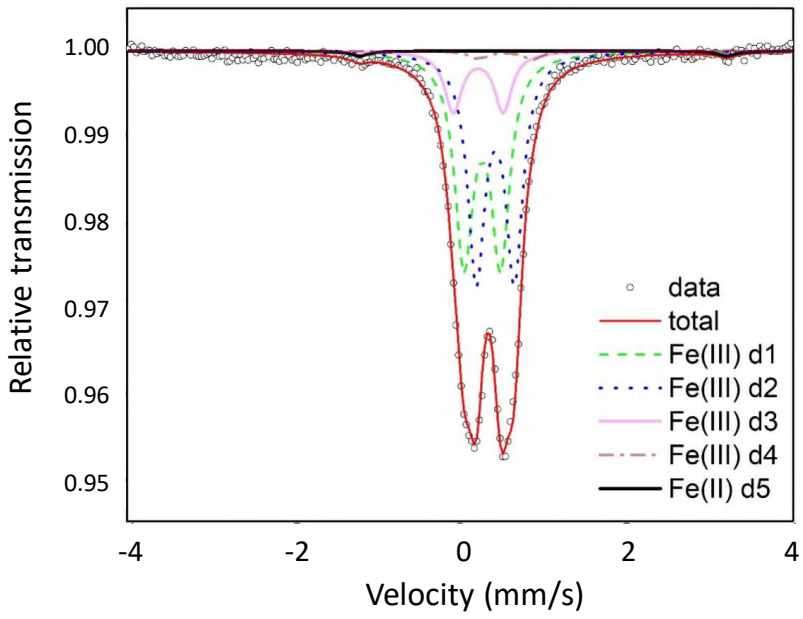


Figure 38: Spectre de Mössbauer de $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2(P_2O_7)_2$ obtenu à température ambiante

Tableau 20 : Paramètres Mössbauer obtenus en ajustant le spectre expérimental représenté sur la Figure 14. Les déplacements isomériques sont donnés par rapport à l'α-Fe.

sites	δ (mms^{-1})	Δ(mms^{-1})	Γ(mms^{-1})	%	coordination
d1	0.38(1)	0.44(1)	0.26(1)	42.7	Fe^{3+}oct
d2	0.54(1)	0.46(1)	0.25(1)	42.7	Fe^{3+}oct
d3	0.34(1)	0.60(1)	0.25(1)	11.8	Fe^{3+}oct
d4	0.67(1)	0.65(1)	0.25(1)	1.7	Fe^{3+}oct
d5	1.11(1)	4.41(1)	0.27(1)	1.1	Fe^{2+}

δ - Déplacement isomérique, Δ - Eclatement quadupolaire, Γ- Largeur à mi-hauteur, % - pourcentage

IV. Comparaison structurale récapitulative de $ZnFe_2(P_2O_7)_2$ et $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2(P_2O_7)_2$

Les composés $ZnFe_2(P_2O_7)_2$ et $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2(P_2O_7)_2$ sont de nouveaux diphosphates synthétisés par voie sèche en utilisant les oxydes de métaux de transition mélangée avec le phosphate de diammonium $(NH_4)_2HPO_4$ avec un traitement thermique jusqu'à 800°C.

Les affinements des diffratogrammes des rayons-X de poudre de nos composés synthétisés, donnent des structures de symétrie orthorhombiques avec un groupe d'espace Pnma, isostructural avec $Fe^{2+}Fe_2^{3+}(P_2O_7)_2$. Dans le cas de l'échantillon $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2(P_2O_7)_2$, une phase secondaire (8,48%) a été trouvée, avec une structure monoclinique, correspondant à $CuFe_2$ $(P_2O_7)_2$. Les paramètres structuraux affinés de $ZnFe_2(P_2O_7)_2$ et $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2(P_2O_7)_2$ sont présentés dans le **tableau 21**.

Tableau 21: Les paramètres de maille des échantillons $ZnFe_2(P_2O_7)_2$ et $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2(P_2O_7)_2$ obtenus par l'affinement en utilisant la méthode de Rietveld

	a/ Å	*b*/ Å	*c*/ Å	V/ Å^3	Dsc/nm
$ZnFe_2(P_2O_7)_2$	8.882(1)	12.230(1)	10.113(1)	1098.53(3)	34.96
$Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2(P_2O_7)_2$	8.8971(3)	12.2560(4)	10.1683(4)	1108.78(7)	34.6
$Fe^{2+}Fe_2^{3+}(P_2O_7)_2$	8.950(1)	12.235(2)	10.174(2)	1114.09 (5)	

Les paramètres et le volume des mailles obtenus sont légèrement plus petits que celui de $Fe^{2+}Fe_2^{3+}(P_2O_7)_2$ (V = 1114.01 (5) Å^3) **[22].** Cela peut s'expliquer par la taille des ions Zn^{2+} et Cu^{2+}, qui ont un rayon ionique plus petit que Fe^{3+} **[124].** Ces composés sont tous deux des nanomatériaux selon leur taille moyenne de cristallite Dsc calculée en utilisant l'équation de Scherrer **[104].**

D'après les diffratogrammes rayons-X, les structures dessinées par le logiciel vesta **[137]** représentent un trimère [Fe^{3+}_Zn^{2+}_Fe^{3+}] (**figure 39(a)**) et [Fe^{3+}_(Zn^{2+}50%Cu^{2+}50%) _ Fe^{3+}] **(figure 39 (b))**, où les ions Fe^{3+}et (Zn^{2+})/(Zn^{2+}50% Cu^{2+}50%) occupent les sites octaédriques et prismatiques, respectivement, comme il est montré sur la **figure 39**.

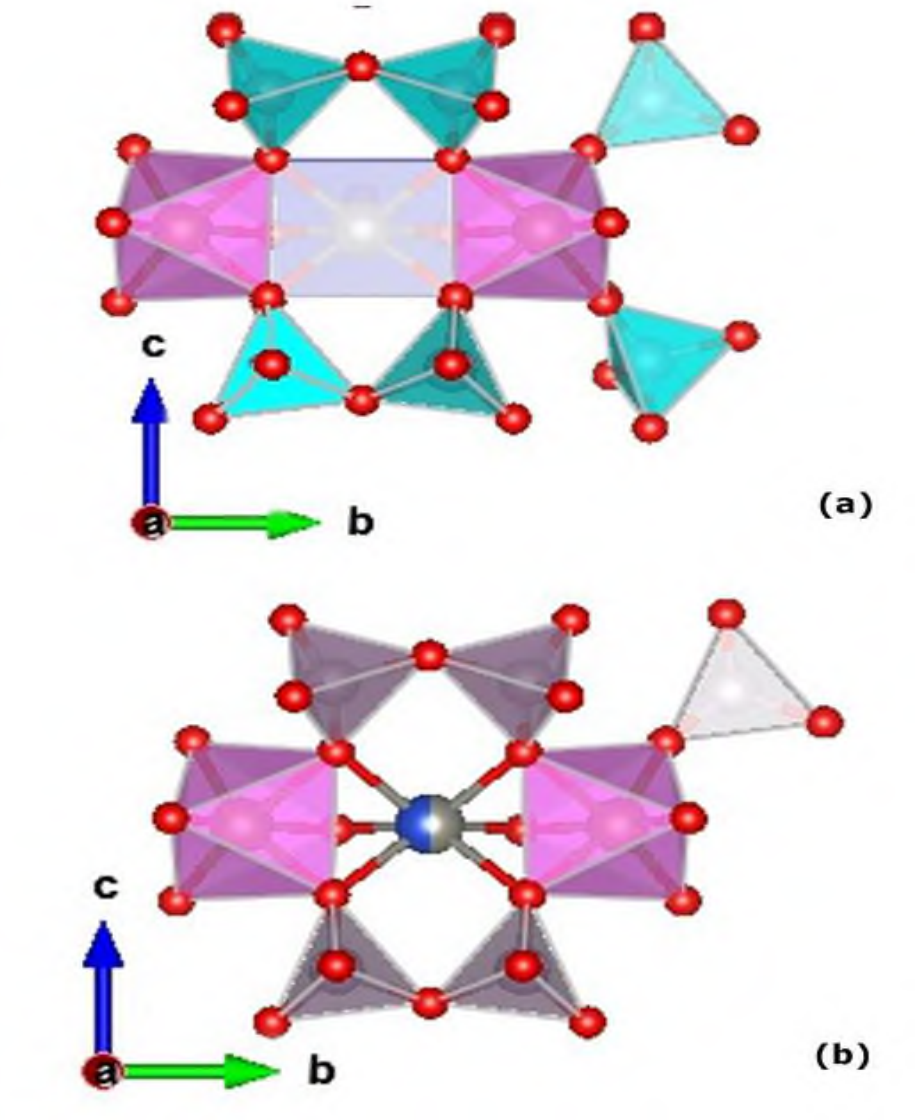


Figure 39: Structure cristalline des diphosphates $ZnFe_2(P_2O_7)_2$ (a) et $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2(P_2O_7)_2$ (b)

CHAPITRE 2: Propriétés magnétiques de nouveaux diphosphates à valence mixte: $ZnFe_2(P_2O_7)_2$ et $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Fe_2(P_2O_7)_2$

Les pyrophosphates présentent un intérêt pour la recherche fondamentale en raison de la variété de leur comportement magnétique et de la chimie structurale qu'ils présentent. Les diphosphates sont caractérisés par le groupe P_2O_7, qui est la structure de base de différents matériaux à base de phosphate notamment nos composés.

L'étude magnétique des phosphates de métaux de transition en général nécessite une meilleure connaissance de la liaison M-O-P (M = Fe, Co, Cu, Zn, etc.). Des investigations sur la substitution de Fe^{2+} par Cu^{2+}, Pb^{2+}, Sr^{2+}et Ba^{2+} ont abouti à une variété de structures **[31,89 ,116].** Les propriétés magnétiques des pyrophosphates de fer sont largement déterminées par la présence d'ions Fe^{3+} **[138].** Des études magnétiques antérieures sur les diphosphates $Fe^{2+}Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2$, $Co^{2+}Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2$, $Mg^{2+}Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2$ et $Cu^{2+}Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2$ montrent que ces composés présentent un comportement antiferromagnétique à des températures inférieures aux températures de Néel (18K, 8K, 14K et 16K) **[22,31,89,138].**

Notre étude est basée sur des travaux présentés dans le premier chapitre, concernant nouveaux pyrophosphates $ZnFe_2(P_2O_7)_2$ et $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2(P_2O_7)_2$ **[120,130]**, vise à étudier et à comprendre leurs propriétés magnétiques en conjuguant des mesures de magnétométrie et des études par spectrométrie Mössbauer.

Les spectres Mössbauer ont été enregistrés à température ambiante (RT) et à 4,2 K dans un spectromètre WissEL à géométrie de transmission, en utilisant une source de 57Co dans une matrice Rh avec une activité de 30 mCi, dans les deux cas. Les échantillons sous forme de poudre sont placés dans des portes-échantillon en plexiglas. Les mesures à la température ambiante ont été effectuées dans un spectromètre fonctionnant avec une forme d'onde de vitesse triangulaire. Pour l'analyse à 4,2 K, les spectres ont été enregistrés dans un spectromètre fonctionnant avec une forme d'onde de vitesse sinusoïdale. Les mesures ont été effectuées dans un cryostat à bain d'hélium liquide où les sources comme l'absorbeur sont à même température. Tous les spectres ont été ajustés par la méthode des moindres carrés, avec un ensemble de lignées lorentziennes déterminées à l'aide du programme NORMOS **[119]** distribués par WissEL GmbH. Les déplacements d'isomères sont donnés par rapport à l'α-Fe à la température ambiante.

Les résultats présentés dans ce chapitre sont déjà publiés dans le journal « Journal of Physics and Chemistry of Solids » **[139]** **(voir l'annexe 6)**

I. Mesures magnétiques

I.1. Mesures magnétiques à l'aide de la technique du magnétomètre à échantillons vibrants de $Zn^{2+}Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2$

Des mesures magnétiques ont été faites sur la poudre de $Zn^{2+}Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2$. Les **figures 40** et **41** représentent les courbes de protocole zero field cooled - field cooled **(FC) et (ZFC)** dans un champ appliqué de 500 Oe et la variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique ($1/\chi$), respectivement.

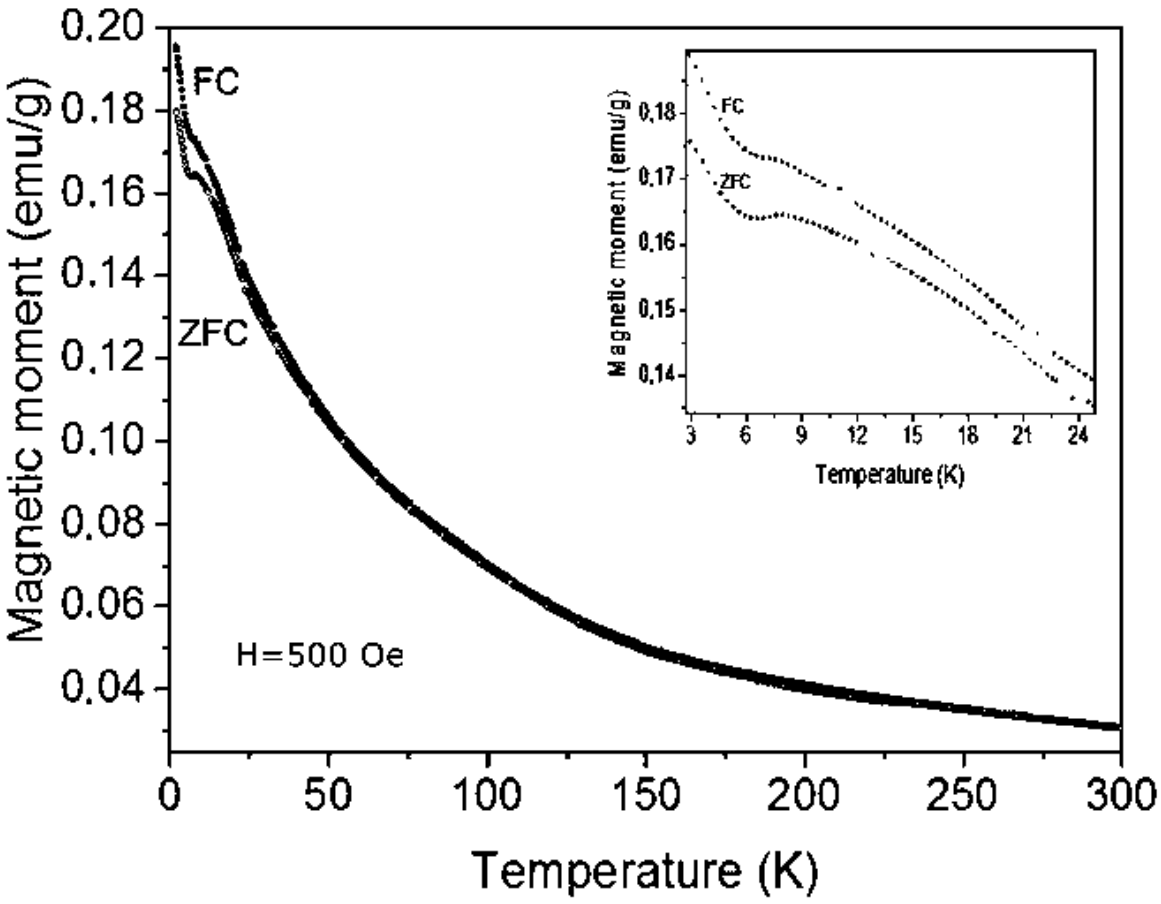


Figure 40: courbes FC et ZFC de $Zn^{2+}Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2$ mesurées dans un champ de 500 Oe.

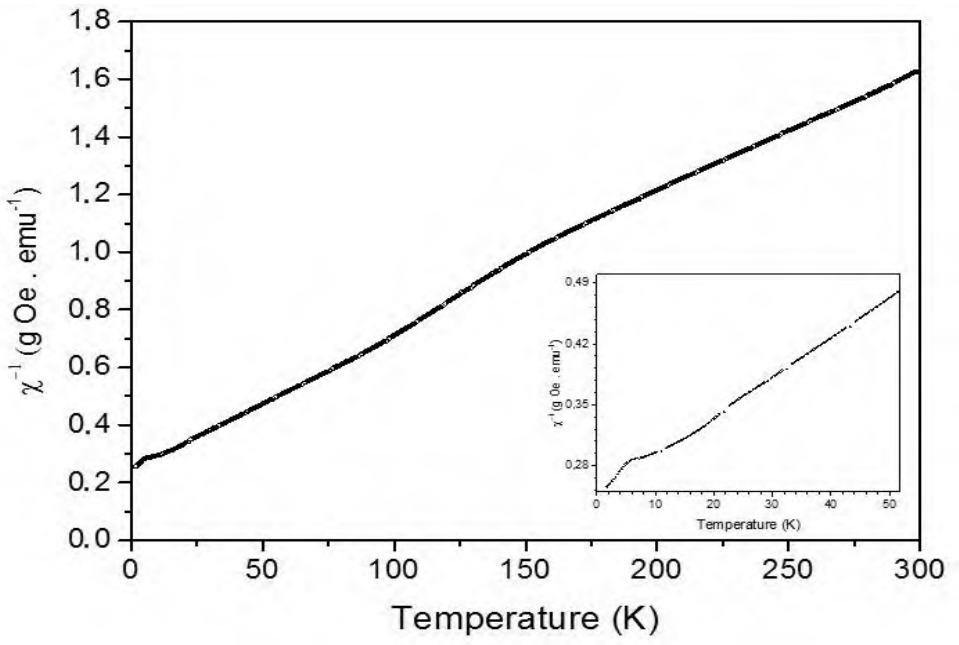


Figure 41: Inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de tempèrature de $Zn^{2+}Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2$.

À la température de Néel T_N = 5,58 (20) K, une transition antiferromagnétique-paramagnétique est observée. Dans l'état paramagnétique, immédiatement au-dessus de T_N, la susceptibilité obéit à une loi de Curie-Weiss, avec la constante Curie C = 4.7(1) emu g^{-1} K^{-1}.

Cette valeur correspond au moment magnétique effectif apparant μ_{eff} = 6.16 (19) μB, qui est légèrement supérieur à la valeur attendue pour Fe^{3+} (d5) dans un état fondamental à haut spin (H.S.) (μ_{eff} = 5.92μB). La température de Curie mesurée, θ_p = -25.1 (2) K, est compatible avec les interactions antiferromagnétiques dominantes. Ces résultats sont en accord avec les données précédemment rapportées pour d'autres phosphates **[22,31,89,127].**

D'autre mesures magnétiques ont été effectués sous ce champ appliqué, entre 4.2 et 298K sans montrer d'aimantation spontanée.

I.2. Mesures magnétiques effectuées à l'aide de la technique du magnétomètre à échantillons vibrants sur $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2(P_2O_7)_2$

Les résultats obtenues par mesures magnétiques de $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2(P_2O_7)_2$ sont présentées dans les **figures 42 et 43** avec des courbes à champ refroidi (FC) et à champ nul (ZFC) dans un champ appliqué de 500 Oe, et la variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique (1/χ), respectivement.

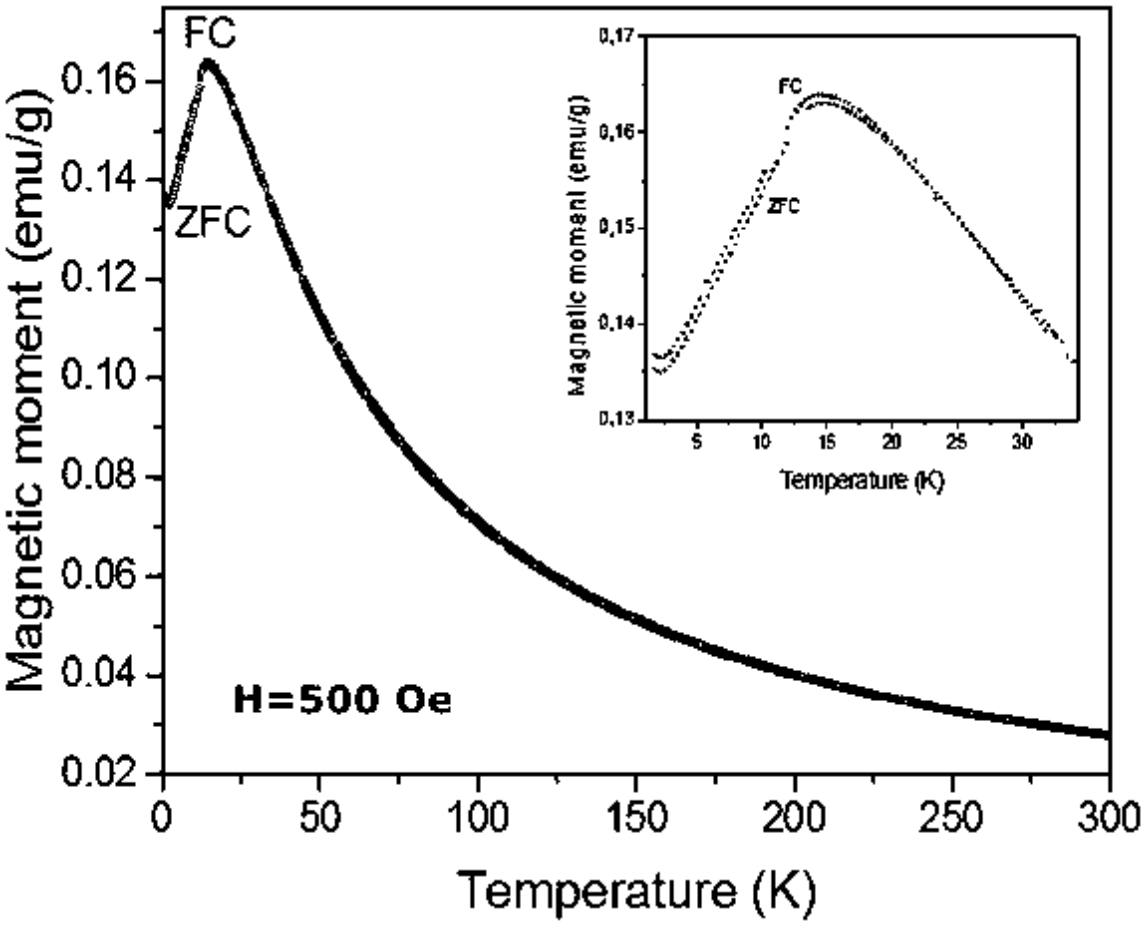


Figure 42: Courbes CF et ZFC de l'échantillon synthétisé $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2(P_2O_7)_2$ mesurées dans un champ de 500Oe.

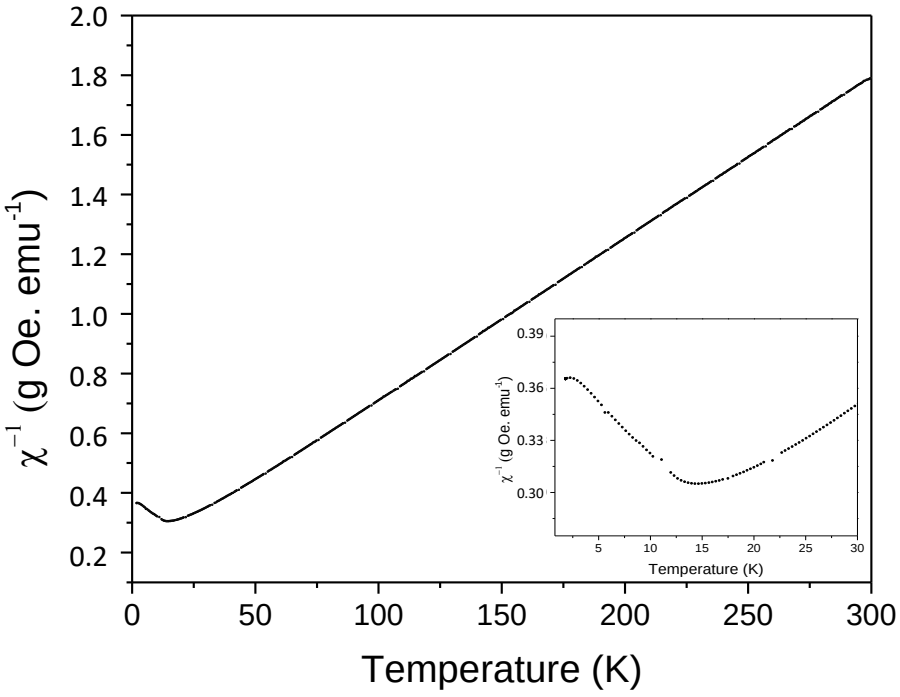


Figure 43: l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température de $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2(P_2O_7)_2$.

Deux températures de transition ont été trouvées à 2,6 (1)K et 14,3 (2) K. Selon El Khayati et al **[89],** la température de Néel de $CuFe_2(P_2O_7)_2$ est T_N=16K. alors que Elkhayati dans sa thèse **[140]** rapporte les valeurs suivantes: T_N = 17K, température de Curie θ_p = 28K, et un moment magnétique effectif μ_{eff} = 8,65 μB.

Nous pouvons alors assigner T_N = 2,6 (1) K à $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2(P_2O_7)_2$. La loi de Curie-Weiss est respectée ci-dessus ≈15K. Un ajustement linéaire dans le domaine paramagnétique (T>50K) de 1/χ(T) a donné une constante de Curie C = 5.4 (1) emu g^{-1} K^{-1}, correspondant au moment magnétique effectif apparent μeff = 6.59 (30) μB.

I.3. Discussion

Les données magnétométriques montrent que dans le cas du diphosphate $Zn^{2+}Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2$ une anomalie se produit vers 6K **(figure 44 (a)),** ce qui peut indiquer une transition antiferromagnétique-paramagnétique à une température de Néel d'environ 6 K. La **(figure 44 (b)),** représente la courbe de variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique de l'échantillon $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2(P_2O_7)_2$.

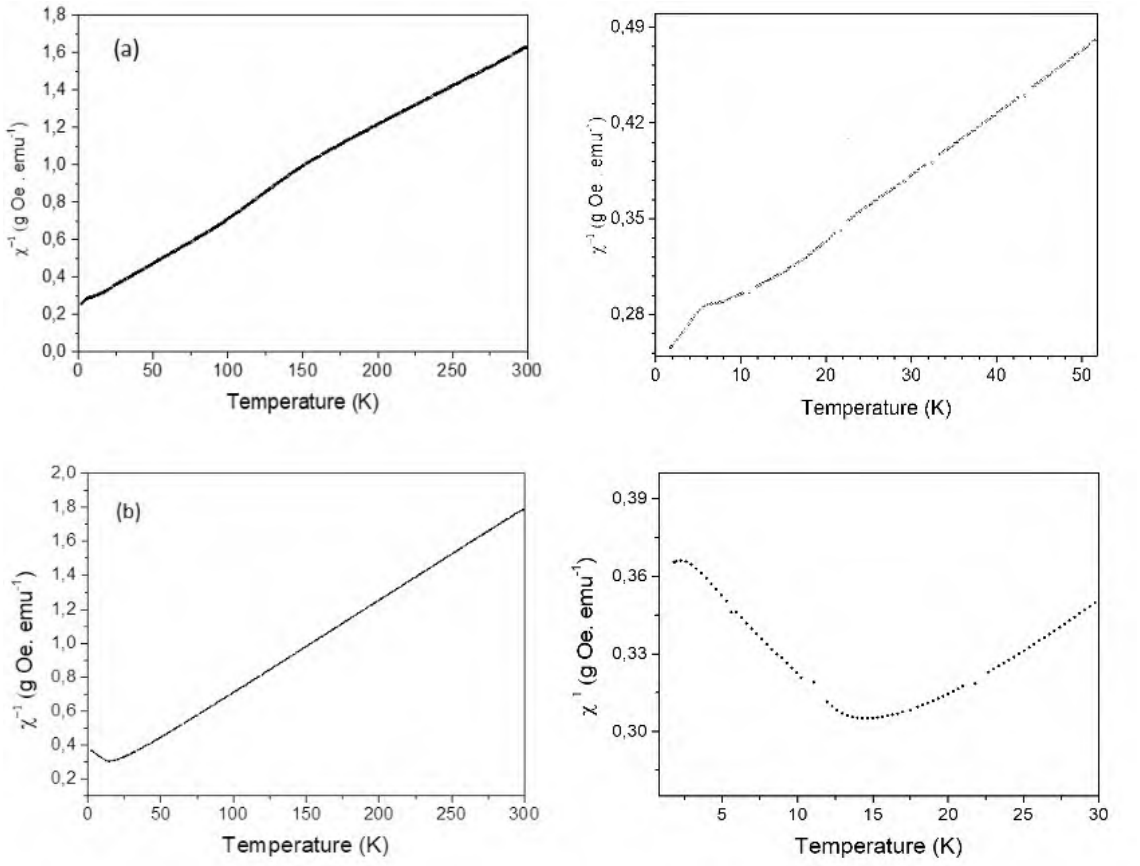


Figure 44: l'inverse de la susceptibilité magnétique de $Zn^{2+}Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2$ (a) et $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2(P_2O_7)_2$(b). en fonction de température sur le côté droit, les parties à basse température des courbes sont montrées avec une échelle de température étendue.

Dans ce cas, deux anomalies sont observées. Celui proche de 3K est interprété comme la température de Néel de $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2(P_2O_7)_2$. L'anomalie près de 14 K peut représenter un changement de la structure magnétique. Il est intéressant de noter que les valeurs de température d'ordre magnétique relativement faibles ainsi observées (T_N = 5,6 et T_N = 3 K) indiquent que les interactions d'échange magnétique impliquées sont faibles.

L'analyse détaillée des interactions magnétiques est difficile compte tenu du nombre et de la population des sites, mais on pourrait envisager des interactions selon les règles empiriques établies par Goodnough et al. **[141]** concernant (voir aussi la **figures 39**):

(i) Les interactions directes cation-cation à travers les faces communes **(figure 39):** ceci est important car la séparation entre les cations est relativement courte. Cette interaction entre les orbitales pleines (M^{2+}) et à moitié pleine (Fe^{3+}) est ferromagnétique.

(ii) les interactions indirectes cation-anion-cation: qui sont caractérisées par les angles M-O-Fe proches de 90 °; ceux-ci sont antiferromagnétiques dans le cas de Zn-O-Fe, et sont par corrélation ou par délocalisation. Ces derniers sont relativement faibles puisqu'ils sont dominés par l'interaction directe cation-anion ayant le même signe.

(iii) Les interactions entre les trimères Fe_2MO_{12}: notamment via plusieurs trajets, c'est le cas du super-échange: M-O-P-O-Fe et peuvent également contribuer par une valeur légèrement négative à l'intégrale d'échange.

Une étude de diffraction des neutrons sera cependant nécessaire pour vérifier ces hypothèses.

II. Etudes Magnétiques par spectroscopie Mössbauer :

Les deux pyrophosphates $Zn^{2+}Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2$ et $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2(P_2O_7)_2$ ont été analysé par Mössbauer. Les spectres Mössbauer, obtenus à la température ambiante de $Zn^{2+}Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2$ et de $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2(P_2O_7)_2$, sont présentés sur la **figure 45**. La **figure 46** montre les spectres des deux composés prélevés à 4,2 K. Les paramètres correspondant à l'ajustement des spectres sont donnés dans le **tableau 22**.

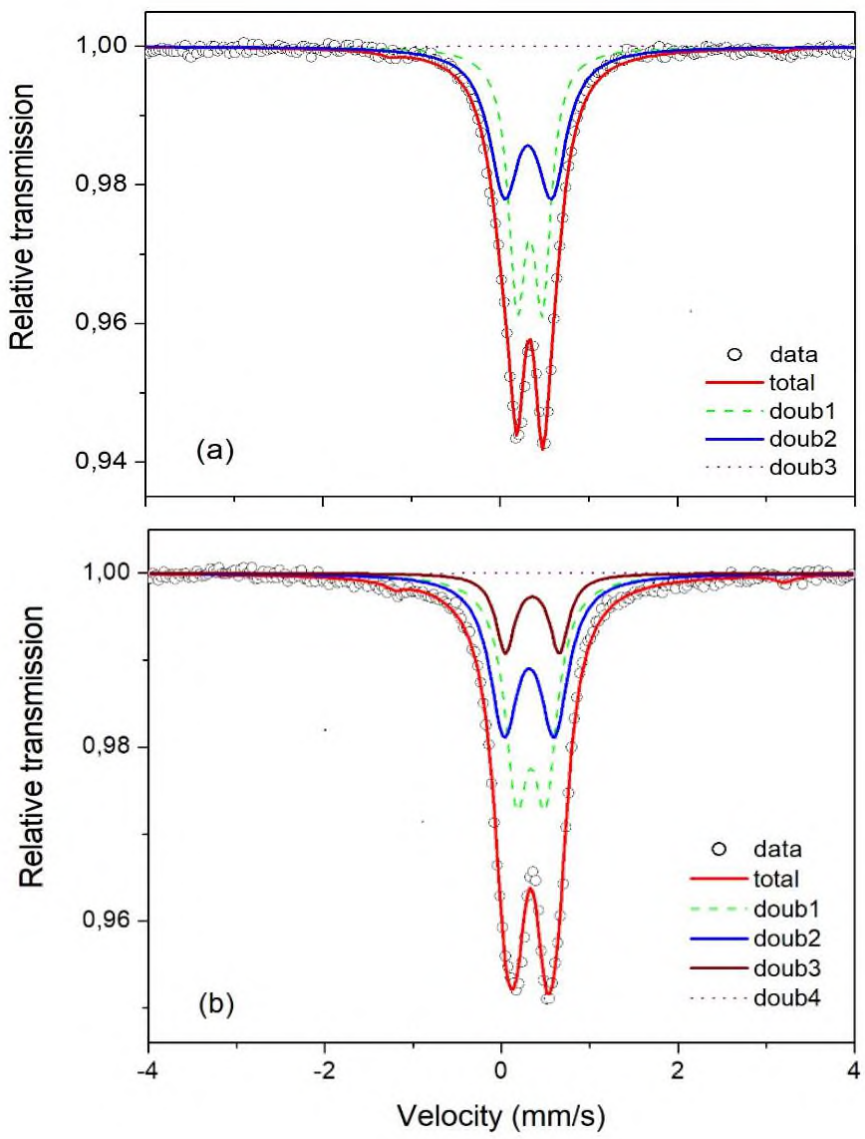


Figure 45: Spectres de Mössbauer obtenus à température ambiante des phosphates $Zn^{2+}Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2$ (a) et $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2(P_2O_7)_2$(b)

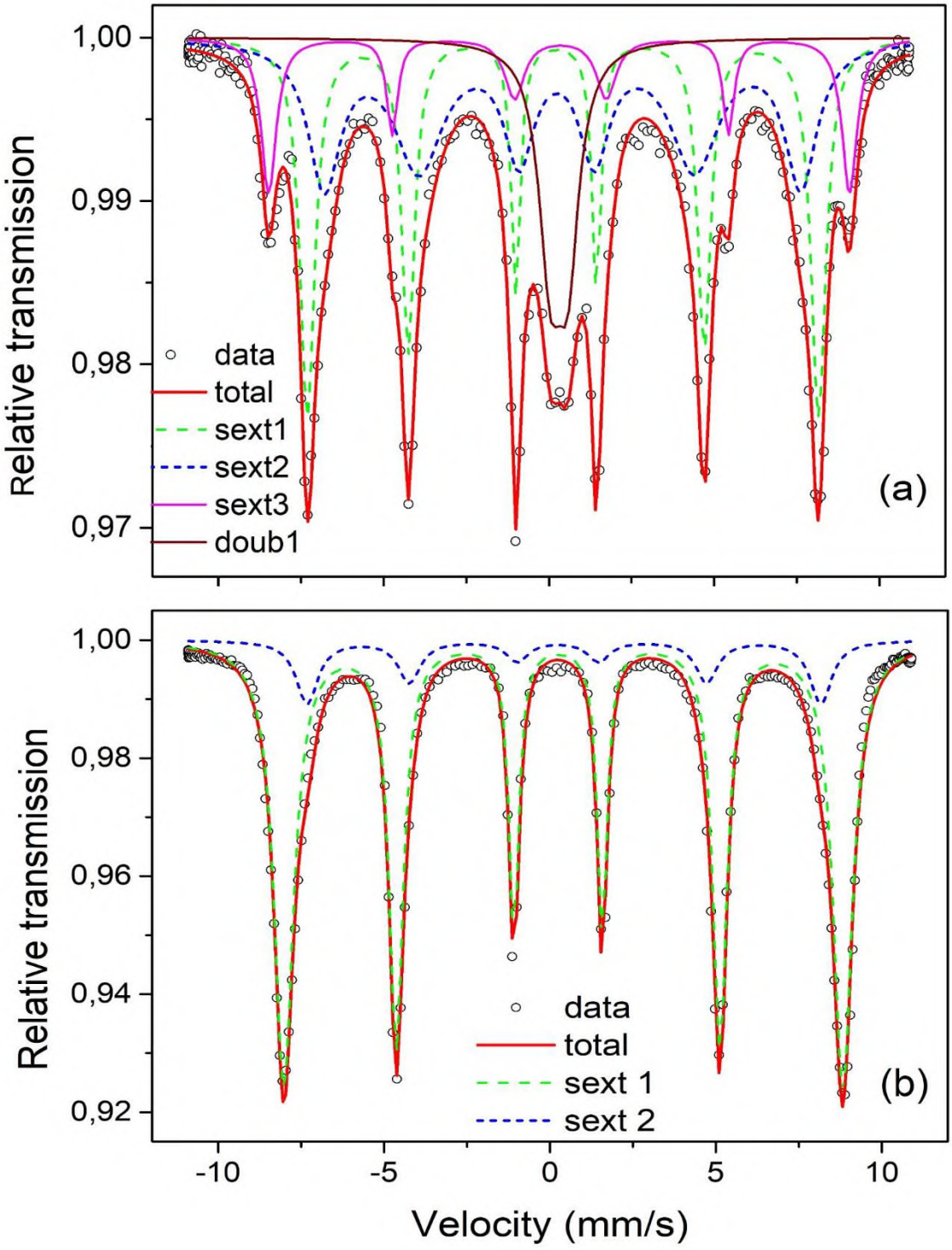


Figure 46: Spectres Mössbauer prélevés à 4.2K de phosphates $Zn^{2+}Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2$ (a) et $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2(P_2O_7)_2$(b)

Tableau 22 : Paramètres de Mössbauer obtenus par les spectres de Figure 21 and Figure 22

Composés	**T(K)**	**δ(mm.s^{-1})**	**ΔEq(mm.s^{-1})**	**H(T)**	**Γ(mm.s^{-1})**	**%**	**coordination**	**site**
$ZnFe_2(P_2O_7)_2$	300	0.45(1)	0.28(1)	-	0.23(1)	49.6	Fe^{3+} oct	doub 1
		0.43(1)	0.53(1)	-	0.41(1)	49.6	Fe^{3+} oct	doub 2
		1.08(1)	4.41(1)	-	0.26(1)	0.8	Fe^{2+}	doub 3
	4.2	0.56(1)	0.21(1)	47.9(1)	0.33(1)	34.3	Fe^{3+} oct	sext 1
		0.56(1)	0.18(1)	44.7(1)	1.10(2)	40.0	Fe^{3+} oct	sext 2
		0.56(2)	-0.038(1)	54.5(1)	0.71(1)	12.9	Fe^{3+} oct	sext 3
		0.55(1)	0.53(1)	-	0.82(1)	12.8	Fe^{3+} oct	doub 1
$Zn_{0.5}Cu_{0.5}Fe_2(P_2O_7)_2$	300	0.46(1)	0.37(1)	-	0.32(1)	49.5	Fe^{3+} oct	doub 1
		0.44(1)	0.57(1)	-	0.36(1)	49.5	Fe^{3+} oct	doub 2
		1.11(1)	4.41(1)	-	0.26(1)	1.0	Fe^{2+}	doub 4
	4.2	0.56(1)	0.16(1)	52.2(1)	0.37(1)	86.4	Fe^{3+} oct	sext 1
		0.57(1)	0.18(1)	48.0(1)	0.80(1)	13.6	Fe^{3+} oct	sext 2

δ – Déplacement isomèrique de fer métallique à température ambiante, ΔEq- éclatement quadripolaire électrique H-Champ magnétique hyperfin, Γ- Largeur à mi-hauteur, % - pourcentage

L'ajustement du spectre à température ambiante de $Zn^{2+}Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2$ indique la présence de deux doublets Fe^{3+} en coordination octaédrique en accord avec l'existence de deux sites cristallins Fe^{3+} dans le composé iso-structural avec $Fe_3(P_2O_7)_2$[22]. Un troisième doublet très faible correspondant à Fe^{2+} selon son déplacement isomérique et sa grande interaction quadripolaire, semble représenter une petite quantité de fer divalent sur les sites Zn. En fait, les paramètres Mössbauer de ce doublet sont très similaires à ceux observés pour le fer divalent dans $Fe^{2+}Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2$ [22].

Dans le cas de l'échantillon $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2(P_2O_7)_2$, l'ajustement du spectre à température ambiante obtenu indique la présence de deux doublets correspondant à l'ion Fe^{3+} en coordination octaédrique, comme prévu pour les deux sites de fer dans $Cu^{2+}{}_{0.5}Zn^{2+}{}_{0.5}Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2$, qui est iso-structural avec $Fe^{2+}Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2$ [22]. Aussi le faible doublet correspondant à Fe^{2+} a été observé, ce dernier devrait être situé sur les sites Cu^{2+} ou Zn^{2+}. Par contre à 4.2 K les spectres des deux échantillons réalisés à des températures très basses 4.2K sont très différents.

Le spectre du composé $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2(P_2O_7)_2$ (**Figure 46(b))** montre un aspect magnétiquement ordonné, constitué d'un sextuplet avec des épaulements vers l'intérieur. Il se compose de deux sextets, avec presque le même déplacement d'isomèrique, et un champ hyperfin de 52,2 T pour le sextet plus fort, et un de 48,0 T pour le sextet plus faible avec une plus grande ligne. La présence des ions Fe^{2+} n'est pas observée à 4,2 K, sans doute parce que leur quantité est très faible et ils devraient également présenter un motif magnétiquement divisé à cette température de 4,2 K, comme il a été observé dans $Fe^{2+}Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2$ **[22].**

Parmi les deux sextets observés dans le spectre réalisés à 4,2 K, celui avec l'intensité la plus élevée (86%, **Tableau 22)** devrait être attribué à Fe^{3+} dans $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2(P_2O_7)_2$, si l'on suppose que les deux sites cristallographiques ont pratiquement les mêmes schémas hyperfins à 4,2 K. Ensuite, le sextet plus faible pourrait être attribué à l'éphémère $CuFe_2(P_2O_7)_2$ également observée dans les études de diffraction des rayons X. Alternativement, les deux sextets pourraient correspondre aux deux sites de réseau pour Fe^{3+} dans $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2(P_2O_7)_2$ biens que dans ce cas il est difficile de comprendre pourquoi les intensités sont loin d'être égales et pourquoi on ne voit pas le $CuFe_2(P_2O_7)_2$ impuretés dans le motif Mössbauer.

Le spectre de 4.2K du composé $ZnFe_2(P_2O_7)_2$ présente un sextet dominant ayant un champ de 47.9T et des ailes larges vers les champs inférieurs, qui étaient équipés d'un second sextet large ayant un champ de 44.7T, les deux ont le même décalage isomère (0,32 mm/s). Il est possible que les deux sextets appartiennent à un seul site, et le champ bas peut survenir parce que la température à laquelle le spectre a été pris est proche de la température de commande d'environ 6 K, comme indiqué par la magnétométrie. Ainsi, ce site aurait une quantité totale de 74% et peut être attribué à $Zn^{2+}Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2$. L'autre composant magnétique ayant un champ de 54,5T pourrait être une impureté formée dans la synthèse et non visible dans les diagrammes des rayons-x, ou le Fe^{3+} peut être placé sur le site Zn dans $Zn^{2+}Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2$.

Une mesure de Mössbauer à 18 K a montré que la séparation magnétique du composant principal a disparu et qu'il n'en reste qu'un doublet quadripolaire. Ce composant disparaît autour de 30 K. Ceci indique que le sextet avec le champ hyperfin 54.5 T est, en effet, une impureté.

Le doublet quadripolaire faible observé dans le spectre 4,2 K de $ZnFe_2(P_2O_7)_2$ peut être dû à des particules $Zn^{2+}Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2$ trop petites pour être super-paramagnétiques à 4,2 K ou magnétiquement seulement en dessous de la température de l'hélium liquide.

Comme dans le cas de $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2(P_2O_7)_2$, le spectre de $Zn^{2+}Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2$ ne montre pas de fer à l'état d'oxydation Fe^{2+}. Le pourcentage de Fe^{2+} obtenu à température ambiante était également de l'ordre de 1%. L'explication de ce phénomène devrait donc être la même que celle-ci donnée ci-dessus pour $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2(P_2O_7)_2$.

Cette quantité remarquable de Fe^{2+} vis-à-vis de l'oxydation a déjà été observée dans les phosphates $Ni_3Fe_4(PO_4)_6$ **[27]** et $Co_3Fe_4(PO_4)_6$ **[142]** où le Fe^{2+} subsiste même après traitement sous oxygène pur et à haute température (1080°C). El Kira et al. **[143]** ont montré que l'oxydation de ce Fe^{2+} nécessite des pressions très élevées (de l'ordre de 21KPa).

III. Récapitulation

Les études décrites dans ce chapitre, ont montré que $Zn^{2+}Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2$ et $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2(P_2O_7)_2$ ont la même structure que $Fe^{2+}Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2$, qui est orthorhombique avec le groupe spatial Pnma. Selon les mesures magnétométriques, nos échantillons deviennent antiferromagnétiques en dessous d'environ 5K et 15K, respectivement. Ce résultat est confirmé par l'étude magnétique effectuée par spectroscopie Mössbauer à température ambiante et à basse température (4.2K).

CHAPITRE 3 :Synthèse, caractérisation physico-chimique et mesure magnétique du nouveau diphosphate à valence mixte : $Zn_5Fe_2(P_2O_7)_4$

Le succès de la substitution d'atome de Fe^{2+} par le Zn^{2+} dans le premier chapitre, nous a encouragé à synthétiser une nouvelle famille de pyrophosphates de formule $Zn_5Fe_2(P_2O_7)_4$, en substituant le Fe^{2+} par le Zn^{2+} dans le diphosphate $Fe^{2+}{}_5Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_4$

Les résultats de cete étude, ont fait l'objet de deux articles scientifiques dans les revus « Journal of Superconductivity and Novel Magnetism » et « hyperfine interactions » **[144-145]**, voir **l'annexe 7**

I. Synthèse :

Le mode opératoire utilisé pour synthétiser le pyrophosphate $Zn_5Fe_2(P_2O_7)_4$ est le même décrit dans le premier chapitre de cette partie et cité dans les références suivantes **[120,130]**

Le $Zn_5Fe_2(P_2O_7)_4$, a été préparé à partir de quantités stœchiométriques de ZnO, Fe_2O_3,et $(NH_4)HPO_4$. Après un broyage d'une heure, le mélange solide est traité thermiquement à des températures allant jusqu'à 850°C pendant 24h. Ce traitement thermique est entrecoupé par le broyage afin d'assurer l'homogénéité.

II. Résultats et Discussions

II.1. Diffraction des rayons-X

Le diagramme de diffraction des rayons X obtenu à température ambiante de diphosphate $Zn_5Fe_2(P_2O_7)_4$, représenté sur la **figure 47**, est celui d'un composé monophase indexée dans la structure orthorhombique de groupe d'espace $C222_1$.

Le diffratogramme des rayons X de la poudre de $Zn_5Fe_2(P_2O_7)_4$ est affinée par la méthode Rietvield avec le programme Highscore **[146].** Comme le montre la **figure 47**. Ce diffratogramme permet de confirmer l'isotypie de ce composé avec $Fe_7(P_2O_7)_4$ [$Fe_5Fe_2(P_2O_7)_4$] **[23],** de structure orthorhombique du groupe d'espace $C222_1$. Cela est attendu, tand que les études menées sur les monocristaux de diphosphates $Cd_5M_2(P_2O_7)_4$ avec (M=Fe,V) **[32]** ont révélée qu'ils sont aussi isostructuraux avec $Fe_7(P_2O_7)_4$**[23],** la même chose pour l'étude structurale de Elbelghiti et *al*. sur $Cd_{4.12}Fe_{0.83}Fe_2(P_2O_7)_4$ **[147].**

Nos meilleurs affinement conduisent aux paramètres cristallins regroupés dans le **tableau 23**, en comparaison avec les paramètres structuraux dans les pyrophosphates $M^{II}{}_5\,M'^{III}{}_2(P_2O_7)_4$ avec (M=Zn, Fe, Cd, et M'=Fe, V) **[23,147,148]**.

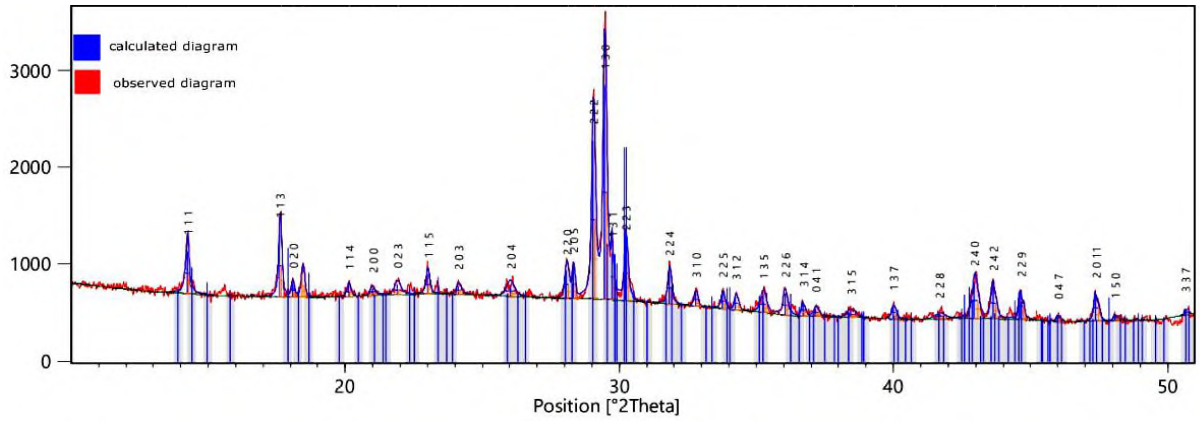


Figure 47: Diagrammes observés, calculés et différentiels de l'affinement des données de diffraction des rayons X avec les hkl pour la poudre obtenue $Zn_5Fe_2(P_2O_7)_4$

Tableau 23 : Paramètres cristallins et volumes des phases $M^{II}_5 M'^{III}_2(P_2O_7)_4$ avec (M=Zn, Fe, Cd, et M'=Fe, V)

	a/ Å	*b*/ Å	*c*/ Å	V/ Å^3
$Zn_5Fe_2(P_2O_7)_4$	8.415(6)	9.696(6)	23.666 (9)	1931.2(9)
$Fe_5Fe_2(P_2O_7)_4$	8.451(1)[a]	9.691(1) [a]	23.626(5) [a]	1934.9(9) [a]
	8.4327(7)[b]	9.695(1) [b]	23.663(4) [b]	1934.0(0) [b]
$Cd_{4.12}Fe_{0.83}Fe_2(P_2O_7)_4$	8.702(1)	9.889(1)	23.968(3)	2062.5(3)
$Cd_5Fe_2(P_2O_7)_4$	8.715(6)	9.9217(7)	23.999(1)	2086.0(2)
$Cd_5V_2(P_2O_7)_4$	8.778(7)	9.9282(8)	24.037(2)	2094.5(6)

[a] **[23]**
[b] **[148]**

Nous remarquons une augmentation du volume de la maille élémentaire pour les phases substituées au Zn^{2+}, Fe^{2+}, Cd^{2+} respectivement. La même remarque est observée dans la substitution des ions Fe^{3+} par les ions V^{3+}. Cette augmentation est en corrélation avec la taille des cations de substition [$R(Zn^{2+})$=0.74Å ; $R(Fe^{2+})$=0.77Å ; $R(Fe^{3+})$=0.55Å ; $R(Cd^{2+})$=0.95Å ; $R(V^{3+})$=0.64Å] **[124]** .

La valeur de Dsc=(24.30 nm) confirme que le diphosphate $Zn_5Fe_2(P_2O_7)_4$ appartient à des nano-matériaux, ce qui favorise la chimisorption de l'oxygène, puiseque l'activité superficielle est d'autant plus importante que les monocristaux sont petits **[132]**.

II.3. Analyse dispersive en énergie EDX

Cette technique d'analyse a été utilisée pour montrer l'existence de tous les éléments chimiques de notre composé. Alors comme il est attendu, tous les pics de Zn, Fe, P et O sont apparus dans la **figure 48** représentant l'analyse dispersive en énergie de $Zn_5Fe_2(P_2O_7)_4$. Ce qui montre qu'ils ne sont pas volatils à 850°C. Le pic environ 0 KeV est de Carbon, il est dû au support de bande de carbone utilisé dans l'analyse.

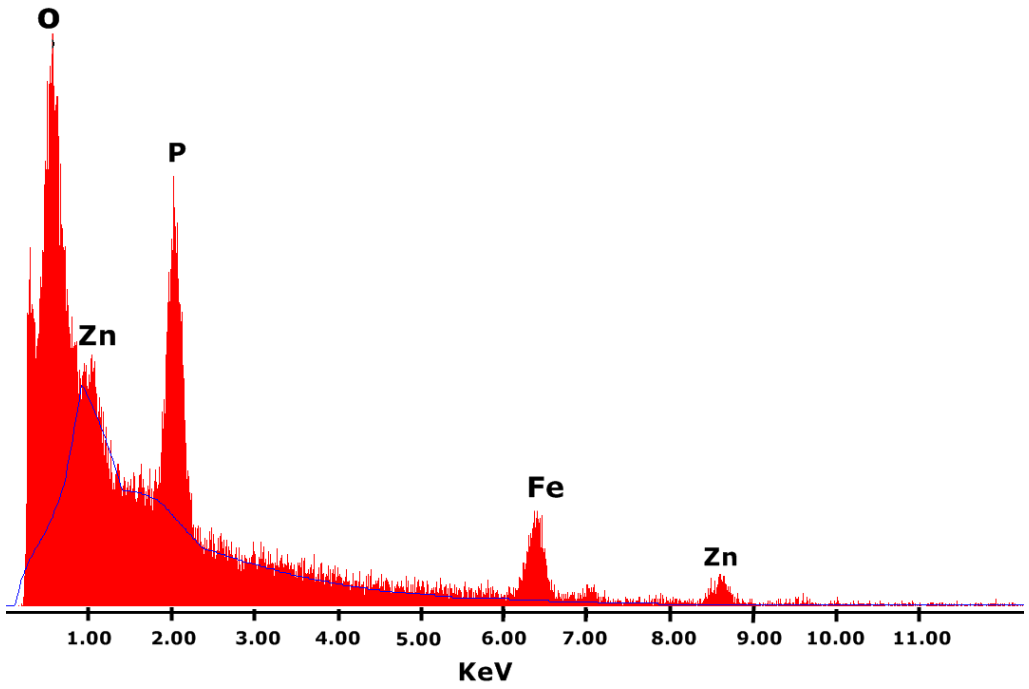


Figure 48: Spectre EDX de $Zn_5Fe_2(P_2O_7)_4$

II.4. Spectroscopie Infrarouge et Raman :

Les figures 49 et 50 représentent le spectre infrarouge et Raman respectivement du phosphate $Zn_5Fe_2(P_2O_7)_4$. Comme les spectres des diphosphates, ils s'interprètent en général de la même manière, cette technique va nous permettre, par comparaison avec d'autres diphosphates reportés dans la bibliographie, d'indexer les différentes vibrations du groupement $(P_2O_7)^{4-}$ de notre composé.

L'ion diphosphate se compose de groupements PO_3 et d'un pont POP non linéaire. Donc les liaisons qui sont affectées par une telle interaction de $P_2O_7^{4-}$, sont les liaisons terminales $P\text{-}O_{term}$ et

celles du pont. Pour avoir une bonne interprétation du spectre infrarouge dans l'intervalle [1800,400cm^{-1}], on doit subdiviser le spectre en quatre domaines.

(i) Entre 1800-1400 cm^{-1}, le spectre d'absorption infrarouge ne présente aucune bande , donc absence de bande d'absorption, caractéristiques de l'eau. notre échantillon est un oxyde anhydre.

(ii) Dans le domaine **1300-600 cm^{-1}**, on note un nombre important de bandes larges et d'intensités variables. Les fréquences de valence des liaisons terminales (P-O$_t$) caractérisant les vibrations de valences symétrique et antisymétrique de ce groupement. Le groupe PO_3^{2-} présente deux bandes larges à 1273 cm^{-1} et à 1081 cm^{-1}, alors que les deux autres se trouvent à 1011 et 938 cm^{-1}. À partir de 850 cm^{-1}, les vibrations de valence antisymétrique et symétrique du pont sont évoluées. Les vibrations de valence dépendent de la valeur de l'angle P-O-P mais aussi de la constante de la liaison du pont P-O-P dans ces composées. L'existence de bandes de valence symétrique et antisymétrique du pont (POP) observées dans les spectres infrarouges de ces composées indique que la configuration de l'ion $P_2O_7^{4-}$ est coudée. Les mêmes résultats sont observés pour les diphosphates similaires **[115,120,125,133]**

(iii)Les bandes situées à 576, 551 et 521 cm^{-1} sont attribuées aux modes de déformations symétrique et antisymétrique du groupement (PO_3^{2-}).

Concernant le spectre Raman de la **figure 50,** il présente des raies dues aux modes normaux de vibration $P_2O_7^{4-}$ et des modes M-O internes et externes.

(i) Les raies situées entre 1000 et 1200 cm^{-1} correspondent aux vibrations symétriques et antisymétriques de l'ion $P_2O_7^{4-}$ **[126-128]**

(ii) Les raies environ 910 et 960 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de valence du pont POP. **[126-128]**

(iii) Les vibrations de déformations de l'ion $P_2O_7^{4-}$ sont apparus aux fréquences 600 et 450 cm^{-1} **[126-128]**

(iv) Ce spectre Raman est très similaire aux spectres des deux pyrophosphates $ZnFe_2(P_2O_7)_2$ et $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Fe_2(P_2O_7)_2$, alors on peut dire que les raies inférieures à 400cm^{-1}, peuvent être

dues aux vibrations de Zn-O et Fe-O **[119 ,124-127]**

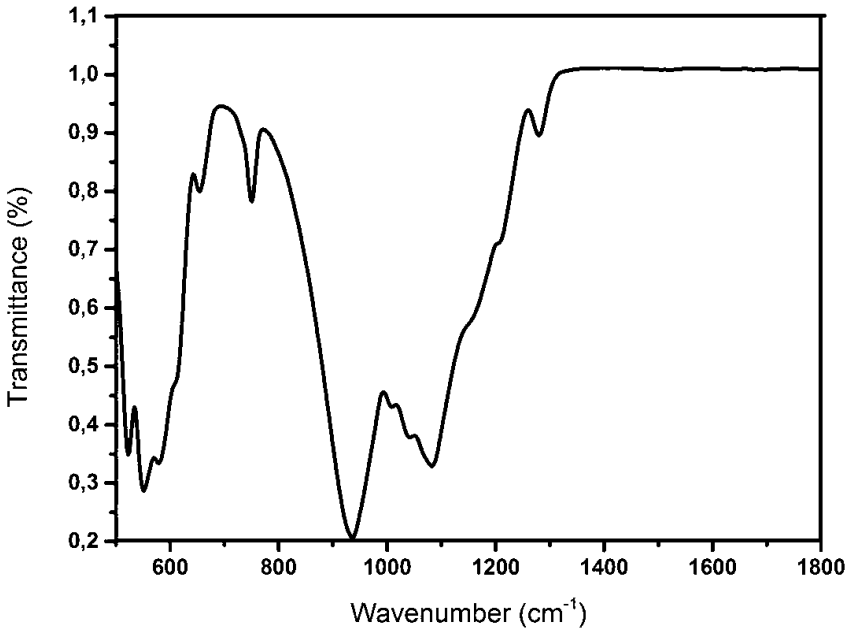


Figure 49: Spectre Infrarouge de diphosphate $Zn_5Fe_2(P_2O_7)_4$

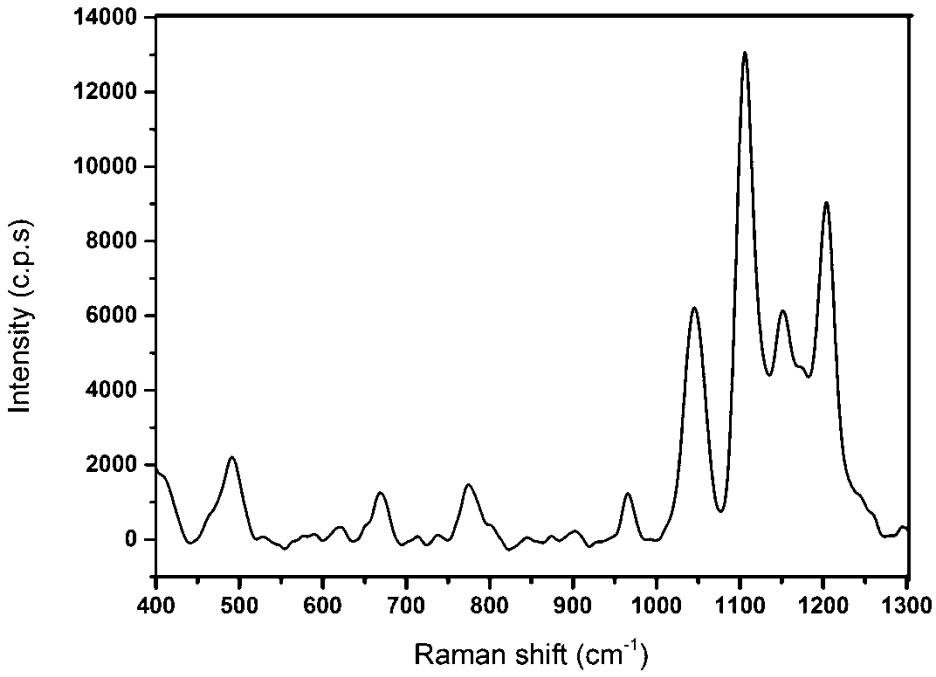


Figure 50 : Spectre Raman de diphosphate $Zn_5Fe_2(P_2O_7)_4$

II.5. Description structurale $Zn_5Fe_2(P_2O_7)_4$:

$Zn_5Fe_2(P_2O_7)_4$ cristallise dans une symétrie orthorhombique de groupe d'espace $C222_1$. Sa structure est formée par des enchaînements de polyèdres : des octaèdres ZnO_6 et FeO_6 et des tétraèdres PO_4 appartenant à types de groupements P_2O_7.

La **figure 51** représente la structure $Zn_5Fe_2(P_2O_7)_4$ dessinée par le programme vesta **[137]** en se basant sur le fichier CIF de structure prédite par le programme www.Materialsproject.com **[121,122]**.

La structure cristalline de $Zn_5Fe_2(P_2O_7)_4$ est constituée par des couches, chaque couche est constituée de rangées d'octaèdres FeO_6 (en rouge) et ZnO_6 (en bleu). L'arrangement tridimensionnel de ces couches est assuré par l'intermédiaire des groupements $(P_2O_7)^{4-}$ (en jaune)

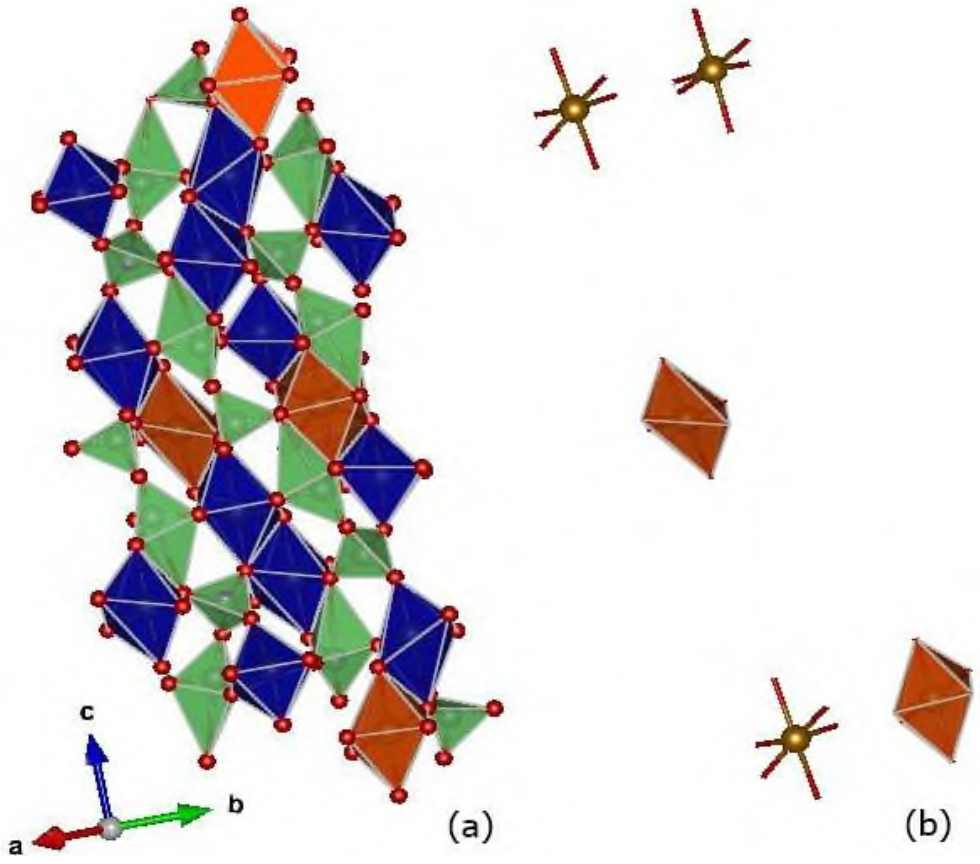


Figure 51: Structure cristalline de diphosphate $Zn_5Fe_2(P_2O_7)_4$

II.6. Mesures Magnétiques :

Les **figures 52 et 53** représentent les courbes du protocole avec refroidissement sous champs nul [zero field cooled - field cooled] **(FC) et (ZFC) [**mesuré dans un champ appliqué de 500 Oe **]** et l'inverse de la susceptibilité magnétique (1 / χ), respectivement. À la température de Néel, T_N = 15,44 (20) K, une transition antiferromagnétique-paramagnétique se produit. La loi de Curie-Weiss est respectée au-dessus de T_N, avec une température de Curie θp = -56,6 (1) K et une constante de Curie C = 12,1 (1) ému g^{-1} K^{-1}. Cette dernière valeur correspond à un moment magnétique effectif apparent de μ_{eff} = 9,87 µB.

La valeur négative de la température de Curie indique la présence d'interactions antiferromagnétiques, comme il a été constaté par Malaman et al dans le cas du diphosphate $Fe_7(P_2O_7)_4$ **[23]**. Dans ce dernier cas, les valeurs obtenues pour les températures de Néel et de Curie sont T_N = 25 K et θp = -25 K **[23]**.

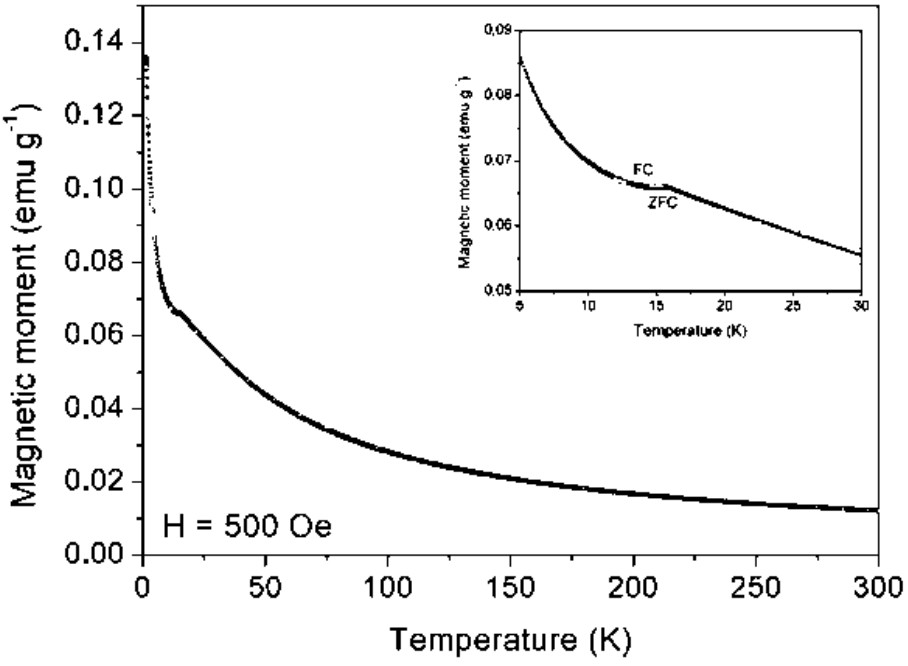


Figure 52: Courbes CF et ZFC de l'échantillon synthétisé $Zn_5Fe_2(P_2O_7)_4$ mesurées dans un champ de 500Oe.

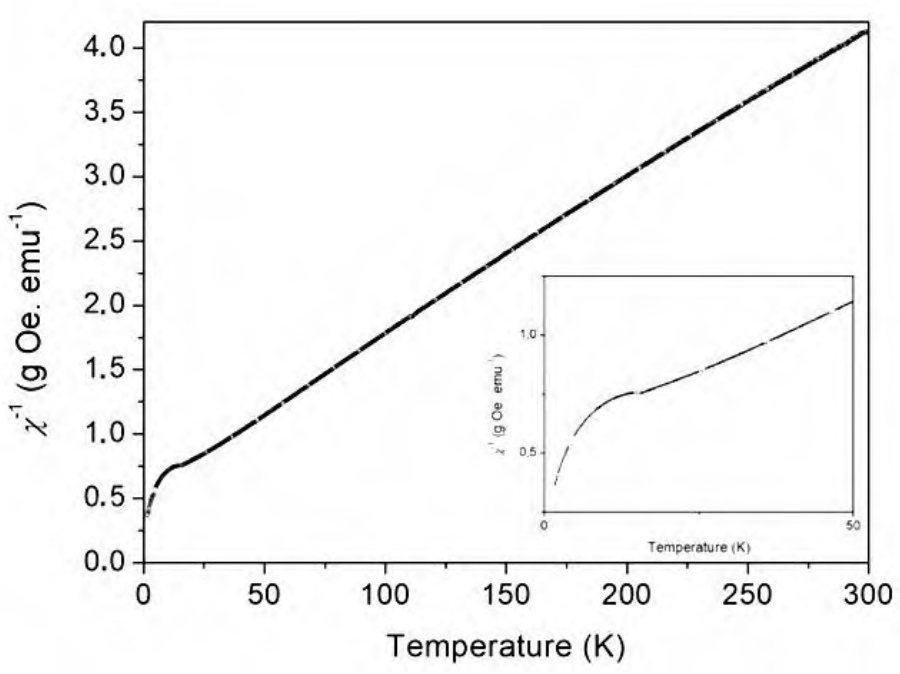


Figure 53: l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température de $Zn_5Fe_2(P_2O_7)_4$.

II.7. Spectroscopie Mössbauer :

La **figure 54** représente les spectres Mössbauer à température ambiante (RT) et à 4,2K. Le premier spectre RT, illustre bien la substitution des sites ioniques Fe^{2+} a été réussie, mais qu'il reste un faible pourcentage de Fe^{2+} (3,6%). À température ambiante, le spectre est composé d'un doublet majeur Fe^{3+} et d'un autre doublet Fe^{3+} avec un éclatement quadripolaire électrique (QS) plus élevé, probablement en raison de l'interaction des ions Fe avec le Zn (voir **tableau 24**).

À la température 4,2 K, on trouve un doublet Fe^{3+} de faible intensité avec une valeur de QS, ainsi qu'un sextuplet dominant, dont les paramètres hyperfins sont proches de ceux de $Fe_7(P_2O_7)_4$, mais avec un champ magnétique hyperfin plus petit de B = 52,8 T au lieu de B = 54,6. T pour $Fe_7(P_2O_7)_4$ **[23].**

Le doublet peut être attribué à un faible d'impureté (environ 7% du spectre total). Comme les valeurs des déplacements isomèriques mesurées sont comprises entre 0,29 et 0,50 $mm.s^{-1}$, les ions Fe^{3+} sont, selon Gleitzer, en coordination octaédrique (voir la **figure 51-(b)**) **[11].** L'éclatement hyperfin magnétique des doublets observés à température ambiante en un sextuplet à 4,2 K est en accord avec les résultats obtenus par magnétométrie.

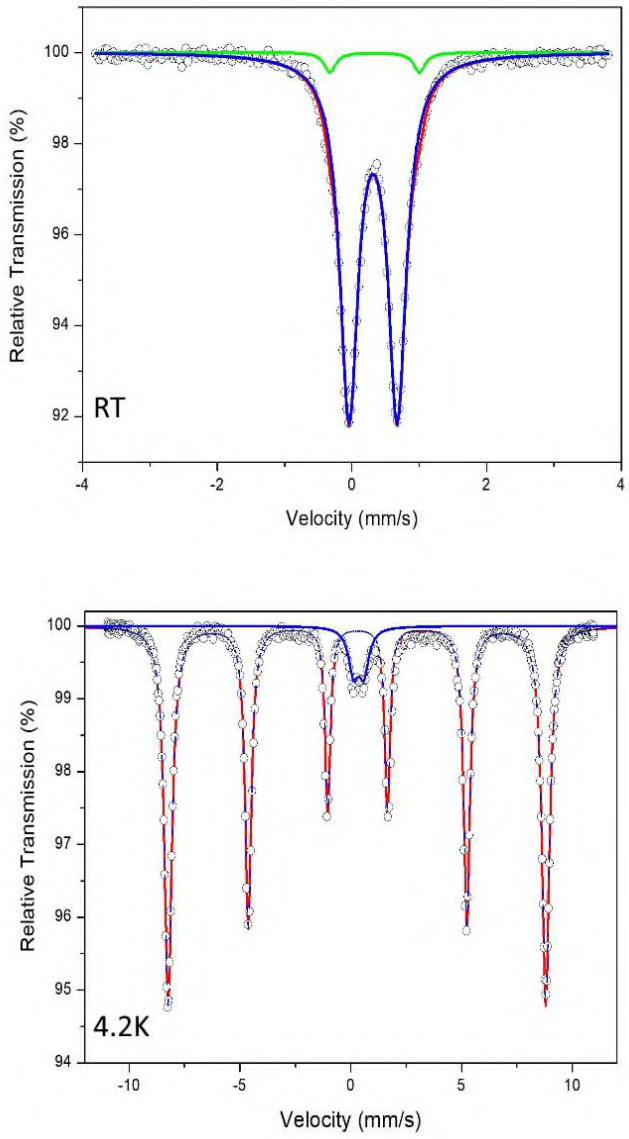


Figure 54: Spectres de Mössbauer réalisés à température ambiante (RT) et à 4.2K de phosphates $Zn_5Fe_2(P_2O_7)_4$

Tableau 24 : Paramètres de Mössbauer obtenus par les spectres de Figure 54

	δ **(mm/s)**	ΔEq **(mm/s)**	**H (T)**	Γ **(mm/s)**	**%**
RT	0.41(1)	1.33(1)	-	0.20(1)	3.44
	0.38(1)	0.72(1)	-	0.33(1)	96.56
4.2 K	0.29(1)	-0.028(1)	52.8(1)	0.65(15)	92.8
	0.36(1)	0.46(1)	-	1.85(1)	7.2

δ – Déplacement isomèrique de fer métallique à température ambiante, ΔEq- Séparation quadripolaire électrique H- Champ magnétique hyperfin, Γ- Largeur à mi-hauteur, % - pourcentage

II.8. Conclusion :

La substitution de Fe^{2+} par Zn^{2+} dans le diphosphate $Fe_5Fe_2(P_2O_7)_4$ donne lieu á des composés qui sont iso-structuraux. Le nouveau diphosphate obtenu $Zn_5Fe_2(P_2O_7)_4$ cristallise dans le groupe d'espace $C222_1$ avec une structure de symétrie orthorhombique. La magnétométrie montre un comportement paramagnétique de ce composé et une température de Néel de 15,4 (1) K, ce qui est conforme aux mesures Mössbauer à la température ambiante et à 4,2 K. il est à noter, touutefois, qu'un pourcentage d'environ 3,6% de Fe^{2+} subsiste dans notre échantillon.

Conclusion

La substitution de Fe^{2+} par les ions de Zn^{2+} dans la phase $Fe^{2+}Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2$ a permis d'isoler un nouveau phosphate isotypique de $Zn^{2+}Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2$. Ce qui nous incité à étudier la substitution partielle de Zn^{2+} par Cu^{2+} à hauteur de 50%. Cette étude nous a permis d'isoler un autre nouveau phosphate de formule chimique $Zn^{2+}{}_{0.5}Cu_{0.5}{}^{2+}Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2$

L'analyse par diffraction des rayons X sur poudre, complétée par des analyses spectroscopiques (EDX, Infrarouge et Raman) a montré que les nouveaux diphosphates $Zn^{2+}Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2$ et $Zn^{2+}{}_{0.5}Cu^{2+}{}_{0.5}Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2$, synthétisés par «voie sèche» sont isostructuraux de composé $Fe^{2+}Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2$ [22]. Ils cristallisent dans le groupe d'espace Pnma du système orthorhombique. En outre, les paramètres Mössbauer ont montré que le Fe^{3+} dans ce composé occupe un site octaédrique, avec prèsence d'une petite faible de Fe^{2+} (1% du fer total).

L'étude par magnétomètrie à échantillons vibrants (VSM) $Zn^{2+}Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2$ et $Zn^{2+}{}_{0.5}Cu^{2+}{}_{0.5}Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2$, a montré une transition antiferromagnétique-paramagnétique de nos deux diphosphates d'environ 5K et 15K respectivement. Le comportement paramagnétique à température ambiante est aussi confirmé de spectroscopie Mössbauer confirment également leur comportement paramagnétique à température ambiante.

Également, un autre nouveau pyrophosphate de fer à base du zinc de famille $Zn_5Fe_2(P_2O_7)_4$., a été synthétisé, Les analyses des données des rayons-X ont montré qu'il cristallise dans le système orthorhombique de groupe d'espace $C222_1$. Aussi, les autres techniques spectroscopiques (IR, Raman, EDXA) ont confirmé la présence du groupement fonctionnel POP et tous les éléments chimiques du composé. Alors que, les mesures magnétiques présente le comportement paramagnétique à la température de Néel est T_N = 15,4 (1) K, ce qui est conforme aux mesures de Mössbauer à la température ambiante et à 4,2 K.

PARTIE 3 : Structures moléculaires, cristallines et propriétés spectroscopiques d'un nouvel acide phosphonique [(2-oxo-2- (thiophén-2-yl) éthyl)]

Résumé

Un nouvel acide phosphorique, l'acide phosphonique [(2-oxo-2- (thiophén-2-yl) éthyl) (OTEPA), a été synthétisé. Ses structures moléculaires et cristallines ont été étudiées en utilisant plusieurs techniques expérimentales (spectroscopies infrarouge et Raman; cristallographie par rayons X monocristallins) complétée par des calculs (pour la molécule isolée) entrepris à des niveaux d'approximation à la fois mécanique et moléculaire en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité **(**DFT) avec la méthode (B3LYP) / 6-311 ++ G (d, p).

L'espace conformationnel et les conformères les plus stables d'OTEPA ont été étudiés et caractérisés structurellement et spectroscopiquement. Nous avons trouvé que dans les conformères d'énergie inférieure d'OTEPA, une liaison H intramoléculaire existe entre l'un des groupes OH du fragment d'acide phosphonique et l'atome d'oxygène du carbonyle. Les deux conformères ayant la plus faible énergie ont l'atome de soufre du cycle thiophène éclipsé par l'atome d'oxygène carbonyle, permettant la mise en place d'un contact stabilisant O···S, similaire au contact de type N···S précédemment trouvé dans d'autres systèmes moléculaires.

Il est remarquable, que dans la phase cristalline, les molécules OTEPA n'assument pas l'une des conformations les plus stables pour la molécule isolée, mais existent dans une conformation similaire à celle des conformères à haute énergie, qui ont prédit des énergies relatives à l'état fondamental conformationnel supérieure à 13 $kJ.mol^{-1}$.

Les spectres infrarouges des molécules monomères du composé isolé dans une matrice d'argon solide à basse température et du cristal du composé pur ont également été étudiés et assignés, ainsi que le spectre Raman du composé cristallin.

Abstract

A new phosphonic acid, (2-oxo-2-(thiophen-2-yl)ethyl) phosphonic acid (OTEPA), was synthesized and its molecular and crystal structures investigated using several experimental techniques (infrared and Raman spectroscopies; single crystal X-ray crystallography), complemented by calculations (for the isolated molecule) undertaken at both molecular mechanics and DFT(B3LYP)/6-311++G(d,p) levels of approximation.

The conformational space of OTEPA was investigated and the most stable conformers characterized both structurally and spectroscopically. It was found that in the lower energy conformers of OTEPA an intramolecular H-bond exists between one of the OH groups of the phosphonic acid fragment and the carbonyl oxygen atom. The two lowest energy conformers have the sulphur atom of the thiophene ring eclipsed with the carbonyl oxygen atom, allowing for the establishment of an O···S stabilizing contact, similar to the N···S type contact found previously in other molecular systems.

Noteworthy, in the crystalline phase the OTEPA molecules do not assume one of the most stable conformations for the isolated molecule, but exist in a conformation similar to that of high-energy conformers, which have predicted energies relative to the conformational ground state higher than 13 kJ .mol^{-1}.

The infrared spectra of the monomeric molecules of the compound isolated in a low temperature solid argon matrix and of the crystal of the neat compound were also investigated and assigned, together with the Raman spectrum of the crystalline compound.

Introduction

Les dérivés de l'acide phosphonique ont été utilisés dans le stockage d'énergie et la catalyse **[149-153].** Ils ont également été utilisés dans l'échange d'ions, les réactions d'intercalation énantiosélectives et dans l'autoassemblage de couches minces en présentant des propriétés électroactives **[153,154].** Par ailleurs, des membranes poly-électrolytiques à base de dérivés de l'acide phosphonique ont également été développées et ont révélées qu'ils présentent une résistance considérable à la température et à la corrosion, ainsi qu'aux attaques des radicaux libres **[155,156].**

Les dérivés de l'acide phosphonique sont également des composés intéressants d'un point de vue fondamental. En effet, la flexibilité conformationnelle intrinsèque de leurs groupes hydroxyle ainsi que leur aptitude à participer à des interactions de type liaison H intra et / ou intermoléculaires, à la fois comme accepteurs ou donneurs, donnent généralement lieu à des structures moléculaires et supramoléculaires intéressantes. Celles-ci sont renforcées dans les cas le substituant est lié au fragment acide phosphonique qui présente également des caractéristiques structurelles difficiles à étudier (par exemple, flexibilité conformationnelle, délocalisation des électrons π, capacité de formation des liaisons H…).

Dans ce travail, la synthèse d'un nouvel acide phosphonique [(2-oxo-2- (thiophén-2-yl) éthyl) (OTEPA, **Schéma 3**) est décrite, avec sa caractérisation structurale et spectroscopique au niveau moléculaire et dans la phase cristalline. OTEPA est un dérivé d'acide phosphonique simple qui correspond aux caractéristiques structurelles pour la présentation d'un nombre considérable de conformères (il a cinq degrés de rotation interne différents qui peuvent entraîner des isomères conformationnels), et différents types d'interactions intra / inter moléculaires de type H (il affiche cinq centres électronégatifs, plus un anneau système π délocalisé, qui peut agir comme accepteurs de liaison H, et deux groupes OH qui peuvent fonctionner comme donneurs de liaison H).

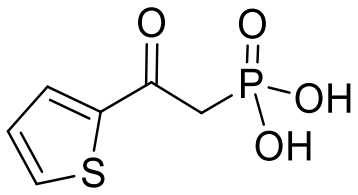


Schéma 3- Molécule d'acide phosphorique d'éthyle (2-oxo-2- (thiophène-2-yl)) (OTEPA)

Comme il est décrit en détail dans le chapitre 1 de cette partie, l'espace conformationnel de la molécule OTEPA a été étudié théoriquement, et les conformères les plus stables ont été caractérisés structurellement et spectroscopiquement. Les stabilités relatives des conformères sont expliquées en se basant sur des caractéristiques structurelles du composé, la liaison H intramoléculaire établie entre l'un des groupes OH du fragment d'acide phosphonique et l'atome d'oxygène carbonyle du substituant étant l'interaction intramoléculaire majeure responsable de la stabilisation des conformères de plus faible énergie du composé.

Il est très intéressant de noter que, le contact O···S entre l'atome d'oxygène carbonyle et l'atome de soufre de l'anneau thiophène (qui est similaire au contact du type N···S trouvé précédemment dans d'autres systèmes moléculaires **[157,158]),** s'est avéré être également une interaction intramoléculaire importante dans la détermination de la stabilité des deux conformères d'énergies les plus basses d'OTEPA.

D'autre part, dans le cristal, la liaison H intramoléculaire qui stabilise les conformères d'énergies les plus faibles de la molécule OTEPA isolée est remplacée par des liaisons H intermoléculaires établies avec des molécules voisines, de sorte que les conformations sélectionnées dans la phase cristalline sont des structures à énergie plus élevée (avec des énergies supérieures à celles du conformère le plus stable de plus de 13 kJ mol^{-1}).

OTEPA est alors un exemple intéressant de composé qui montre une sélection conformationnelle lors de la cristallisation qui nécessite une réorganisation structurelle considérable.

Les Résultats de cette partie sont publiés dans le journal « Journal of Molecular Structure » **[159] (voir annexe 8)**

CHAPITRE 1 : Synthèse et étude structurale par la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) et la Diffraction des Rayons X (DRX) de monocristal

I. Synthèse et méthodes d'analyse spectroscopique :

I.1. Synthèse

Les réactifs utilisés pour la synthèse de OTEPA sont présentés dans le **tableau 25**. Des solvants ont également été obtenus auprès d'Aldrich et distillés avant utilisation. Le tétrahydrofurane (THF), le méthanol (MeOH) et le dichlorométhane (CH_2C_{12}) ont été séchés en utilisant les méthodes classiques avant la distillation. L'acétate d'éthyle (EtOAc) et l'hexane ont seulement été distillés avant utilisation.

Tableau 25: Réactifs utilisés pour la synthèse d'OTEPA

Réactifs	**Pureté**	**Société**
méthylphosphonate de diméthyle	97%	Alfa Aesar
thiophène-2-carboxylate de méthyle	97%	
bis (triméthylsilyl) amide (LiHMDS) (1,0 M dans l'hexane)	98%	Aldrich
le chlorure de triméthylsilyle (TMSCl)	98%	

Le nouvel acide phosphonique, l'acide phosphonique [(2-oxo-2- (thiophén-2-yl) éthyle); OTEPA; **3** dans le **schéma 4**] a été produit à partir de diméthyle (2-oxo-2- (thiophén-2-yl) éthyle) phosphonate **(2).** Une voie de synthèse implique un processus de déprotection en deux étapes, donnée par la littérature **[160-162],** a été utilisée. Ce procédé de synthèse exige la réaction initiale du thiényl β-cétophosphonate **2** avec le chlorure de triméthylsilyle suivis par le clivage du triméthylsilylphosphonate dans des conditions méthanoliques. TMSCl a été ajouté à une solution de **2** dans CH_2C1_2. Le mélange obtenu a été agité pendant 24 heures à température ambiante. Après une deuxième addition de TMSCl, la solution a été mis sous agitation pendant 7 jours, le solvant a été évaporé à sec. Le résidu a été redissous dans des fractions successives de méthanol et agité pendant 27 heures. La dernière quantité de méthanol ajoutée a été maintenue au minimum nécessaire pour dissoudre le résidu, qui a ensuite été précipité par l'addition de CH_2Cl_2.

Après 24 h à une température de -20 ºC, l'acide phosphonique **3** désiré a été obtenu sous forme de petits cristaux jaune pâle (point de fusion : 152 ºC), HRMS (ESI) *m/z*: calculé : 206.98754 de $C_6H_8O_4PS$ $[M + H]^+$, expérimentale : 206.98726).

Le précurseur diméthyle (2-oxo-2- (thiophén-2-yl) éthyle) phosphonate 2 a été synthétisé par la condensation de méthylthiophène-2-carboxylate (**1** dans le **schéma 4**), avec de la diméthylphosphonate de méthyle, par l'intermédiaire de LiHMDS (T = 0 ºC, agitation pendant 5 min.), suivi d'une trempe avec du NH_4Cl saturé (aq.) et extraction de la couche aqueuse avec de l'EtOAc (3x). Les extraits organiques combinés ont été lavés avec de l'eau (1x), de la saumure (1 x) et puis séchés par Na_2SO_4 anhydre. Ensuite le solvant a été éliminé sous vide, suivi d'une purification par chromatographie sur colonne [hexane/EtOAc (1:10), then EtOAc].

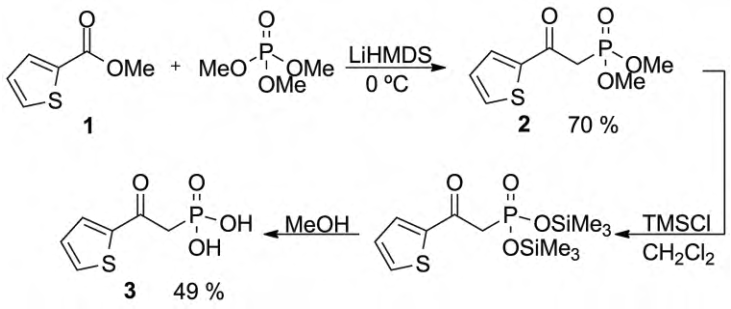


Schéma 4- Synthèse d'acide phosphorique (2-oxo-2-(thiophen-2-yl)ethyl) **3** (OTEPA).

I.2. Méthodes d'analyse spectroscopique :

Le composé obtenu a été caractérisé par :

Spectroscopie RMN : les spectres RMN de ^{1}H, ^{13}C et ^{31}P ont été enregistrés sur des instruments fonctionnant à 400, 100 et 162 MHz, respectivement, dans des solutions de D2O, le tétraméthylsilane (TMS) étant utilisé comme référence interne.

Spectrométrie de masse : des mesures de spectrométrie de masse à haute résolution ont été effectuées dans un analyseur de masse à temps de vol (TOF) avec une source d'ionisation par électronébulisation (ESI).

Diffraction des rayons X sur un monocristal : les données de diffraction des rayons X sur des monocristaux de l'OTEPA ont été recueillies sur un diffractomètre Bruker APEXII (rayonnement Mo Kα, monochromateur graphite, λ = 0.71073 Å). L'intégration et la mise à l'échelle des données ont été effectuées avec la suite de programmes de SAINT **[163]** et SADABS **[163]** qui est utilisé pour une collection d'absorption empirique basée sur une mesure d'un grand ensemble de réflexions redondantes. La structure a été résolue par des méthodes directes en utilisant SHELXT-

2014/5 **[164]** et le raffinement par les moindres carrés de la matrice complète du modèle structurel a été réalisé par SHELXL-2016/6 **[165].** Tous les non-atomes d'Hydrogènes ont été affinés anisotropiquement. Les atomes H ont été placés à des positions idéalement calculées et affinés en utilisant les valeurs par défaut de SHELXL-2016/6, à l'exception de ceux des groupements O-H qui ont été complètement raffinés isotropiquement. La dispersion anormale était suffisamment importante pour déterminer la structure absolue. Le résumé des détails collectés et de l'affinement des données est présenté au **tableau 26**. Un fichier CIF contenant des données cristallographiques supplémentaires a été déposé au « Cambridge Crystallographic Data Center » sous la référence CCDC 1552669. Les détails des données cristallographiques sont également fournis dans les informations de support (tableaux XRD **annexe9 - tableaux A9.1- A9.7).**

Tableau 26: Données cristallographiques et détails de la détermination de la structure d'OTEPA.

Données cristallographiques	
Formule	$C_6H_7O_4PS$
Masse molaire (g/mol)	206.15
Système cristallin	orthorhombique
Groupe d'espace	$P2_12_12_1$
a, *b*, *c* [Å]	5.5490(4) 5.6150(5) 26.961(2)
V [Å^3]	840.04(11)
Z	4
D_{calc} [g cm^{-3}]	1.630
Mu (Mo Kα) [mm^{-1}]	0.545
F(000)	424
Taille du Cristal [mm]	0.06 x 0.11 x 0.22
Collection des données	
Température (K)	293
Radiation [Å]	Mo Kα (0.71073)
θ (Min-Max) [°]	3.7, 27.5
Dataset	-7:7; -7:7; -35:35
Total, donnée unique, R(int)	21982, 1924, 0.030
Data Observé [I> 2.0 σ(I)]	1765
Affinement	
N_{ref}, N_{par}	1924, 126
R, wR^2, S	0.0272, 0.0677, 1.07
Décalage / erreur maximum et moyen	0.00, 0.00
Flack x	0.02(12)

Densité résiduelle minimale et maximale [*e* Å^{-3}]	-0.27, 0.22

II. Résultat et Discussion

II.1. Spectroscopie RMN

La voie de synthèse du nouvel acide phosphonique, OTEPA, a été décrite au paragraphe I.1. Les spectres de RMN ^{1}H, ^{13}C et ^{31}P obtenus sont présentés sur les **figures 55,56 et 57**. L'attribution des assignations de pic est donnée dans les légendes de ces figures, étant entièrement cohérente avec la structure du composé.

Dans le spectre RMN ^{1}H, les pics du cycle thiophène sont observés à δ = 7,88 (dd, J = 1,0 et 4,0 Hz, 1H), 7,84 (dd, J = 1,0 et 4,9 Hz, 1H), correspondant aux protons à positions 3 et 5 et 7,15 (dd, J = 4,0 et 4,9 Hz, 1H) ppm pour le proton en position 4 de l'hétérocycle. Les protons méthyléniques donnent lieu à un doublet à δ = 3,53 ppm (d, $^{3}J_{HP}$ = 22,1 Hz, 2H) en raison du couplage à trois liaisons avec l'atome de phosphore. Les protons acides des deux groupes hydroxyles ne sont pas observés, car ils sont en échange rapide avec le deutérium de l'oxyde de deutérium.

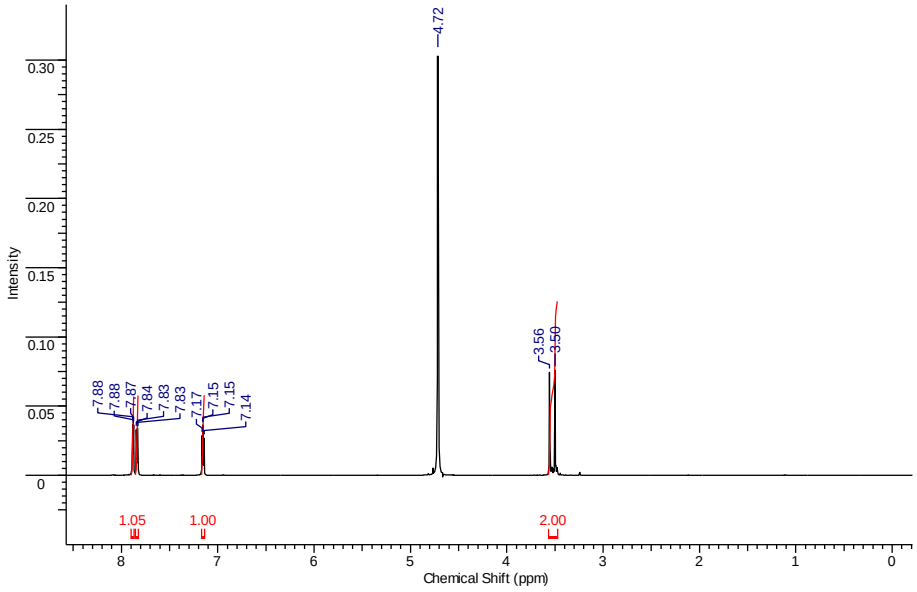


Figure 55: Spectre de RMN ^{1}H d'OTEPA (400 MHz, D_2O, 25 °C): δ = 7.88 (dd, J = 1.0 and 4.0 Hz, 1H), 7.84 (dd, J = 1.0 and 4.9 Hz, 1H), 7.15 (dd, J = 4.0 and 4.9 Hz, 1H), 3.53 ppm (d,$^{3}J_{HP}$=22.1 Hz, 2H).

Dans le spectre RMN ^{13}C, les pics à δ = 142,8 (d, $^{3}J_{HP}$ = 2,2 Hz), 136,9, 136,3 et 129,0 ppm, sont attribuables aux quatre atomes de carbone aromatiques du cycle thiophène. Le doublet à 142,8

ppm est attribué au carbone en position 2. Les signaux des carbones carbonyliques et méthyléniques, tous deux sous forme de doublets dus au couplage avec le carbone phosphoreux, sont observés à δ = 189,6 (d, $^{2}J_{CP}$ = 5,9 Hz) et 41,1 (d, $^{1}J_{CP}$ = 121,0 Hz) ppm, respectivement.

Le pic de l'atome de phosphore unique de la molécule est observé à δ = 15,74 ppm dans le spectre de RMN ^{31}P.

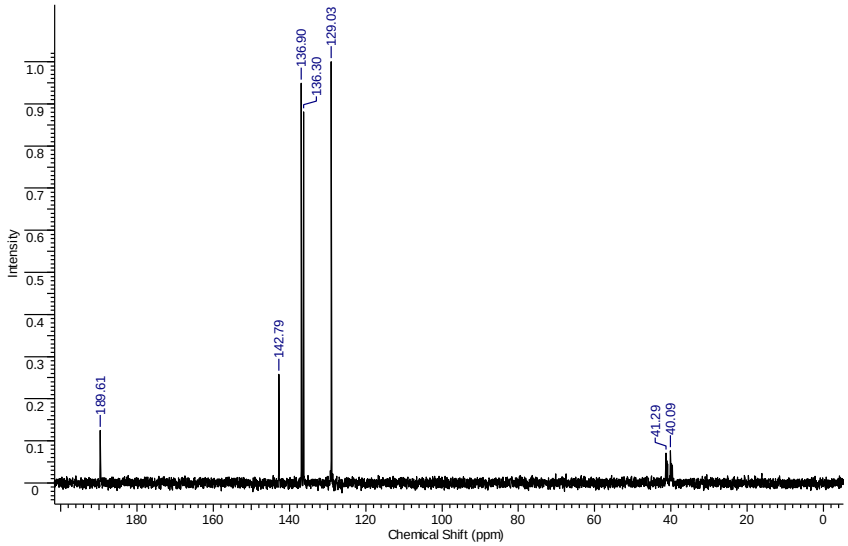


Figure 56: Spectre RMN ^{13}C d'OTEPA (100 MHz, D_2O, 25 °C): δ =189.6 (d, $^{2}J_{CP}$ = 5.9 Hz), 142.8 (d, $^{3}J_{CP}$ = 2.2 Hz), 136.9, 136.3, 129.0, 41.1 ppm (d, $^{1}J_{CP}$ = 121.0 Hz).

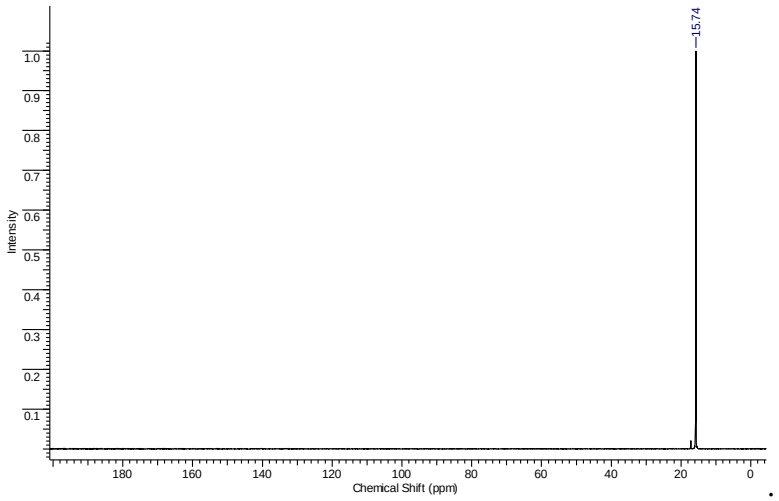


Figure 57 : Spectre RMN ^{31}P d'OTEPA (162 MHz, D_2O, 25°C): δ = 15.74 ppm.

II.2. Diffraction des rayons X par un monocristal

OTEPA cristallise dans la symétrie orthorhombique du groupe d'espace $P2_12_12_1$, avec 4 molécules dans la maille élémentaire. Les données cristallines, les détails des données radiographiques collectées et du raffinement de la structure sont donnés dans le **tableau 26**. Le cristal examiné est un énantiomère pur, comme le montre la faible valeur du paramètre Flack raffiné [x = 0,02 (12)] ainsi que d'une analyse des différences de Bijvoet de 670 paires de Friedel [Valeur du paramètre de Hooft y = -0,05(3)]. Les coordonnées finales et les paramètres de déplacement des atomes non-hydrogènés sont fournis dans **le tableau A9.1,** et des atomes d'hydrogène dans **le tableau A9.2** , or les paramètres de déplacement anisotrope sont présentés dans **le tableau A9.3**.

Dans **Figure 58,** la structure présente un petit désordre d'orientation de la molécule dû à la rotation de l'anneau aromatique autour de la liaison C2-C3**.** (de manière très intéressante, les 2 conformers présents dans le cristal correspondent aux formes à haute énergie, VI et VIII, et sont présents dans un rapport de 85: 15%; voir **la figure 60** dans le chapitre suivant pour la numérotation des atomes et la **figure 58** pour les dessins des conformers).

Les distances et les angles des liaisons se situent dans la plage de valeurs attendues et sont indiqués dans les **tableaux A9.4 et A9.5**. Comme prévu, les longueurs de liaison P-OH du groupe acide phosphonique sont significativement plus longues que celles du groupe P-O nu [P-OH: 1,542 (2); P-O: 1,494 (2) Å].

Les angles de torsion qui définissent la conformation majeure de la molécule à l'état solide sont donnés dans le **tableau A9.6.** Le cycle à 5 chaînons est presque coplanaire avec le squelette C1-C2-C3 de la molécule, comme le montrent les angles de torsion C1-C2-C3-S1A de -178,52 (18)˚ [C1-C2-C3-S1B: 1,30 (10)˚. La liaison P1-C1 est presque perpendiculaire au plan moléculaire principal, P1-C1-C2-C3 de 101,5 (2)˚.

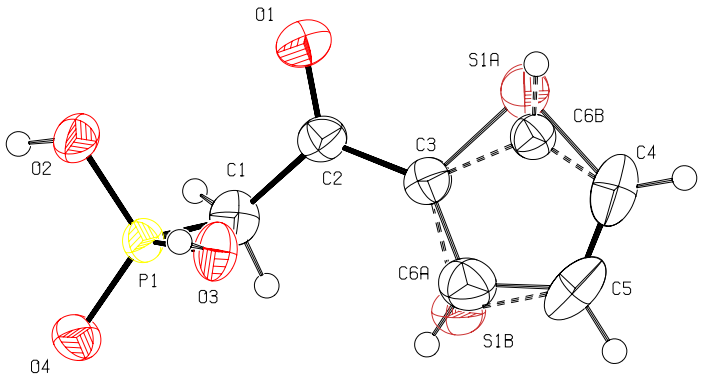


Figure 58 : Dessin de la molécule OTEPA représentant les ellipsoïdes de déplacement anisotropes établis au niveau de probabilité de 50% et du schéma de numérotation atomique. Le conformère principal du cycle à 5 chaînons est représenté avec des liaisons sous forme de lignes pleines, la mineure sous forme de lignes pointillées.

Il existe un court contact intramoléculaire notable entre les atomes S1A et O1, à une distance de 2,918 (2) Å, beaucoup plus petite que la somme des rayons de van der Waals [3,32 Å]. Un tableau complet des distances courtes de contact est fourni dans le **tableau A9.7**, à partir duquel plusieurs liaisons hydrogènes peuvent être déduites **(tableau 27).** Les deux groupes hydroxyles agissent en tant que donneur vis-à-vis de l'atome O4 nu des groupes acides phosphoniques des molécules voisines. L'atome S1 agit comme un accepteur dans une liaison H intramoléculaire faible avec l'un des atomes H du groupe CH_2, tandis que les atomes O1 et O2 sont également des accepteurs dans les liaisons hydrogènes intermoléculaires plus faibles impliquant des groupes C-H. La cohésion de la structure cristalline est assurée par un vaste réseau 2D de liaisons hydrogènes impliquant les groupes hydroxyles. Ces liaisons relient des molécules dans les plans (001) (voir la **figure 59**, pour l'emballage).

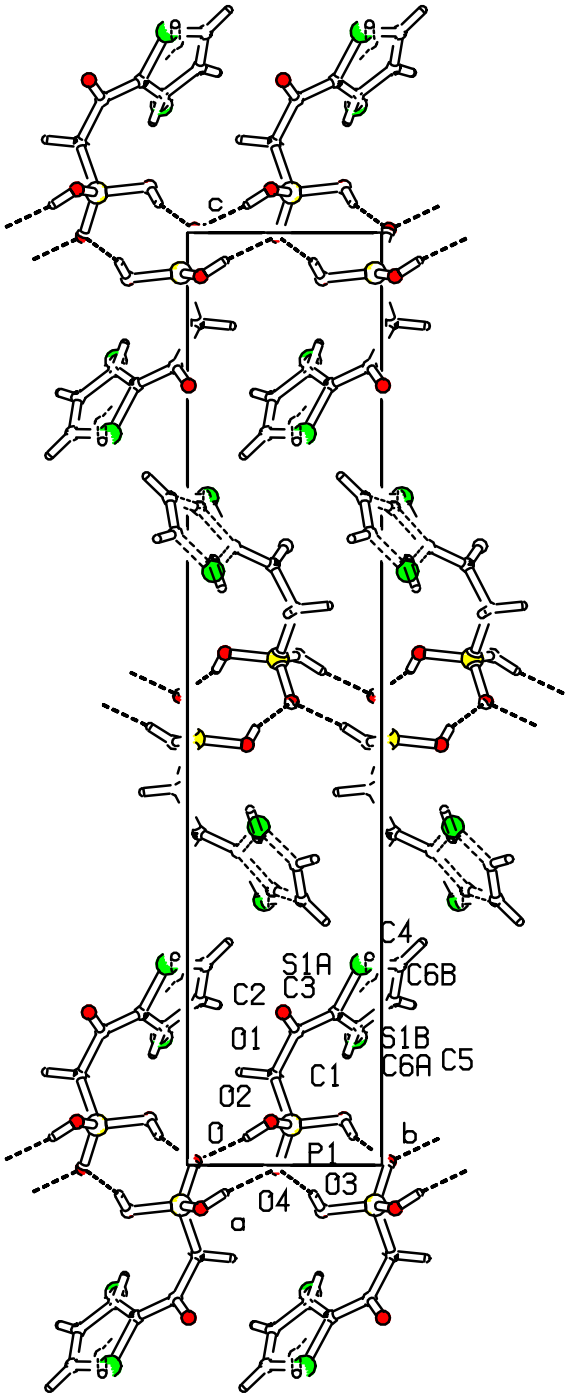


Figure 59: Projection le long de l'axe (a) de la structure cristalline montrant le réseau 2D des liaisons hydrogène en pointillés.

Tableau 27 : Distances des liaisons hydrogène pour le cristal OTEPA, déterminés par XRD.[a]

D—H…A	d(D—H) (Å)	d(H···A) (Å)	d(D—H···A) (Å)	∠ D—H···A (˚)
O2—H2···O4(i)	0.82	1.79	2.580(2)	163.0
O3—H3···O4(ii)	0.82	1.82	2.609(2)	163.0
C1—H1A···S1B	0.97	2.59	3.11(2)	114.0
C1—H1A···O2(iii)	0.97	2.58	3.464(3)	152.0
C5—H5···O1(iv)	0.93	2.42	3.314(4)	163.0

[a] Codes de symétrie: (i) = 1/2+*x*,1/2−*y*, −*z*; (ii) 1/2+*x*,3/2−*y*, −*z*; (iii) −1+*x*,*y*,*z*; (iv) −1+*x*,1+*y*,*z*. D et A représentent les atomes donneurs et accepteurs dans une liaison H donnée.

CHAPITRE 2 : Spectroscopies Raman, Infrarouge en matrice et calculs de la théorie fonctionnelle de densité.

I. Méthodes spectroscopique et computationnelles

I.1. Spectroscopies infrarouge et Raman :

Les matrices d'argon du composé étudié ont été préparées par co-dépôt de vapeurs d'OTEPA et d'argon (Air Liquide, N60) sur une fenêtre CsI, monté à l'extrémité froide (15 K) d'un système cryogénique dont le composant principal est un système de réfrigération à cycle fermé refroidi à l'hélium APD Cryogenics avec un expanseur DE-202A. Le composé a été sublimé à partir d'un four thermoélectrique chauffable assemblé à l'intérieur du cryostat. La température du porte-échantillon (fenêtre CsI) a été mesurée par un capteur de température à diode au silicium, connecté à un contrôleur numérique (LakeShore modèle 331), avec une précision de 0,1 K.

Des mesures de spectroscopie infrarouge (dans la plage de 4000-400 cm-1) pour le composé dans un culot de KBr ont été effectuées en utilisant un spectromètre FTIR Nicolet 6700, équipé d'un séparateur de faisceau Ge / KBr et d'un détecteur de triglycinesulfates deutérés (DTGS), avec une résolution spectrale de 0,5 cm-1 pour les études d'isolement de la matrice et de $1cm^{-1}$ pour les études sur le composé solide pur.

Les données de Raman ont été obtenues à l'aide d'un spectromètre Horiba LabRam HR Evolution, équipé d'un détecteur Synapse CCD, un microscope confocal BXFM de haute stabilité et un réseau de 600 $gr.mm^{-1}$, avec excitation laser HeNe 633 nm. Dans toutes les expériences, la puissance du laser à l'échantillon était d'environ 15 mW, et le temps d'exposition entre 25 et 80 s. Des spectres individuels ont été obtenus avec une résolution spectrale de 1,5 cm-1 et co-ajoutés, le spectre final étant la moyenne de 50 balayages.

I.2. Études et calculs computationnelles

OTEPA est une molécule conformationnellement flexible, présentant 5 degrés de rotations internes susceptibles de donner naissance à différents conformères. Afin de sélectionner les conformers pertinents, un premier ensemble de structures a été généré automatiquement à l'aide du plugin conformers implémenté dans le package DataWarrior **[166].** Ces structures initiales ont ensuite été soumises à une minimisation d'énergie en utilisant le champ de forces MMFF94 **[167],** avec un algorithme systématique à faible biais et un pas de balayage de 60° pour chaque degré de liberté de torsion de la molécule. Les différentes structures issues des calculs de la mécanique moléculaire ont ensuite été ré-optimisées au niveau de la théorie DFT (B3LYP)/6-311++G (d, p) **[168-170].**

Ensuite, les fréquences vibrationnelles, les activités Raman et les intensités infrarouges ont été calculées au même niveau de la théorie, tel que mis en œuvre dans Gaussian 09 **[171].**

Les activités Raman ont ensuite été transformées en intensités Raman en utilisant le module de conversion de Chemcraft **[172]** (fréquence laser=633nm, T=298,15 K). Les spectres IR et Raman simulés ont été construits à partir des fréquences vibrationnelles harmoniques calculées (mises à l'échelle de 0,98 en dessous de 3200 cm^{-1} et de 0,95 au-dessus de 3200 cm^{-1}) et des intensités IR/Raman, en utilisant les fonctions de Lorentz avec fwhm=8cm^{-1} et 2 cm^{-1}, respectivement, centrées sur les fréquences calculées à l'échelle. La procédure d'échelle a été appliquée pour corriger les fréquences vibrationnelles pour l'anharmonicité vibratoire, ainsi que d'autres approximations de la méthode théorique utilisée (par exemple, troncature d'ensemble de base, négligence de la corrélation d'électrons).

II. Résultats et discussions :

II.1. L'espace conformationnel d'OTEPA

La molécule d'OTEPA a cinq degrés de liberté pertinents à priori, qui correspondent aux rotations autour de la liaison C2-C3 (α sur la **figure 60**), C1-C2 (β), P1-C1 (χ), P1-O2 (δ) et P1-O3 (ε).Ces rotations internes peuvent entraîner la formation de plusieurs conformères.

Dans cette étude, l'approche utilisée pour trouver les conformères possibles d'OTEPA consistait à effectuer une recherche conformationnelle en utilisant la mécanique moléculaire (MM). Prenant comme base la géométrie de la molécule OTEPA trouvée dans le cristal du composé (voir le 1er chapitre) et en utilisant des étapes de 30º pour faire varier les différents angles dièdres conformationnellement pertinents. De nouvelles configurations géométriques ont été générées qui ont ensuite été soumises à une optimisation en utilisant le champ de forces MMFF94, comme décrit dans la section précédente. Cette stratégie a permis un balayage rapide sur l'espace conformationnel d'OTEPA.

Les structures distinctes obtenues par cette méthode ont ensuite été ré-optimisées au niveau de la Théorie Densité Fonctionnelle (DFT), avec la fonction B3LYP et l'ensemble de base *split-valence triple-ζ 6-311G*, ont augmenté de fonctions diffusées et de polarisation dans les atomes lourds et les hydrogènes [DFT (B3LYP) / 6-311 ++ G (d, p) calculs].

La **figure 60** montre les structures des conformères les plus stables de l'OTEPA et leurs énergies relatives calculées par le point zéro corrigées B3LYP (en prenant l'énergie du minimum absolu comme zéro).

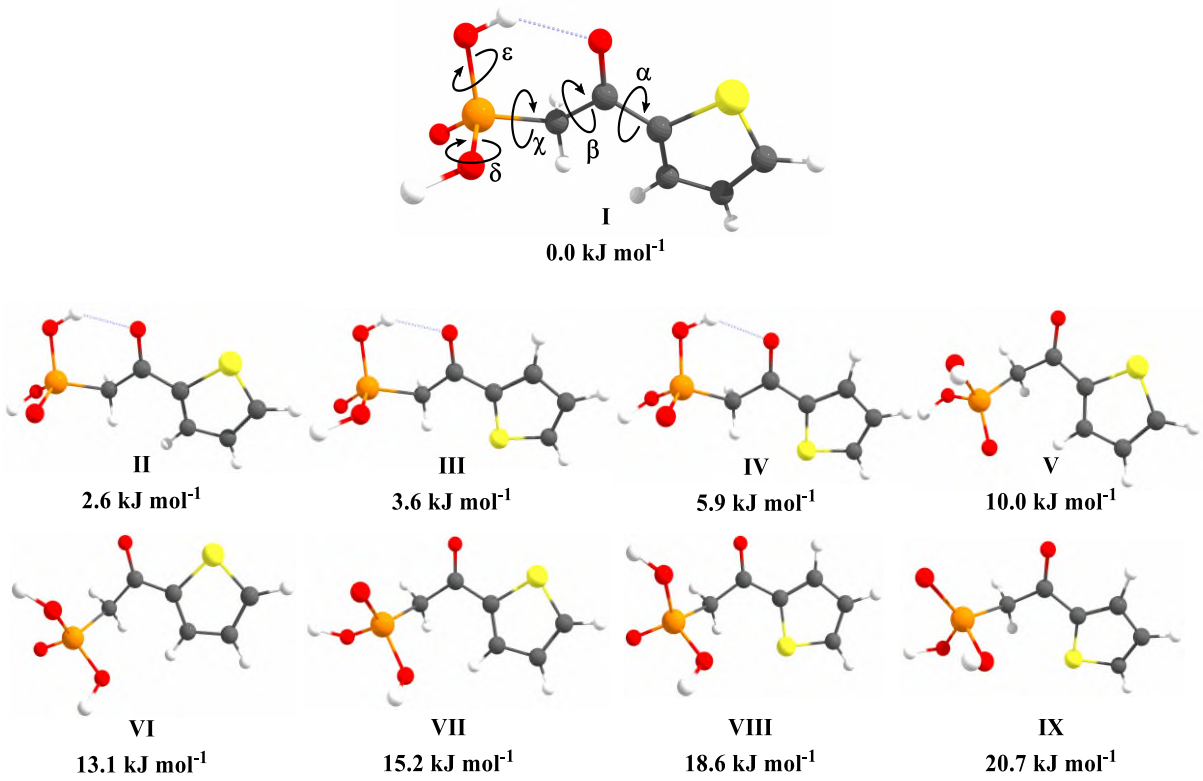


Figure 60 : Structures optimisées des neuf conformères de plus basse énergie de l'OTEPA, leurs énergies relatives B3LYP / 6-311 ++ G corrigées en point zéro (d, p) et la représentation des degrés de liberté internes pertinents sur le plan conformationnel (α, β, χ, δ et ε).

Les quatre formes d'énergie les plus basses diffèrent en énergie de moins de 6 kJ mol-1 et leurs énergies de Gibbs relatives calculées à température ambiante (298.15 K) ne diffèrent pas beaucoup des énergies corrigées au point zéro fournies dans la **figure 60**, étant de 0.0, 2.3, 3.5 et 5.5 kJ mol^{-1}, respectivement pour I, II, III et IV(ceci indique des contributions entropiques similaires pour tous ces conformères, qui, comme décrit ci-dessous, partagent une interaction intramoléculaire stabilisatrice majeure commune).

Tous les conformères restants ont des énergies relatives supérieures à 10 $kJ.mol^{-1}$. Ensemble, les quatre conformères OTEPA les plus stables représentent 96% (55: 22: 14: 6% pour I: II: III: IV, respectivement) de la population conformationnelle attendue dans l'équilibre en phase gazeuse à température ambiante.

Les quatre conformères qui ont les plus faibles énergie d'OTEPA montrent comme caractéristique commune une liaison H intramoléculaire entre l'un des groupes OH du fragment d'acide phosphonique et l'atome d'oxygène carbonyle du substituant. Les deux conformères de plus faible énergie (I et II) ont le cycle thiophène et le groupe carbonyle approximativement coplanaires, avec l'atome de soufre de l'anneau éclipsant la liaison carbonyle. Ces conformères diffèrent les uns des autres dans l'orientation relative du groupe OH non lié à l'hydrogène et ne diffèrent en énergie que de 2,6 $kJ.mol^{-1}$. Les troisième et quatrième conformères (III et IV) peuvent être considérés comme des homologues des deux conformères les plus stables, mais avec l'anneau de thiophène tourné de ~ 180º (voir la **figure 60**). Les énergies relatives de ces deux conformères sont de 3.6 (III) et de 5.9 (IV) $kJ.mol^{-1}$ au-dessus de celle de la forme la plus stable.

Les énergies relatives des conformères au sein de chaque paire de conformères apparentés structurellement ne différent que par l'orientation relative du groupe carbonyle et des atomes de soufre thiophène (I et III) et (II et IV). Elles doivent être attribuées aux interactions intramoléculaires distinctes résultant de la rotation du cycle thiophène par rapport au fragment $–CH_2C(=O)–$.

Dans les conformères I et II, il y a une interaction H···H répulsive et une interaction O···S. Cette dernière est attrayante et de nature similaire aux contacts de type N···S que l'on trouve dans d'autres types de systèmes **[157,158,173].** Selon la littérature, le contact S···N est principalement une interaction de type-σ impliquant des orbitales d'azote et de soufre correctement orientées spatialement. La même chose est, avec toute probabilité, également valable pour l'interaction O···S observée dans les conformères I et II d'OTEPA. D'autre part, dans les conformères III et IV, deux interactions stabilisatrices faibles sont présentes, principalement associée à l'arrangement presque antiparallèle des dipôles des liaisons C-H et C = O ou C-S qui sont face à face. On peut également conclure que l'interaction O ... S doit être suffisamment forte pour surmonter l'interaction répulsive H ... H déstabilisante en I et II et rendre ces deux conformères plus stables que leurs homologues (III et IV, respectivement).

Comme décrit dans la partie suivante II.2 , l'analyse du spectre IR expérimental de l'OTEPA isolé dans l'argon solide, à 15 K, est en accord avec les résultats théoriques, indiquant que les molécules isolées du composé existent dans la matrice (et également dans la phase gazeuse avant le dépôt de

la matrice) essentiellement dans des conformations portant une liaison H intramoléculaire OH···O=C (c'est-à-dire, I-IV).

D'autre part, comme indiqué dans le chapitre 1 précédent II.2, les unités monomères d'OTEPA présentes dans le cristal du composé ont des conformations différentes, qui correspondent aux conformères. Selon nos calculs, doivent avoir une énergie (isolée) supérieure à celle du conformère le plus stable de plus de 13 kJ.mol^{-1}.

II.2. Spectres infrarouges d'OTEPA isolés dans une matrice d'argon cryogénique :

L'OTEPA a été isolé dans une matrice d'argon (15 K), comme il a été décrit dans la section I.1. Le spectre infrarouge du composé isolé de la matrice est présenté à la **figure 61**, avec le spectre calculé du conformère d'énergie la plus basse de la molécule (conformère I).

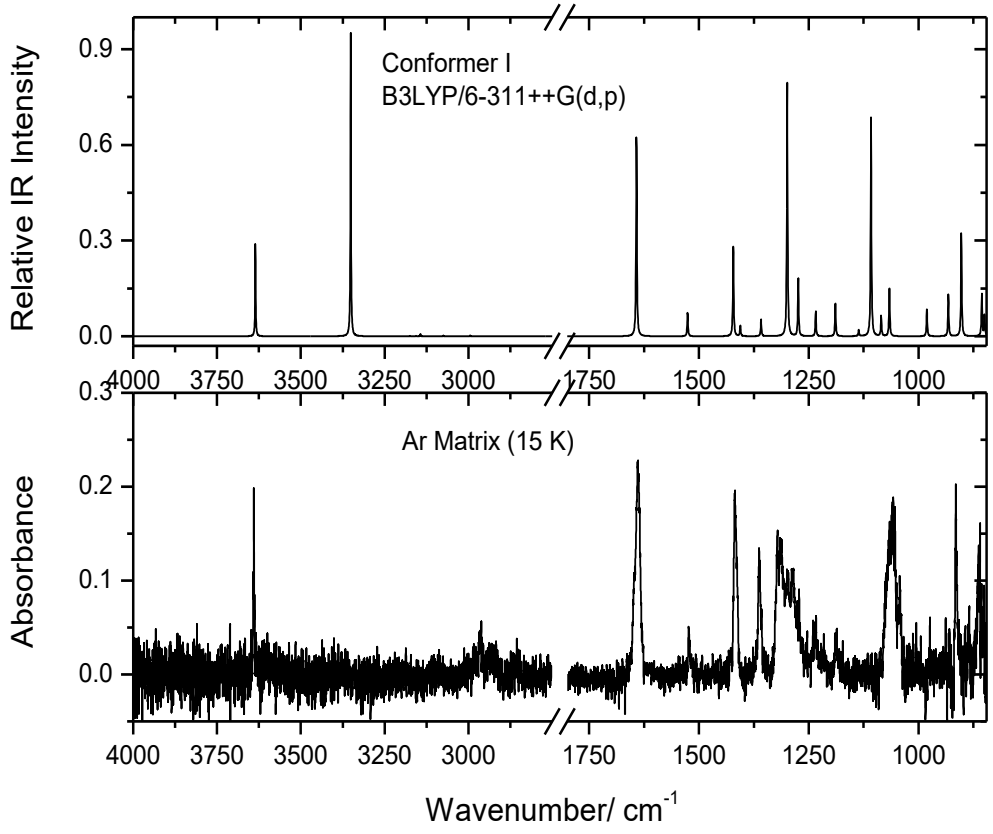


Figure 61: Spectre infrarouge de l'espèce monomère OTEPA isolée (Ar, 15 K) (en bas) et spectre calculé par B3LYP / 6-311 ++ G (d, p) du conformère I (en haut).

Le spectre calculé a été mis à l'échelle comme décrit dans la section I.1, et la simulation a été faite au moyen de fonctions lorentziennes centrées sur les fréquences calculées (mesurées), avec un FWHW = $2cm^{-1}$; les intensités calculées ont été normalisées aux pics de la bande la plus intense.

Selon les calculs, on peut s'attendre à ce que les quatre conformères les plus stables contribuent au spectre du composé à matrice isolée. Cependant, les signatures vibratoires de ces conformères sont assez similaires et leur identification individuelle n'a pas pu être effectuée avec certitude, car la plupart des bandes devraient se chevaucher. En accord avec des bandes du spectre expérimental, elles sont assez larges du fait des contributions des divers conformères.

Sur la **figure 61**, le spectre expérimental est comparé à celui du conformère le plus abondant (I). Comme on peut le constater, l'accord général entre les deux spectres (expérimental et calculé pour le conformère I) est très bon. Les points suivants doivent être mis en évidence :

(i) Dans la région à haute fréquence, le spectre calculé (du conformère I, mais aussi des conformères II, III et IV) montre deux bandes, en raison des vibrations d'élongation des deux groupes OH de la molécule libre, à une fréquence plus élevée (3636 cm^{-1}), et le ligand intramoléculaire, à une fréquence inférieure de (3351 cm^{-1}).

Dans le spectre expérimental, une seule bande est observée à 3640 cm^{-1}, correspondant à la vibration d'élongation du groupe OH libre. D'un autre côté, le H-lié dans le groupe OH, peut être attendu de donner une très large bande, s'étendant sur une large gamme de fréquence.. Alors, les conformères liés par H dans la matrice sont sans aucun doute présent, puisque les autres conformères, avec les deux groupes OH libres, sont prédits par les calculs, ils donneront lieu à deux bandes d'intensité presque égale dans la région caractéristique des vibrations des groupes OH libres (environ 3640 cm^{-1}), tandis que, comme mentionné ci-dessus le spectre expérimental présente une caractéristique unique dans cette région (comme prévu pour les conformères I à IV).

(ii) Dans la région à basse fréquence, le spectre calculé du conformère I (ainsi que ceux des conformère II-IV) s'adapte aussi très bien aux données expérimentales, à la fois en ce qui concerne les fréquences et les intensités relatives. Toutes les bandes intenses prédites par les calculs sont clairement identifiables dans le spectre

expérimental avec des fréquences correspondant bien à celles calculées. La bande la plus intense dans cette région spectrale selon les calculs (1299 $cm^{-1)}$ est imputable à une vibration avec des contributions majeures des coordonnée d'élongation antisymétriques C–(=O)–C et de balancement CH_2 , elle est observée comme une large caractéristique structurée dans la gamme 1329-1294 cm^{-1}. De la deuxième à la cinquième bandes IR (les plus intenses) sont prévues à 1642,1108, 1422 et 902cm^{-1}, et sont assignés aux modes νC=O, δCOH (groupe OH lié à H), νC=C symétrique (anneau thiophène), et γCH_2 (basculement de méthylène). Elles sont observées à 1639 (épaule à 1646), 1059, 1418 et 913 cm^{-1}, respectivement.

La plupart des bandes prédites comme étant moins intenses ont également été observées à des positions en bon accord avec les valeurs calculées. Le **tableau 28** rassemble l'ensemble complet des affectations pour les caractéristiques observées, avec les fréquences calculées pour le conformère I. Les fréquences calculées pour les autres conformères sont données dans les informations de support **(Annexe10 :** tableaux **A10.1 et A10.2).**

(iii) La position à laquelle la bande d'élongation carbonyle (νC = O) est observée ; est une indication particulièrement pertinente (avec le profil spectral observé pour la région d'élongation OH discutée en (i)) de la nature des conformères présents dans la matrice. La bande νC = O est observée à 1639 (épaule à 1646) cm^{-1} dans le spectre d'isolement de la matrice d'OTEPA. Pour le composé cristallin, il est observé à 1652 cm^{-1}, c'est-à-dire que le bleu est décalé par rapport à sa position dans le spectre de la molécule isolée. Cela signifie que dans le cristal, la caractéristique de liaison H intramoléculaire des conformères I-IV n'est pas présente. Elle est remplacée par des contacts intermoléculaires plus faibles. Comme discuté en détail dans la section suivante, dans la phase cristalline, les molécules OTEPA adoptent des conformations différentes, qui sont similaires à ceux des conformères VI et VIII (voir **la figure 60**), et qui ne présentent pas la caractéristique de liaison H intramoléculaire des conformères I-IV. En fait, dans le cristal, le groupe carbonyle est impliqué dans deux contacts principaux avec des molécules voisines, qui remplacent OH···O= par un hydrogène-lié qui est présent dans les conformères, qui sont expérimentalement pertinentes pour la molécule isolée (I-

IV): un faible $CH_{(thiophene)}\cdots O=$ avec une liaison hydrogène non conventionnelle, et un contact intermoléculaire S···O.

Tableau 28 : Attribution du spectre IR de l'OTEPA isolé dans l'argon solide (15K)[a]

Observées	Calculées (Conformer I)		Description Approximative [c]
Freq.	Freq.[b]	I^{IR}	
3640	3636	136.3	νOH (libre)
n.obs.[d]	3351	455.6	νOH (H-lié)
n.obs.	3174	0.6	νCH (r; ortho)
n.obs.	3156	0.6	νCH-CH s
~3088	3143	3.4	νCH-CH as
2964	3075	1.2	νCH_2 as
n.obs.	2995	1.1	νCH_2 s
1646/1639	1642	304.9	νC=O
1522	1526	35.6	νC=C as
1418	1422	136.5	νC=C s
1412	1406	15.8	δCH_2
1362	1359	24.7	δCH (r)
1321/1313/1298	1299	7	wCH_2 /νC–(=O)–C as
1286/1273	1274	8	νP=O
1235	1234	37.0	δCH (r)
1187	1189	50.7	νC–(=O)–C as/ wCH_2
n.obs.	1136	9.7	$twCH_2$
1059	1108	325.3	δCOH (H-lié)
1059	1085	29.7	δCH (r)
1043	1066	74.5	νC-C (r)
1004	981	40.1	δCOH (libre)
930	932	61.5	νC–(=O)–C s/ νC-S
n.obs.	911	0.1	γCH-CH as
913	902	153.1	γCH_2
893	856	62.4	νP-O (OH H-lié)
884	850	31.4	νC-S
862	835	35.1	γCH (r; ortho)
862	819	127.5	νC-P/ νP-O (OH libre)
802	766	26.5	γC=O
n.obs.	737	8.1	νC-S as
726	722	70.0	γCH-CH s
702	684	26.9	τOH (H-lié)

Fréquences (Freq. en cm^{-1}); intensités d'infrarouge calculées (I^{IR} en km $.mol^{-1}$).[b] Mis à l'échelle par 0.98 au-dessous de 3200 cm^{-1} et par 0.95 au dessus de cette fréquence. [c]ν, élongation ; δ, déformation; γ, balancement; τ, torsion, w, balancement; tw, torsion; s, symmetrique; as, anti-symmetrique; r, anneau. [d] Voir le texte de la discussion.

II.3. Spectres infrarouges et Raman des cristaux purs d'OTEPA :

Notre composé OTEPA a été caractérisé par les techniques spectroscopiques Infrarouge et Raman.

Le spectre Raman des cristaux purs d'OTEPA est représenté sur **la figure 62**, où il est comparé aux spectres Raman calculés des conformères VI et VIII, qui sont les espèces existant dans le cristal (le 1er chapitre **II.2**). Sur la **figure 62**, les intensités des spectres calculés ont été mises à l'échelle par la population relative des deux conformères trouvés dans les expériences de diffraction des rayons X (VI: VIII = 85%: 15%). La bonne reproduction du spectre expérimental par les données calculées a permis d'effectuer l'attribution des bandes observées (**tableau 28**). En raison de la similitude des spectres des deux conformères, la plupart des bandes observées contiennent des contributions des deux espèces.

Cependant, il y a quelques bandes qui peuvent être attribuées à chacun des conformères présents dans le cristal, les cas les plus frappants étant les paires de bandes observées à 1517/1507 cm^{-1} (mode antisymétrique νC = C de l'anneau thiophène), 1066/1045 cm^{-1} (νC-C de l'anneau thiophène), 675/646 cm^{-1} (déformation au thiophène CSC) et 565/554 cm^{-1} (torsion de l'anneau thiophène), dont la composante de fréquence plus élevée peut être attribuée au conformère VI et la composante de fréquence inférieure au conformère VIII.

Les fréquences calculées correspondant à ces bandes observées sont de 1527, 1063, 664 et 554 cm^{-1}, pour le conformère VI, et 1518, 1040, 621 et 545 cm-1, pour VIII. Comme prévu, les intensités relatives des bandes de chacune de ces paires sont en accord avec la présence dominante dans le cristal des molécules OTEPA, en supposant une conformation similaire au conformère VI, de sorte que les données vibrationnelles sont entièrement compatibles avec les résultats de la diffraction des rayons X.

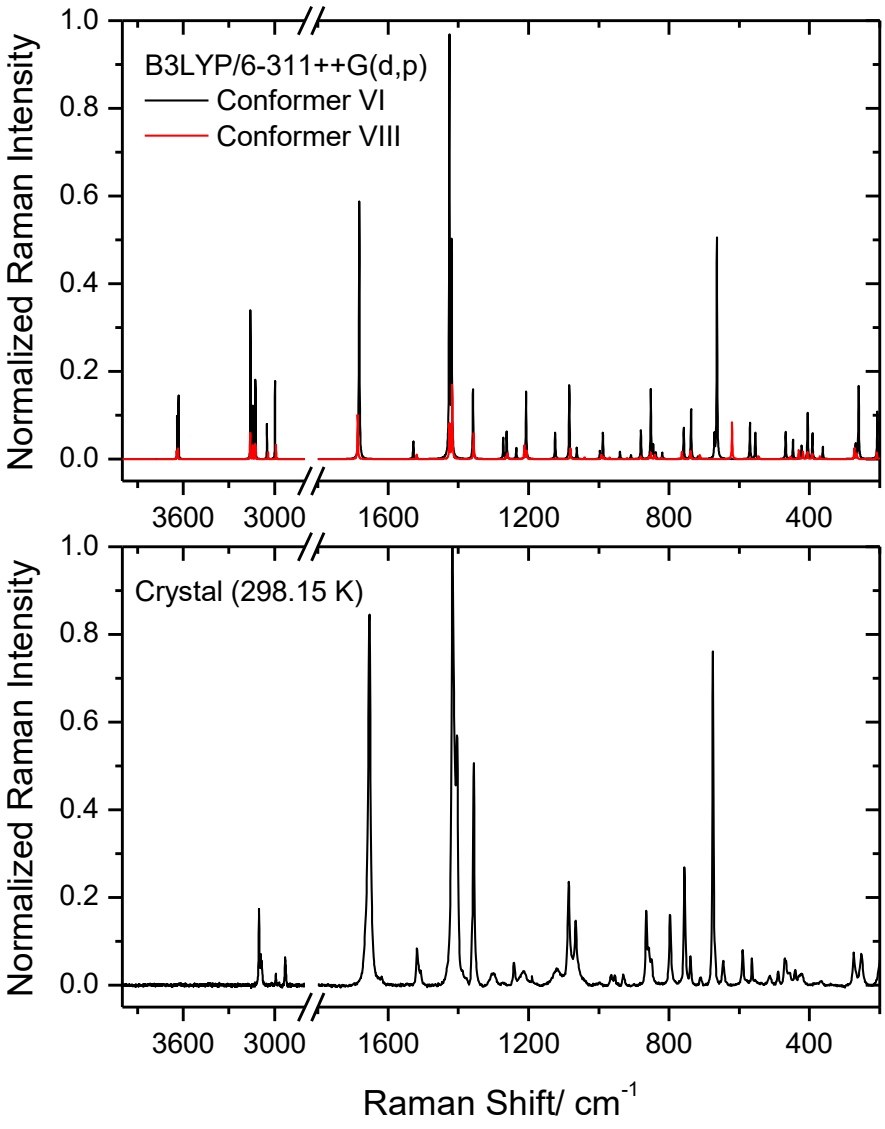


Figure 62 : Spectre Raman expérimental des cristaux d'OTEPA (en bas), et B3LYP / 6-311++ G (d, p) spectres calculés des conformères VI et VIII, avec des intensités graduées pour respecter le rapport de population observé dans le cristal (85 : 15) (en haut).

Les fréquences calculées ont été mises à l'échelle comme décrit dans la section I.1, et la simulation a été faite au moyen de fonctions lorentziennes centrées sur les fréquences calculées (mesurées), avec un FWHW =2 cm^{-1}; les intensités calculées ont été normalisées aux pics de la bande la plus intense.

Les données IR obtenues pour l'OTEPA cristallin dans une pastille de KBr confirment davantage les conclusions extraites à la fois du spectre Raman et de l'analyse structurelle par diffractions rayons X. Le spectre IR du cristal est représenté sur la **figure 63**, où il est comparé avec les spectres

calculés des conformères VI et VIII (avec des intensités mises à l'échelle en fonction de leur population attendue dans le cristal). Les attributions sont données dans le **tableau 29.**

Encore une fois, une bonne reproduction du spectre expérimental par les données théoriquement prédites a été obtenue, démontrant que les interactions intermoléculaires dans le cristal ne perturbent pas significativement le potentiel vibrationnel intramoléculaire.

En ce qui concerne le spectre Raman, également dans le cas du spectre IR, on pourrait identifier quelques bandes dues aux conformères individuels présents dans le cristal (VI et VIII), en particulier les paires de bandes observées à 1516/1507 cm^{-1}(νC=C mode antisymétrique de l'anneau thiophène), 1359/1355 cm^{-1} (déformation de l'anneau CH dans le plan), 1065/1042 cm^{-1} (élongation du thiophène C-C), 673/645 cm^{-1} (déformation au thiophène CSC), 590/580 cm^{-1} (C-C = O fléchissant) et 563/554 cm^{-1} (torsion de l'anneau thiophène), (Là encore, la composante de fréquence supérieure de chacune de ces paires de bandes est attribuable au conformère VI et la composante inférieure au conformère VIII; voir également le **tableau 29**).

Dans tous les cas, les intensités relatives de la bande au sein de chaque paire correspondent bien à celles attendues sur la base de la population des deux conformères présents dans le cristal.

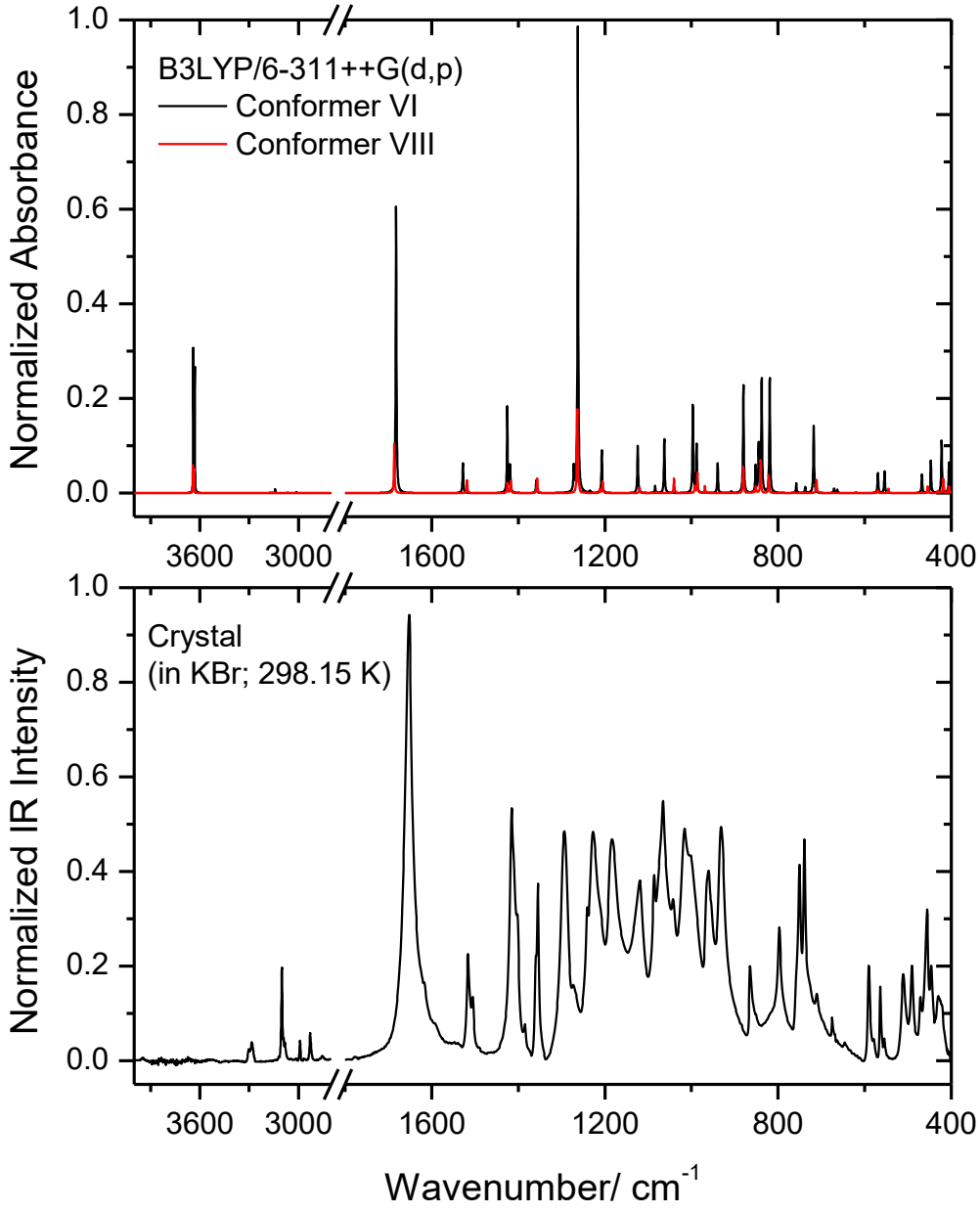


Figure 63: Le spectre IR expérimental des cristaux d'OTEPA (en bas) et spectre calculé B3LYP/6-311++G(d,p) des conformères VI et VIII, avec des intensités mises à un échelle respectant de leur population observé au rapport du cristal (85:15) (*en haut*).

Les fréquences calculées ont été mise à l'échelle décrit dans la Section I.1, et la simulation a été faite au moyen de fonctions lorentziennes centrées sur les fréquences calculées (mesurées), avec un FWHW = 2cm^{-1}; les intensités calculées ont été normalisées aux pics de la bande la plus intense.

Tableau 29 : Affectation des spectres IR et Raman de l'OTEPA cristallin pur (température ambiante).[a]

Observées		Calculées						Description Approximative
Infrarouge	Raman	ConformèreVI			ConformèreVIII			
Freq.	Freq.	Freq.	I^{IR}	a^R	Freq.	I^{IR}	a^R	
3303	n.obs.	**3640.0**	146.0	80.2	**3642.7**	148.1	88.5	νOH
3292	n.obs.	**3631.0**	126.9	118.9	**3634.7**	128.7	118.1	νOH
3102	3102	**3174.4**	0.3	201.1	**3176.2**	0.3	194.6	νCH (r; ortho)
3092	3092	**3159.8**	0.3	70.1	**3159.5**	1.2	100.7	νCH-CH s
3083	3084	**3141.4**	4.2	103.1	**3142.0**	2.6	109.8	νCH-CH as
2990	2991	**3065.3**	0.4	44.5	**3058.1**	0.6	44.5	νCH_2 as
2925	2930	**3012.4**	1.1	92.8	**3005.5**	0.9	97.4	νCH_2 s
1652	1653	**1682.1**	291.7	114.1	**1686.5**	252.3	111.5	νC=O
1516	1517	**1527.9**	30.3	6.8				νC=C as
1507	1507				**1518.4**	68.6	9.6	νC=C as
1415	1417	**1425.3**	89.7	149.9	**1425.2**	52.2	69.7	νC=C s
1402	1404	**1418.8**	28.2	74.8	**1417.5**	60.9	144.1	δCH_2
1359	1356	**1358.2**	13.6	23.3				δCH (r)
1355					**1356.2**	80.6	49.9	δCH (r)
1293	1301	**1271.9**	24.8	6.3	**1264.0**	430.4	3.8	$w CH_2$ /νC–(=O)–C as
1293	1297	**1262.4**	481.6	8.2	**1259.7**	37.8	9.3	νP=O
1239	1241	**1234.8**	2.3	3.3	**1211.9**	18.7	21.9	δCH (r)
1227/1182	1213	**1207.1**	43.6	18.7	**1205.4**	59.6	13.4	νC–(=O)–C as/ $w CH_2$
1119	1120	**1124.2**	49.8	6.9	**1119.9**	27.9	1.0	$tw CH_2$

1085	1090	**1083.9**	7.2	17.9	**1080.7**	4.8	15.3	δCH (r)
1065	1066	**1062.6**	55.9	2.7				νC-C (r)
1042	1045				**1040.4**	75.6	2.2	νC-C (r)
1015/1001	965	**996.8**	92.1	1.7	**992.4**	36.8	5.4	δCOH
961/954	955	**988.4**	50.0	5.7	**986.5**	105.7	2.2	δCOH
929	931	**939.7**	31.6	1.5	**968.9**	37.3	2.1	νC–(=O)–C s/ νC-S
n.obs.	n.obs.	**908.5**	1.8	0.8	**920.0**	0.8	1.0	γCH-CH as
864	900	**880.1**	111.0	5.3	**880.4**	136.3	2.8	γCH_2
861	865	**851.9**	28.0	12.4	**857.1**	6.9	2.4	νC-S
861	858	**844.9**	49.3	2.3	**851.4**	33.4	6.4	γCH (r; ortho)
851	848	**837.7**	120.5	1.1	**840.4**	172.1	4.5	νC-P/ νP-O
795	797	**819.2**	121.7	1.1	**821.4**	93.2	1.2	νP-O
751	756	**758.1**	10.1	4.7	**763.7**	4.1	6.5	γC=O
738	739	**737.2**	6.3	7.5	**738.8**	1.3	7.2	νC-S as
738	n.obs	**717.7**	72.4	0.4	**712.6**	15.7	2.6	γCH-CH s
709	710	**670.8**	4.7	3.0	**711.4**	61.7	1.5	νC–P
673	675	**663.6**	3.6	28.3				δCSC
645	646				**620.6**	5.6	24.4	δCSC
590	591	**569.6**	20.5	3.7				δCC=O
580	591				**570.0**	13.1	0.6	δCC=O
563	565	**554.2**	23.1	2.8				τ (r)
554	554				**545.1**	22.8	1.6	τ (r)
509	513	**468.0**	18.8	2.2	**454.6**	33.5	1.1	τ (r)
491	489	**447.1**	33.4	1.5	**430.9**	10.6	3.7	δ (r)

470/458/446	471/456	**422.4**	53.3	0.9	**418.5**	72.1	2.8	δOPO
428	428	**405.3**	32.3	3.1	**405.7**	34.0	2.6	δOPO
n.i.	422	**391.6**	49.0	1.6	**392.1**	42.8	1.9	δOPO
n.i.	366	**362.2**	9.1	0.7	**370.6**	1.0	1.0	δCCC
n.i.	274				**272.4**	51.0	2.3	τOH
n.i.	265	**268.5**	19.6	0.5				τOH
n.i.	252	**260.2**	56.8	2.5	**265.3**	19.0	1.1	γOPO
n.i.	197	**206.7**	17.5	1.1	**208.7**	31.0	0.9	τOH
n.i.	184	**171.9**	36.4	1.5	**176.7**	50.7	2.3	γC=C(-C)-S
n.i.	177/174	**162.5**	24.4	3.2	**161.8**	7.2	2.1	δCCP
n.i.	156	**156.3**	6.4	0.4	**145.4**	9.3	0.5	τCH_2–C(=O)
n.i.	97	**121.4**	7.5	0.2	**126.0**	8.0	0.4	τC–C(S)
n.i.	62	**56.8**	4.7	2.3	**47.8**	2.9	1.6	τC–P

[a] Fréquences (Freq. en cm^{-1}); intensités calculées d'infrarouge (I^{IR} in km mol^{-1}); activitées calculées de Raman (a^R; $Å^4$ a.m.u.$^{-1}$). [b] ajusté par 0.98 au dessous 3200 cm^{-1} et par 0.95 au dessus de cette fréquence. [c] ν, élongation; δ, déformation; γ, balancement; τ, torsion, w, balancement; tw, torsion; s, symmetrique; as, anti-symmetrique; r, anneau.

La région d'élongation OH du spectre IR du cristal montre un doublet à 3303 et 3292 cm^{-1}, est attribuable aux vibrations νOH des deux groupes OH de la molécule. Comme indiqué précédemment (section II.2 dans le 1er chapitre), dans le cristal, les groupes OH sont impliqués dans les interactions de liaison H intermoléculaire avec les atomes d'oxygène des molécules voisines (voir la **figure 59** et également le **tableau 27** en section II.2 du 1er chapitre).

Si l'on utilise comme référence pour une fréquence d'élongation du groupe OH libre, la valeur observée pour la molécule isolée d'OTEPA dans la matrice d'argon (3640 cm^{-1}, voir **Section II.2**), l'enthalpie moyenne de liaison H intermoléculaire peut être estimée à partir du décalage de fréquence se produisant lors de la cristallisation, en utilisant la relation empirique bien connue de Iogansen et Rozenberg **[174-176]:**

$$(\Delta H)^2 = 1.92[\Delta\nu_{\nu OH} - 40] \qquad (1)$$

Où ΔH est l'enthalpie de la liaison H (en $kJ.mol^{-1}$) et $\Delta\nu_{\nu OH}$ est le décalage de fréquence (cm^{-1}) de la bande νOH en allant de la molécule isolée libre au cristal. L'enthalpie de liaison H estimée par cette méthode est de 24 $kJ.mol^{-1}$, qui est dans la gamme des valeurs attendues pour une liaison hydrogène OH···O **[177]**

III.Conclusion

Dans cette partie, la synthèse d'un nouvel acide phosphonique, l'acide phosphonique (2-oxo-2-(thiophén-2-yl) éthyl) (OTEPA), a été rapportée, et les structures moléculaires et cristallines du composé ont été étudiées en utilisant plusieurs méthodes expérimentales spectroscopiques et du calcul théoriques.

L'espace conformationnel d'OTEPA a été étudié et les conformères pertinents expérimentalement caractérisés structurellement et spectroscopiquement. Les conformères d'énergie les plus faibles d'OTEPA (conformères I-IV) portent une liaison H intramoléculaire caractéristique, qui est établi entre l'un des groupes OH du fragment acide phosphonique et l'atome d'oxygène carbonyle.

Très intéressant de noter, les deux conformères OTEPA de plus basse énergie (I et II) montrent aussi un contact de stabilisation O···S, similaire au contact de type N···S précédemment trouvé dans d'autres systèmes moléculaires **[157,158,173]**.

Dans la phase cristalline, les molécules OTEPA prennent des conformations plus élevées en énergie que le conformère le plus stable pour la molécule isolée de plus de 13kJ.mol^{-1}. En effet, le cristal présente un trouble conformationnel, avec deux orientations possibles du substituant thiophène par rapport au groupe acide phosphonique, avec 85% et 15% de probabilité, qui sont similaires à ceux des conformères VI et VIII d'OTEPA, respectivement. C'est alors un cas très intéressant de sélection lors de la cristallisation de conformères de haute énergie, dont l'instabilité intrinsèque doit être surmontée par des interactions intermoléculaires et l'emballage.

Les spectres infrarouges des molécules monomères du composé isolé dans une matrice d'argon solide à basse température et du cristal du composé pur ont également été étudiés et assignés, avec le spectre Raman du monocristal de composé OTEPA. Les spectres ont été entièrement assignés et l'information dans la région spectrale d'étirement OH des spectres IR a été utilisée pour estimer l'enthalpie moyenne de la liaison H des liaisons intermoléculaires OH···O dans le cristal.

Conclusion

Dans notre travail, nous nous sommes intéressés à la synthèse et la caractérisation de nouveaux pyrophosphates de fer à base de zinc et/ou cuivre, et organo-phosphate, accompagné d'une étude sur leurs propriétés. Tout d'abord, une analyse bibliographique a été faite, à propos les recherches précédentes au secteur des phosphates organiques et inorganiques. Alors, Nous avons montré que chacun de ces composés présente des particularités intéressantes du point de vue physico-chimiques, qui peuvent jouer un rôle important dans le domaine industriel.

Les diphosphates $ZnFe_2(P_2O_7)_2$, $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Fe_2(P_2O_7)_2$ et $Zn_5Fe_2(P_2O_7)_4$ ont été synthétisé par voie solide, aussi caractérisés par plusieurs méthodes spectroscopiques (DRX, IR, Raman, EDX, Mössbauer). Ils ont montré des propriétés magnétiques qui peuvent être développées pour faire d'autres études. D'autre part, des investigations ont été fait sur les propriétés catalytique des pyrophosphates similaires. De ce fait, il est prévu de considérer ces composés préparés comme des bons candidats pour de nouveaux catalyseurs.

Dans la 2ème partie pratique, la synthèse d'un nouvel acide phosphonique, l'acide phosphonique (2-oxo-2- (thiophén-2-yl) éthyle) (OTEPA), a été rapportée, et les structures moléculaires et cristallines du composé ont été étudiées en utilisant plusieurs méthodes expérimentales spectroscopiques et du calcul théorique. L'espace conformationnel d'OTEPA a été étudié et les conformères pertinents expérimentalement caractérisés structurellement et spectroscopiquement. (spectroscopies infrarouge et Raman; cristallographie par rayons X monocristallins), complétée par des calculs (pour la molécule isolée) entrepris à des niveaux d'approximation à la fois mécanique et moléculaire en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité **(**DFT) avec la méthode (B3LYP) / 6-311 ++ G (d, p). Nous avons trouvé que dans les conformères d'énergie inférieure d'OTEPA, une liaison H intramoléculaire existe entre l'un des groupes OH du fragment d'acide phosphonique et l'atome d'oxygène du carbonyle. Les spectres infrarouges des molécules monomères du composé isolé dans une matrice d'argon solide à basse température et du cristal du composé pur ont également été étudiés et assignés, ainsi que le spectre Raman du composé cristallin. Ce nouvel acide phosphorique peut être une base d'autres investigations des complexes avec d'autres métaux

Références :

[1] Corbridge, Derek EC. "The structural chemistry of phosphates." Bulletin de Minéralogie 94.3 (1971): 271-299.

[2] Crystal chemistry of condensed phosphares ; A. Durif ; Plenum Press ; 1995.

[3] Durif, André. "The development of cyclophosphate crystal chemistry." Solid state sciences 7.6 (2005): 760-766.

[4] Jackson, Lauren E., et al. "Synthesis and structure of a calcium polyphosphate with a unique criss-cross arrangement of helical phosphate chains." Chemistry of materials 17.18 (2005): 4642-4646.

[5] Beucher, Muriel. "Donnees cristallographiques sur un ultraphosphate de calcium CaP4O11." Materials Research Bulletin 4.1 (1969): 15-18.

[6] Reinauer, Felix. Untersuchungen im Dreistoffsystem, Titan-Phosphor-Sauerstoff: mit einem Seitenblick auf Titan-(III)-Silicophosphate. Diss. Verlag nicht ermittelbar, 1998.

[7] Gruppentheoretische Behandlung kristallchemischer und kristallographischer Probleme Synthese und Kristallstrukturen polynärer Phosphate und Silicophosphate des Titans.. Thèse de doctorat. Universitäts-und Landesbibliothek Bonn. 2008

[8] Kaiser, Uwe. Darstellung und Kristallisation von wasserfreien Germanium-und Vanadiumphosphaten: röntgenographische und präparative Untersuchungen. Diss. 1996.

[9] Dross, Thomas. Neue Vanadiumphosphate und das Redox-Verhalten von Phosphaten des Vanadiums und Urans: Phasengleichgewichte, Sauerstoffkoexistenzdrücke und kristallographische Untersuchungen. Diss. Verlag nicht ermittelbar, 2004.

[10] R. Glaum. „Neue Untersuchungen an wasserfreien Phosphaten der Übergangsmetalle“, Habilitationsschrift, Universität Gießen, 1999.

[11] C. Gleitzer. „Anhydrous Iron Phosphates and Oxophosphates“, Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 1991, 28, 77.

[12] D. Özalp. „Darstellung und chemischer Transport von Phosphiden und Phosphaten des Kupfers“, Dissertation, Universität Gießen, 1993.

[13] R. Glaum, R. Gruehn. „Synthese, Kristallstruktur und magnetisches Verhalten von V2PO5“, Z. Kristallogr. 1989, 186, 91.

[14] E. Benser, R. Glaum, T. Droß, H. Hibst. „V(III)V(IV)3O3(PO4)3: A novel vanadium phosphate for selective oxidation of light hydrocarbons“, Chem. Mat. 2007, 19, 4341.

[15] J. W. Johnson, D. C. Johnston, H. E. jr. King, T. R. Halbert, J. F. Brody, D. P. Goshorn. „Structure and magnetic properties of V2(VO)(P2O7)2. A mixed-valence vanadium(III,III,IV)-pyrophosphate“, Inorg. Chem. 1988, 27, 1646.

[16] S.-C. Yin, H. Grondey, P. Strobel, M. Anne, L. F. Nazar. „Electrochemical property: structure relationships in monoclinic Li3-yV2(PO4)3“, J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 10402.

[17] R. Glaum. „Thermal relations of water-free phosphate. VIII. Preparation and crystal structure of chromium phosphate Cr7(PO4)6. The first mixed chromium(II) and chromium(III) phosphate“, Z. Kristallogr. 1993, 205, 69.

[18] R. Glaum. „Darstellung und Kristallstruktur von Cr6(P2O7)4. Ein gemischtvalentes Pyrophosphat mit zwei- und dreiwertigem Chrom“, Z. Anorg. Allg. Chem. 1992, 616, 46.

[19] M. Ijjaali, B. Malaman, C. Gleitzer, J. K. Warner, J. A. Hriljac, A. K. Cheetham. „Stability, structure refinement, and magnetic properties of beta-Fe2(PO4)O“, J. Solid State Chem. 1990, 86, 195.

[20] G. Venturini, A. Courtois, J. Steinmetz, R. Gerardin, C. Gleitzer. „Preparation et etude d'un oxyphosphate de fer a valence mixte Fe9(PO4)O8“, J. Solid State Chem. 1984, 53, 1.

[21] Yu. A. Gorbunov, B. A. Maksimov, Yu. K. Kabalov, A. N. Ivashchenko, O. K. Mel'nikov, N.V. Belov. „The crystal structure of Fe3Fe4(PO4)6“, Doklady Akad. Nauk SSSR. 1980, 254, 873.

[22] M. Ijjaali, G. Venturini, R. Gerardin, B. Malaman, C. Gleitzer. „Synthesis, structure and physical properties of a mixed-valence iron diphosphate Fe3(P2O7)2: first example of trigonal prismatic Fe2+ with O2- ligands“, Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 1991, 28, 983.

[23] B. Malaman, M. Ijjaali, R. Gerardin, G. Venturini, C. Gleitzer. „Fe7(P2O7)4. a mixedvalence iron diphosphate, the missing link between Fe2P2O7 and Fe3(P2O7)2“, Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 1992, 29, 1269.

[24] K. M. S. Etheredge, S.-J. Hwu. „Synthesis, structure, and magnetic properties of a new mixed-valence copper(I/II) phosphate, Cu2PO4“, Inorg. Chem. 1995, 34, 5013.

[25] Ijjaali M., PhD Thesis, University of sidi Mohamed ben abdellah-Fes, Morocco, 1994

[26] Boutfessi, Aicha, Ali Boukhari, and Elizabeth M. Holt. "Strontium diiron (III) pyrophosphate." Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications 51.3 (1995): 346-348.

[27] aicha boutfessi, ali boukhari , elizabeth,m.holt, Acta Cryst. (1996). C52, 1594-1597

[28] Wang, Shumin, and Shiou-Jyh Hwu. "A new barium titanium (III) pyrophosphate: BaTi2 (P2O7) 2." Journal of Solid State Chemistry 90.1 (1991): 31-41.

[29] Benhamada, L., Grandin, A., Borel, M., Leclaire, A. & Raveau, B. "Structure of barium vanadium (III) diphosphate." Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications 47.11 (1991): 2437-2438.

[30] Boutfessi, A., A. Boukhari, and E. M. Holt. "Copper (II) diiron (III) pyrophosphate." Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications 52.7 (1996): 1597-1599.

[31] A. Oulmekki, M. Ijjaali, E. H. El Khadraoui, B. Malaman and N. Tijani, Phys. Chem. News., (2001) : 4.

[32] Boudin S., Grandin A., Labbe Ph., Grebille D., Nguyen N., Ducourelle A., Raveau B., J. Solid State Chem., (1996). 121,291-300

[33] A.Oulmekki, Thèse d’état, Université Mohamed Premier (2002).

[34] McCormick, R. L., and G. O. Alptekin. "Comparison of alumina-, silica-, titania-, and zirconia-supported FePO4 catalysts for selective methane oxidation." Catalysis today 55.3 (2000): 269-280.

[35] Otsuka, Kiyoshi, and Ye Wang. "Direct conversion of methane into oxygenates." Applied Catalysis A: General 222.1-2 (2001): 145-161.

[36] Y. Wang, X. Wang, Z. Su, Q. Guo, Q. Tang, Q. Zhang, H. Wan, Catal. Today, "SBA-15-supported iron phosphate catalyst for partial oxidation of methane to formaldehyde." Catalysis today 93 (2004): 155-161.

[37] R.L. McCormick, G.O. Alptekin, A.M. Herring, T.R. Ohno, S.F. Dec, "Methane partial oxidation over vanadyl pyrophosphate and the effect of Fe and Cr promoters on selectivity." Journal of Catalysis 172.1 (1997): 160-169

[38] M.Yu. Sinev, S. Setiadi, K. Otsuka in "New Development in Selective Oxidation II" Stud. In Surf. Sci. and Catal., V. Cortés Corberán and S. Vic Bellón (Ed) Elsevier Amsterdam, 82 (1994) 357.

[39] Magdaléna Štolcová, Christian Litterscheid , Milan Hronec , Robert Glaum, Natural gas conversion VIII : proceedings of the 8th Natural Gas Conversion Symposium, Natal, Brazil, May 27-31, 2007, 37-42

[40] Guanhua Feng,"The synthesis and characterization of phosphonic acids for the surface modification study on indium tin oxide", Une thèse présentée à la faculté académique à Georgia Institute of Technology (August 2012) 10-11.

[41] Peter J. Hotchkiss,"The design, synthesis, and use of phosphonic acids for the surface modification of metal oxides" ,Une thèse présentée à la faculté académique à Georgia Institute of Technology (December 2008) 29.

[42] Queffélec, C.; Petit, M.; Janvier, P.; Knight, D. A.; Bujoli, B. Chem. Rev. 2012, 112, 3777–3807. doi:10.1021/cr2004212

[43] Rueff, Jean-Michel, Gary B. Hix, and Paul-Alain Jaffrès. "Rigid Phosphonic Acids as Building Blocks for Crystalline Hybrid Materials." Tailored Organic-Inorganic Materials; John Wiley & Sons, Inc: Hoboken, NJ, USA (2015): 341-393.

[44] Kudzin, Z. H.; Kudzin, M. H.; Drabowicz, J.; Stevens, C. V. Curr. Org. Chem. 2011, 15, 2015–2071.doi:10.2174/138527211795703612

[45] SCHULL, Terence L.; KNIGHT, D. Andrew. Organometallic phosphonic acids: Synthesis and coordination chemistry. Coordination chemistry reviews, 2005, 249.11-12: 1269-1282.

[46] Braid JL, Koldemir U, Sellinger A, Collins RT, Furtak TE, Olson DC ACS Appl Mater Interfaces. 2014 Nov 12; 6(21):19229-34.

[47] Delain-Bioton L, Lohier JF, Villemin D, Sopková-de Oliveira Santos J, Hix G, Jaffrès PA, Acta Crystallogr C. 2008 Feb; 64(Pt 2) 47-9.

[48] Hix G B, Caignaert V, Rueff J-M, Le Pluart L, Warren J E, Jaffrès P-A. A supramolecular ladderlike structure formed by the auto-assembly of benzene-1, 3, 5-triphosphonic acid. Crystal growth & design, 2007, 7.2: 208-211.

[49] YAMADA, Teppei; KITAGAWA, Hiroshi. Syntheses of metal–organic frameworks with protected phosphonate ligands. CrystEngComm, 2012, 14.12: 4148-4152.

[50] Perez, O., Bloyet, C., Rueff, J. M., Barrier, N., Caignaert, V., Jaffrès, P. A., & Raveau, B.Topochemical Route from Supramolecular to Hybrid Materials: Tetraphenylmethane-Based Tectons and Lanthanum Phosphonate Derivative. Crystal Growth & Design, 2016, 16.12: 6781-6789.

[51] Ikenberry M, Peña L, Wei D, Wang H, Bossmann S H, Wilke T, Wang D, Komreddy V R, Rillema D P, Hohn K L. Acid monolayer functionalized iron oxide nanoparticles as catalysts for carbohydrate hydrolysis. Green Chemistry, 2014, 16.2: 836-843.

[52] JAFFRÈS, Paul-Alain; VILLEMIN, Didier; CAIGNAERT, Vincent. A direct access to layered zirconium-phosphonate materials from dialkylphosphonates. Chemical Communications, 1999, 19: 1997-1998.

[53] Griffiths D V, Hughes J M, Brown J W, Caesar J C, Swetnam S P, Cumming S A, Kelly J ; The synthesis of 1-amino-2-hydroxy-and 2-amino-1-hydroxy-substituted ethylene-1, 1-bisphosphonic acids and their N-methylated derivatives. Tetrahedron, 1997, 53.52: 17815-17822.

[54] FISCHER, Theresa; DUONG, Qui-Nhi; GARCÍA MANCHEÑO, Olga. Triazole-Based Anion-Binding Catalysis for the Enantioselective Dearomatization of N-Heteroarenes with Phosphorus Nucleophiles. Chemistry–A European Journal, 2017, 23.25: 5983-5987.

[55] BHATTACHARYA, Alok K.; THYAGARAJAN, G. Michaelis-arbuzov rearrangement. Chemical reviews, 1981, 81.4: 415-430.

[56] Villemin D, Simeon F, Decreus H, Jaffres P-A. Rapid and efficient Arbuzov reaction under microwave irradiation. Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 1998, 133.1: 209-213.

[57] DHAWAN, Balram; REDMORE, Derek. o-Hydroxyaryl diphosphonic acids. The Journal of Organic Chemistry, 1984, 49.21: 4018-4021.

[58] JAFFRÈS, Paul-Alain; BAR, Nathalie; VILLEMIN, Didier. Phosphonation of 1, 1′-binaphthalene-2, 2′-diol (BINOL): synthesis of (R)-and (S)-2, 2′-dihydroxy-1, 1′-binaphthalene-6, 6′-diyldiphosphonic acid. Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1, 1998, 13: 2083-2090.

[59] Charlotte M Sevrain, Mathieu Berchel, Hélène Couthon, Paul-Alain Jaffrès, Beilstein . Phosphonic acid: preparation and applications. Beilstein journal of organic chemistry, 2017, 13.1: 2186-2213.

[60] Jansa, P., Baszczyňski, O., Procházková, E., Dračínský, M., Janeba, Z. (2012). Microwave-assisted hydrolysis of phosphonate diesters: an efficient protocol for the preparation of phosphonic acids. Green Chemistry, 14(8), 2282-2288.

[61] Biasone A, Tortorella P, Campestre C, Agamennone M, Preziuso S, Chiappini M, Nuti E, Carelli P, Rossello A, Mazza F, (2007). α-Biphenylsulfonylamino 2-methylpropyl phosphonates: Enantioselective synthesis and selective inhibition of MMPs. Bioorganic & medicinal chemistry, 15(2), 791-799.

[62] Plénat, F., Ibrahim, S., & Cristau, H. J. (1988). An Improved Access to Phosphonic Acids and Their Mono-and Diesters. Synthesis, 1988(11), 912-913.

[63] Song Y, Liu C-I, Lin F-Y, No J H, Hensler M, Liu Y-L, Jeng W-Y, Low J, Liu G Y, Nizet V, et al. (2009). Inhibition of staphyloxanthin virulence factor biosynthesis in Staphylococcus aureus: in vitro, in vivo, and crystallographic results. Journal of medicinal chemistry, 52(13), 3869-3880

[64] Page, P. C., McKenzie, M. J., & Gallagher, J. A. (2001). Novel Synthesis of Bis (phosphonic acid)− Steroid Conjugates. The Journal of organic chemistry, 66(11), 3704-3708.

[65] Saady, M., Lebeau, L., & Mioskowski, C. (1995). First Use of Benzyl Phosphites in the Michaelis-Arbuzov Reaction synthesis of mono-, Di-, and triphosphate analogs. Helvetica chimica acta, 78(3), 670-678.

[66] Bellamy, L. J., The Infrared Spectra of Complex Molecules. John Wiley & Sons: New York, 1975.

[67] Bellamy, L. J., Advances in Infrared Group Frequencies: the Infrared Spectra of Complex Molecules. Chapman and Hall: London, 1980; Vol. 2.

[68] Corbridge, D. E. C., Topics in Phosphorus Chemistry. Interscience Publishers: New York, 1969; Vol. 6.

[69] Thomas, L. C., The Identification of Functional Groups in Organophosphorus Compounds. Academic Press: New York, 1974.

[70] Thomas, L. C., Interpretation of the Infrared Spectra of Organophosphorus Compounds. Heyden Sons Ltd.: New York, 1974.

[71] Alberti, G.; Costantino, U.; Dionigi, C.; MurciaMascaros, S.; Vivani, R., Layered and pillared zirconium phosphate-phosphonates and their inclusion chemistry. Supramolecular Chemistry 1995, 6, (1-2), 29-40.

[72] Corriu, R. J. P.; Leclercq, D.; Mutin, P. H.; Sarlin, L.; Vioux, A., Nonhydrolytic sol-gel routes to layered metal(IV) and silicon phosphonates. Journal of Materials Chemistry 1998, 8, (8), 1827-1833.

[73] Rickard, D. A. (2000). Review of phosphorus acid and its salts as fertilizer materials. Journal of Plant Nutrition, 23(2), 161-180.

[74] Ikemura, K.; Tay, F. R.; Nishiyama, N.; Pashley, D. H.; Endo, T., Multi-purpose bonding performance of newly synthesized phosphonic acid monomers. Dental Materials Journal 2007, 26, (1), 105-115.

[75] Yeniad, B.; Albayrak, A. Z.; Olcum, N. C.; Avci, D., Synthesis and photopolymerizations of new phosphonated monomers for dental applications. Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry 2008, 46, (6), 2290-2299.

[76] Ostermayer, B.; Albrecht, O.; Vogt, W., Polymerizable lipid analogs of diacetylenic phosphonic acids - synthesis, spreading behavior and polymerization at the gas-water interface. Chemistry and Physics of Lipids 1986, 41, (3-4), 265-291.

[77] Mutin, P. H.; Guerrero, G.; Vioux, A., Hybrid materials from organophosphorus coupling molecules. Journal of Materials Chemistry 2005, 15, (35-36), 3761-3768.

[78] Guang, C.; Hong, H. G.; Mallouk, T. E., Layered metal phosphates and phosphonates - from crystals to monolayers. Accounts of Chemical Research 1992, 25, (9), 420-427.

[79] Bulusu, A.; Paniagua, S.A.; MacLeod, B.A.; Sigdel, A.K.; Berry, J.J.; Olson, D.C.; Marder, S.R.; Graham, S. Efficient modification of metal oxide surfaces with phosphonic acids by spray coating. Langmuir 2013, 29, 3935–3942.

[80] Queffélec, C.; Petit, M.; Janvier, P.; Knight, D.A.; Bujoli, B. Surface modification using phosphonic acids and esters. Chem. Rev. 2012, 112, 3777–3807

[81] Shida, A.; Sugimura, H.; Futsuhara, M.; Takai, O. Zirconium-phosphate films self-assembled on aluminum substrate toward corrosion protection. Surf. Coat. Technol. 2003, 169–170, 686–690.

[82] Liu, X.F. Filiform corrosion attack on pretreated aluminum alloy with tailored surface of epoxy coating. Corros. Sci. 2007, 49, 3494–3513.

[83] Jaehne, E.; Oberoi, S.; Adler, H.-J.P. Ultra thin layers as new concepts for corrosion inhibition and adhesion promotion. Prog. Org. Coat. 2008, 61, 211–223.

[84] He, L.; Zhao, Y.; Xing, L.; Liu, P.; Wang, Z.; Zhang, Y.; Liu, X. Preparation of phosphonic acid functionalized graphene oxide-modified aluminum powder with enhanced anticorrosive properties. Appl. Surf. Sci. 2017, 411, 235–239.

[85] Shepard, M.J.; Comer, J.R.; Young, T.L.; McNatt, J.S.; Espe, M.P.; Ramsier, R.D.; Robinson, T.R.; Nelson, L.Y. Organophosphate Adsorption on Metal Oxide Surfaces; VSP BV: Oud-Beijerland, The Netherlands, 2004; pp. 225–239.

[86] Ruohan Zhao, Patrick Rupper , Sabyasachi Gaan, Coatings 2017, 7, 133

[87] Laura M.Barge, Ivria J.Doloboff, Michael J.Russell, David Vander Velde, Lauren M.White, Galen D. Stucky, Marc M.Baum, John Zeytounian ,Richard Kidd, Isik Kanik,Geochimica et Cosmochimica Acta, Volume 128, 1 March 2014, Pages 1-12

[88] Driss Rair, Abdelhadi Rochdi, Abdelilah Majjane, Touria Jermoumi ,Abdelkrim Chahine, Mohamed EbnTouhamib,Journal of Non-Crystalline Solids, Volume 432, Part B, 15 January 2016, Pages 459-465

[89] N. El Khayati, J. Rodríguez-Carvajal, F. Bourée, T. Roisnel, R. Cherkaoui, A. Boutfessi and A. Boukhari, Solid State Sci., 4 (2002) 1273–1283.

[90] I. Maârouf, A. Oulmekki , J. Toyir , M. Nawdali, I. Zarguili , H. El Ghadraoui, JMES, 2017, 8 (8), pp. 2807-2815

[91] Hasna Jerbi,Mourad Hidouri, Mongi Ben Amara, JOURNAL OF RARE EARTHS, Vol. 28, No. 4, Aug. 2010, p. 481

[92] Vladimir Brandel, Nicolas Dacheux, Jérôme Rousselle, Michel Genet, C. R. Chimie 5 (2002) 599–606

[93] Christian SERRE, Gerard Férey, C. R. Acad. Sci. Paris, t. 2, Série II c, p. 85-91, 1999

[94] C. Ruiz-Aguilar, et al., Characterization of -tricalcium phosphate powders synthesized by sol–gel and mechanosynthesis,Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr. (2018), https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2018.04.004

[95] Xuehang Wu , Guiming Zhong , Yong Yang, Journal of Power Sources 327 (2016) 666e674

[96] Engel, R. L., J.; Cohen, I., Synthesis of Carbon-Phosphorus Bonds. 2nd ed. CRC Press: New York, 2004.

[97] Freedman, L. D.; Doak, G. O., The Preparation And Properties Of Phosphonic Acids. Chemical Reviews 1957, 57 (3), 479-523.

[98] Maier, L., Organic Phosphorus Compounds 68. The direct synthesis of tri(alkyland arylseleno)phosphites and of tris(p-anisyltelluro)phosphite .Helvetica Chimica Acta 1976, 59 (1), 252-256.

[99] Petrov, K. A.; Chizhov, V. M.; Pokatun, V. P.; Agafonov, S. V., Methods of Synthesis of Arylphosphonic and Arylphosphonothioic Acids and Their Derivatives. Russian Chemical Reviews 1986, 55 (11), 1042.

[100] Milburn, R. R., McRae, K., Chan, J., Tedrow, J., Larsen, R., & Faul, M. (2009). A practical preparation of aryl β-ketophosphonates. Tetrahedron Letters, 50(8), 870-872.

[101] J. Brandel, A. Lecointre, J. Kollek, S. Michel, V. Hubscher-Bruder, I. Déchamps-Olivier, C. Platas-Iglesias, L.J. Charbonnière, (2014). Tetraphosphonated thiophene ligand: mixing the soft and the hard. Dalton Transactions, 43(24), 9070-9080.

[102] C.E. McKenna, M.T. Higa, N.H. Cheung, M.-C. McKenna, Tetrahedron Lett., 2, 55 (1977).

[103] Schwertmann, U., & Cornell, R. M. (2008). Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization. John Wiley & Sons.

[104] A. Guinier, X. Dunod (Ed.), Theorie et Technique de la Radiocristallographie, third ed., 1964, p. 462.

[105] Vértes, A., Korecz, L., & Burger, K., Mössbauer spectroscopy. 1979: Elsevier Scientific Pub. Co.

[106] Long, G.J. & Grandjean, F., Mössbauer spectroscopy applied to magnetism and materials science. 1993: Plenum Press.

[107] Blundell, S., Magnetism in Condensed Matter (Oxford Master Series in Physics). 2001: Oxford University Press, USA.

[108] Buschow, K.J. & De Boer, F.R., Physics of magnetism and magnetic materials. Vol. 92. 2003: Springer.

[109] Cullity, B.D. & Graham, C.D., Introduction to magnetic materials. 2011: John Wiley & Sons.

[110] Marilyn E. Jacox, Chemical Society Reviews,. 2002, vol 31

[111] Severin, Kenneth P., 2004, Energy Dispersive Spectrometry of Common Rock Forming Minerals. Kluwer Academic Publishers, 225 p.--Highly recommended reference book of representative EDX spectra of the rock-forming minerals, as well as practical tips for spectral acquisition and interpretation.

[112] Goldstein, J. (2003) Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis. Kluwer Adacemic/Plenum Pulbishers, 689 p.

[113] Egerton, R. F. (2005) Physical principles of electron microscopy : an introduction to TEM, SEM, and AEM. Springer, 202.

[114] Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Phys Rev 136: B864. Kohn W, Sham LJ (1965) Phys Rev, 140, A1133.

[115] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. Phys. Rev., 140(4A):A1133–A1138, Nov 1965.

[116] Baran, E. J., Mercader, R. C., Massaferro, A., & Kremer, E. (2004). Vibrational and 57Fe-Mössbauer spectra of some mixed cation diphosphates of the type MIIFe2III (P2O7) 2. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 60(5), 1001-1005.

[117] J. Rodriguez-Carvajal, Fullprof 2000–2005. Laboratoire Leon Briouillon (CEACNRS).

[118] Cheary, R. W., & Coelho, A. (1992). A fundamental parameters approach to X-ray line-profile fitting. Journal of Applied Crystallography, 25(2), 109-121.

[119] R. A. Brant, Normos Mössbauer Fitting Program v.90, Wissel GmbH, Stanberg, Germany, 1994.

[120] Lamsaf, H., Oulmekki, A., Elghadraoui, E. H., Fausto, R., Wagner, F. E., & Costa, B. F. O. (2019). Magnetic Studies on New Mixed-Valence Phosphates Zn2+ Fe $ _ {2}^{3+} $(P2O7) 2 and Zn0. 52+ $ _ {0.5}^{2+} $ Cu0. 52+ $ _ {0.5}^{2+} $ Fe $ _ {2}^{3+} $(P2O7) 2. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 32(5), 1377-1382.

[121] A. Jain, G. Hautier, C. Moore, S.P. Ong, C.C. Fischer, T. Mueller, K.A. Persson, G. Ceder., A High-Throughput Infrastructure for Density Functional Theory Calculations, Computational Materials Science, vol. 50, 2011, pp. 2295-2310

[122] A. Jain, G. Hautier, C. Moore, S.P. Ong, C.C. Fischer, T. Mueller, K.A. Persson, G.Ceder., A High-Throughput Infrastructure for Density Functional Theory Calculations, Computational Materials Science, vol. 50, 2011, pp. 2295-2310.

[123] P. Villars, K. Cenzual and R. Gladyshevskii. Handbook of Inorganic Substances 2015, Walter de Gruyter GmbH & Co KG, Berlin, Germany, p. 569.

[124] R. D. Shannon, Acta Cryst., A32, (1976) 751.

[125] I. Maarouf, A. Oulmekki, , J. Toyir, M. Nawdali., M. Zarguili, H. Elghadraoui. Development of new ZrxTi1-xP2O7 materials as model compounds for the recycling of metallic waste from phosphate chemistry. J Mater Environ Sci, 2017, vol. 8, p. 2807-2815.

[126] V. C. Farmer, The infrared Spectra of Minerals, Minerals Soc. Publ., London, UK, 1974.

[127] I. Maarouf, A. Oulmekki, , J. Toyir,A. Harrach., M. Ijjaali. A Combined Crystal-Structural, IR, Raman and 31 P NMR Spectroscopy of a new iron phosphate FePb2 (P2O7)(PO4). 2017.

[128] Scholz, R., Frost, R. L., Xi, Y., Graça, L. M., Lagoeiro, L., & López, A. (2013). Vibrational spectroscopic characterization of the phosphate mineral phosphophyllite–Zn2Fe (PO4) 2· 4H2O, from Hagendorf Süd, Germany and in comparison with other zinc phosphates. Journal of Molecular Structure, 1039, 22-27.

[129] Menil, F. (1985). Systematic trends of the 57Fe Mössbauer isomer shifts in (FeOn) and (FeFn) polyhedra. Evidence of a new correlation between the isomer shift and the inductive effect of the competing bond TX (→ Fe)(where X is O or F and T any element with a formal positive charge). Journal of Physics and Chemistry of Solids, 46(7), 763-789.

[130] Lamsaf, H., Oulmekki, A., Elghadraoui, E. H., Fausto, R., & Costa, B. F. O. (2018). Synthesis and physicochemical characterizations of a new valence-mixed pyrophosphate: Cu0. 5Zn0. 5Fe2 (P2O7) 2. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 119, 122-125.

[131] J.Q. Xu, Q.Y. Pan, Y. Shun, Z.Z. Tian, Sens. Actuators, A B66 (2000) 277–279.

[132] F. Ruette, A. Sierralta, M. Sánchez, N. Luiggi, J. Comput. Meth. Sci. Eng. 17 (2017) 55–62

[133] Pillai, V. M., Thomas, B. R., Nayar, V. U., & Lii, K. H. (1999). Infrared and Raman spectra of Cs2VOP2O7 and single crystal Rb2 (VO) 3 (P2O7) 2. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 55(9), 1809-1817.

[134] V. Vincent, C. Breandon, G. Nihol and J.R. Gavarri, Eur. J. Solid State Inorg., 34 (1997) 571–587.

[135] N. Khay, A. Ennaciri and M. Harcharros, Vibrat. Spectrosc., 27 (2001) 119–126.

[136] H. Bih, I. Saadoune and M. Mansori, M. J. Cond. Mater., 7 (2006) 74-76

[137] Momma, K.; Izumi, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. J. Appl. Crystallogr. 2011, 44, 1272–1276.

[138] Shi, Q., Zhang, L., Schlesinger, M. E., Boerio-Goates, J., & Woodfield, B. F. (2013). Low temperature heat capacity study of FePO4 and Fe3 (P2O7) 2. The Journal of Chemical Thermodynamics, 62, 35-42.

[139] Lamsaf, H., Oulmekki, A., Elghadraoui, E. H., Fausto, R., Wagner, F. E., & Costa, B. F. O. (2019). Magnetic Studies on New Mixed-Valence Phosphates Zn2+ Fe $ _ {2}^{3+} $(P2O7) 2 and Zn0. 52+ $ _ {0.5}^{2+} $ Cu0. 52+ $ _ {0.5}^{2+} $ Fe $ _ {2}^{3+} $(P2O7) 2. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 32(5), 1377-1382.

[140] N. El Khayati, PhD Thesis, Université Mohammed V – Agdal, Rabat, Morocco, 2001.

[141] J. B. Goodenough, Magnetism and the chemical bond, Interscience Publishes (1963)

[142] M. R.De guire, T. R. S. Prasanna, G. Kallongi and O'Handley, J. Am. Ceram. Soc., 70, (1987) p.831

[143] A. El Kira, R. Gerardin, B. Malaman, C. Gleitzer, Eur. J. Solid State Inorg. Chem., 29 (1992) 1119

[144] H. Lamsaf, E.H. Elghadraoui, R. Fausto, A. Oulmekki and B.O.F. Costa, Synthesis, Structural Studies, and Magnetic Properties of a New Mixed-Valence Diphosphate: Zn 2+ 5 Fe 3+ 2 (P 2 O 7) 4. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, p. 1-6.

[145] Hafsae Lamsaf , El Houssine Elghadraoui , Abdallah. Oulmekki, Friedrich E. Wagner and Benilde F.O. Costa. 57-Fe Mössbauer and magnetic studies of a new diphosphate Zn5Fe2(P2O7)4. Hyperfine Interactions (2020)

[146] X'PertHighScore Plus, PANalytical., Almelo B.V, Netherlands, 2006.

[147] El Belghitti, A., Boukhari, A., & Holt, E. M. (1994). Cadmium iron (III) iron (II) diphosphate. Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications, 50(11), 1648-1650.

[148] Genkina E.A.,. Maksimov B.A, Zvereva O.V., Mininze Yu.M., Lyubutin I.S., Luchko S.V., Yakovlev V.V., Sov. Phys. Crystallogr., 37 627-632 (1992)

[149] Ungashe, S. B., Wilson, W. L., Katz, H. E., Scheller, G. R., & Putvinski, T. M. (1992). Synthesis, self-assembly, and photophysical dynamics of stacked layers of porphyrin and viologen phosphonates. Journal of the American Chemical Society, 114(22), 8717-8719.

[150] Ogawa, M., & Kuroda, K. (1995). Photofunctions of intercalation compounds. Chemical Reviews, 95(2), 399-438.

[151] Thompson, M. E. (1994). Use of layered metal phosphonates for the design and construction of molecular materials. Chemistry of MATERIALS, 6(8), 1168-1175.

[152] Cao, G., Hong, H. G., & Mallouk, T. E. (1992). Layered metal phosphates and phosphonates: from crystals to monolayers. Accounts of chemical research, 25(9), 420-427.

[153] Deemie, R. W., Fettinger, J. C., & Knight, D. A. (1997). Synthesis and characterization of an organometallic phosphonic acid: X-ray crystal structure of [η6-p-C6H4 (CH2PO3H2) 2] Cr (CO) 3. Journal of organometallic chemistry, 538(1-2), 257-259.

[154] Z. Li, J. Li, X. Luo, Appl. Surf. Sci., 282, 487 (2013).

[155] Atanasov, V., Oleynikov, A., Xia, J., Lyonnard, S., & Kerres, J. (2017). Phosphonic acid functionalized poly (pentafluorostyrene) as polyelectrolyte membrane for fuel cell application. Journal of Power Sources, 343, 364-372.

[156] He, L., Zhao, Y., Xing, L., Liu, P., Wang, Z., Zhang, Y., & Liu, X. (2017). Preparation of phosphonic acid functionalized graphene oxide-modified aluminum powder with enhanced anticorrosive properties. Applied Surface Science, 411, 235-239.

[157] Fausto, R., Teixeira-Dias, J. J. C., & Carey, P. R. (1991). Elucidation of the conformational properties of N-formylglycine dithio acid by ab initio SCF-MO calculations. Journal of the American Chemical Society, 113(7), 2471-2476.

[158] Varughese, K. I., Storer, A. C., & Carey, P. R. (1984). Directional preference for a catalytically important nitrogen... sulfur contact seen in acyl-thiolproteases. Journal of the American Chemical Society, 106(26), 8252-8257.

[159] Lamsaf, H., Soares, M. I. L., Pinto, S. M., Brás, E. M., Henriques, M. S., Paixão, J. A., Oulmekki, A., Elghadraoui, El H., Fausto, R. (2019). Molecular and crystal structures and spectroscopic properties of 2-oxo-2-(Thiophen-2-yl) ethyl phosphonic acid. Journal of Molecular Structure, 1178, 73-82.

[160] Milburn, R. R., McRae, K., Chan, J., Tedrow, J., Larsen, R., & Faul, M. (2009). A practical preparation of aryl β-ketophosphonates. Tetrahedron Letters, 50(8), 870-872.

[161] Brandel, J. Lecointre, A. Kollek, J. Michel, S. Hubscher-Bruder, V. Déchamps-Olivier, I. Platas-Iglesias, C. Charbonnière, L.J. (2014). Tetraphosphonated thiophene ligand: mixing the soft and the hard. Dalton Transactions, 43(24), 9070-9080.

[162] C.E. McKenna, M.T. Higa, N.H. Cheung, M.-C. McKenna, Tetrahedron Lett., 2, 55 (1977).

[163] Bruker, APEX2, SAINT and SADABS, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA. (2014).

[164] G. Sheldrick, ActaCrystallogr. A,71, 3 (2015).

[165] G. Sheldrick, ActaCrystallogr.C,71, 3 (2015).

[166] Sander, T., Freyss, J., von Korff, M., & Rufener, C. (2015). DataWarrior: an open-source program for chemistry aware data visualization and analysis. Journal of chemical information and modeling, 55(2), 460-473.

[167] Halgren, T. A. (1996). Merck molecular force field. III. Molecular geometries and vibrational frequencies for MMFF94. Journal of computational chemistry, 17(5-6), 553-586.

[168] Becke, A. D. (1988). Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. Physical review A, 38(6), 3098.

[169] C.T. Lee, W.T. Yang, R.G. Parr, Phys. Rev. B, 37, 785 (1988).

[170] McLean, A. D., & Chandler, G. S. (1980). Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms, Z= 11–18. The Journal of Chemical Physics, 72(10), 5639-5648.

[171] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, et al., Gaussian, Inc., Wallingford CT (2009).

[172] G.A. Andrienko, Chemcraft (version 1.8), http://www.chemcraftprog.com/

[173] Cabral, L. I., Brás, E. M., Henriques, M. S., Marques, C., Frija, L. M., Barreira, L., Paixão , J.A. Fausto, R. Cristiano, M. L. S. (2018). Synthesis, Structure, and Cytotoxicity of a New Sulphanyl-Bridged Thiadiazolyl-Saccharinate Conjugate: The Relevance of S··· N Interaction. Chemistry–A European Journal, 24(13), 3251-3262.

[174] Iogansen, A. V. (1999). Direct proportionality of the hydrogen bonding energy and the intensification of the stretching ν (XH) vibration in infrared spectra. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 55(7-8), 1585-1612.

[175] Rozenberg, M., Shoham, G., Reva, I., & Fausto, R. (2003). Low-temperature Fourier transform infrared spectra and hydrogen bonding in polycrystalline L-alanine. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 59(14), 3253-3266.

[176] Rozenberg, M., Shoham, G., Reva, I., & Fausto, R. (2004). Low temperature FTIR spectroscopy and hydrogen bonding in cytosine polycrystals. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 60(1-2), 463-470.

[177] T. Steiner, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 41, 49 (2002).

Annexes

Annexe 1- Article présentant les résultats dU chapitre 1- I

Materials Chemistry and Physics 216 (2018) 22–27

Contents lists available at ScienceDirect

Materials Chemistry and Physics

journal homepage: www.elsevier.com/locate/matchemphys

Synthesis and physicochemical characterization of a new mixed-valence Iron^{III}-Zinc^{II} diphosphate: $Zn^{2+}Fe_2^{3+}(P_2O_7)_2$

Hafsae Lamsaf[a,b], Rui Fausto[b], Benilde F.O. Costa[c,*], Jamil Toyir[d], El H. Elghadraoui[a], Mustapha Ijjaali[a], Abdallah Oulmekki[a]

[a] Chemistry Laboratory of Condensed Matter (LCMC), Faculty of Science and Technology Fez, University Sidi Mohammed Ben Abdellah, BP. 2202 Morocco
[b] Laboratory of Criospectroscopy and Biospectroscopy, Department of Chemistry, University of Coimbra, P-3004-535 Coimbra, Portugal
[c] CFisUC, Department of Physics, University of Coimbra, P-3004-512, Portugal
[d] Research Team on Processes for Energy and Environment, Laboratory of Condensed Matter Chemistry, Polydisciplinary Faculty of Taza, Sidi Mohamed Ben Abdellah University, B. P. 1223 Taza, Morocco

HIGHLIGHTS

- New mixed-cation iron (III)-zinc(II) diphosphate.
- Isostructure with $Fe^{2+}Fe_2^{3+}(P_2O_7)_2$.
- New phosphate has Néel temperature about 5.5 K.
- Mössbauer data confirms the presence of the Fe^{3+} in octahedral sites.
- Paramagnetic behavior at room temperature of new diphosphate.

ARTICLE INFO

Keywords:
Diphosphate synthesis
X-ray diffraction (XRD)
Infrared and Raman spectroscopies
Mössbauer spectroscopy
Vibrating Sample Magnetometer (VSM)

ABSTRACT

A new mixed-valence iron^{III}-zinc^{II} diphosphate, $Zn^{2+}Fe_2^{3+}(P_2O_7)_2$, has been prepared by a dry way and characterized structurally by several techniques. Analysis of the powder diffraction pattern of the synthesized diphosphate showed that it is isostructural with the iron^{III}-iron^{II} diphosphate, $Fe^{2+}Fe_2^{3+}(P_2O_7)_2$, crystallizing in an orthorhombic symmetry in the Pnma space group. Other physical properties were characterized using Mössbauer spectroscopy and Vibrating Sample Magnetometer measurements, which showed that this new phosphate with Fe^{3+} ions in VI coordination has a paramagnetic behavior at room temperature. Infrared and Raman spectroscopies were also used in this study to help characterizing structurally the new synthesized material.

Annexe 2- les structure cristalline proposées après des calcul DFT

Ranking	ID	Space Group	Probability	Chemical Formula
1	917627	P-1	0.0046	$Zn_3Fe_4(PO_4)_6$
2	917628	Pnma	0.0046	$ZnFePO_5$
3	917629	P2_1/c	0.0030	$ZnFe_2(P_2O_7)_2$
4	917630	C222_1	0.0027	$Zn_5Fe_2(P_2O_7)_4$
5	917631	Pnma	0.0027	$ZnFe_2(P_2O_7)_2$
6	917634	P2_1/c	0.0012	$ZnFePO_5$

7	917635	P2_1/c	0.0012	$ZnFePO_5$
8	917637	R3c	0.0011	$Zn_9Fe(PO_4)_7$
9	917643	P2_1/m	0.0011	$ZnFe_3P_3O_{13}$
10	917644	P-1	0.0008	$ZnFe_2(P_2O_7)_2$
11	917645	Pnma	0.0008	$ZnFe_2P_2O_9$
12	917648	C2/c	0.0004	$ZnFe_2(P_2O_7)_2$
13	917650	Pna2_1	0.0004	$ZnFePO_5$
14	917653	P2_1/c	0.0004	$Zn_3Fe_2(PO_4)_4$
15	917656	C2/c	0.0003	$Zn_5Fe_2(P_2O_7)_4$
16	917662	P2_1/c	0.0003	$ZnFePO_5$
17	917663	C2/c	0.0003	$ZnFe_2P_2O_9$
18	917665	C2/c	0.0002	$ZnFe_2(P_2O_7)_2$
19	917667	P2_1/c	0.0002	$Zn_2FeP_3O_{11}$
20	917668	Pnma	0.0002	Zn_2FePO_6
21	917670	C2	0.0002	$ZnFe_6P_2O_{15}$
22	917673	Pca2_1	0.0002	$Zn_3Fe_3(PO_4)_5$
23	917676	Cm	0.0002	Zn_3FePO_7
24	917679	P-6	0.0002	Zn_3FePO_7
25	917681	P2_1/c	0.0002	$ZnFePO_5$
26	917682	Pnma	0.0002	Zn_2FePO_6
27	917684	P2_1/c	0.0001	$Zn_3Fe_2(PO_4)_4$

Annexe 3- Distance réticulaire, Intensités et hkl de composé $Zn^{2+}Fe^{3+}{}_2(P_2O_7)_2$ obtenue après un affinement par méthode de Rietveld

d [Å]	Int.	h	k	l
7.8118	219.4	0	1	1
7.8118	109.3	0	1	1
6.6900	5.9	1	0	1
6.6900	2.8	1	0	1
6.1268	130.2	0	2	0
6.1268	64.8	0	2	0
5.8719	225.4	1	1	1
5.8719	112.1	1	1	1
5.0697	1.7	0	0	2
5.0697	0.8	0	0	2
4.5183	3.1	1	2	1
4.5183	1.7	1	2	1
4.4515	141.8	2	0	0
4.4515	70.5	2	0	0
4.4055	389.6	1	0	2
4.4055	193.9	1	0	2
4.1840	534.0	2	1	0
4.1840	265.6	2	1	0
4.1457	1000.0	1	1	2
4.1457	497.5	1	1	2
4.0760	6.5	2	0	1
4.0760	3.1	2	0	1
3.9059	31.1	0	2	2
3.9059	15.6	0	2	2
3.8676	127.1	2	1	1
3.8676	63.1	2	1	1
3.7887	15.9	0	3	1
3.7887	7.9	0	3	1
3.6013	102.5	2	2	0
3.6013	51.0	2	2	0
3.5768	141.6	1	2	2
3.5768	70.5	1	2	2
3.4861	45.3	1	3	1
3.4861	22.7	1	3	1
3.3936	0.3	2	2	1
3.3936	0.3	2	2	1
3.2581	98.0	0	1	3
3.2581	48.7	0	1	3

3.2269	1.1	2	1	2
3.2269	0.6	2	1	2
3.1598	15.0	1	0	3
3.1598	7.4	1	0	3
3.0634	25.5	0	4	0
3.0597	32.0	1	1	3
3.0634	12.7	0	4	0
3.0597	15.9	1	1	3
3.0096	94.6	2	3	0
3.0096	47.0	2	3	0
2.9952	280.6	1	3	2
2.9952	139.6	1	3	2
2.9359	34.3	2	2	2
2.9359	17.0	2	2	2
2.8852	19.8	2	3	1
2.8852	9.9	2	3	1
2.8482	2.5	3	0	1
2.8482	1.4	3	0	1
2.7853	0.3	1	4	1
2.7742	74.7	3	1	1
2.7742	37.1	3	1	1
2.6918	21.2	2	0	3
2.6918	10.5	2	0	3
2.6291	24.3	2	1	3
2.6291	12.2	2	1	3
2.6219	2.8	0	4	2
2.6219	1.4	0	4	2
2.6039	5.7	0	3	3
2.6039	2.8	0	3	3
2.5879	29.2	2	3	2
2.5828	3.4	3	2	1
2.5879	14.4	2	3	2
2.5828	1.7	3	2	1
2.5611	394.7	3	0	2
2.5611	196.2	3	0	2
2.5348	172.4	0	0	4
2.5348	85.8	0	0	4
2.5236	271.2	2	4	0
2.5236	134.8	2	4	0
2.5151	498.9	1	4	2
2.5151	248.0	1	4	2
2.5070	4.8	3	1	2
2.5070	2.3	3	1	2

2.4992	3.1	1	3	3
2.4992	1.7	1	3	3
2.4645	1.7	2	2	3
2.4645	0.8	2	2	3
2.4489	0.6	2	4	1
2.4489	0.3	2	4	1
2.4379	2.8	1	0	4
2.4379	1.4	1	0	4
2.3821	1.7	0	5	1
2.3821	0.8	0	5	1
2.3630	12.7	3	2	2
2.3630	6.5	3	2	2
2.3423	13.0	0	2	4
2.3423	6.5	0	2	4
2.3363	3.7	3	3	1
2.3363	2.0	3	3	1
2.3012	1.1	1	5	1
2.3012	0.6	1	5	1
2.2652	7.4	1	2	4
2.2652	3.7	1	2	4
2.2592	0.3	2	4	2
2.2592	0.3	2	4	2
2.2476	1.1	2	3	3
2.2476	0.6	2	3	3
2.2300	3.4	3	0	3
2.2258	2.5	4	0	0
2.2300	1.7	3	0	3
2.2258	1.1	4	0	0
2.2027	3.4	2	0	4
2.1994	6.5	1	4	3
2.2027	1.7	2	0	4
2.1940	0.3	3	1	3
2.1994	3.1	1	4	3
2.1899	0.8	4	1	0
2.1940	0.3	3	1	3
2.1899	0.6	4	1	0
2.1740	1.1	4	0	1
2.1699	1.1	3	3	2
2.1740	0.6	4	0	1
2.1680	2.8	2	1	4
2.1699	0.6	3	3	2
2.1680	1.4	2	1	4
2.1469	8.5	2	5	0

2.1416	35.4	1	5	2
2.1469	4.2	2	5	0
2.1406	0.6	4	1	1
2.1416	17.6	1	5	2
2.1406	0.3	4	1	1
2.1003	37.4	2	5	1
2.0955	2.3	3	2	3
2.1003	18.7	2	5	1
2.0934	3.7	1	3	4
2.0920	5.9	4	2	0
2.0955	1.1	3	2	3
2.0934	2.0	1	3	4
2.0920	3.1	4	2	0
2.0859	2.3	3	4	1
2.0859	1.1	3	4	1
2.0728	15.0	2	2	4
2.0728	7.4	2	2	4
2.0488	4.2	4	2	1
2.0488	2.0	4	2	1
2.0423	3.1	0	6	0
2.0380	3.7	4	0	2
2.0423	1.7	0	6	0
2.0380	1.7	4	0	2
2.0221	0.8	2	4	3
2.0221	0.3	2	4	3
2.0104	1.4	4	1	2
2.0104	0.8	4	1	2
2.0006	0.3	0	1	5
1.9840	9.6	0	5	3
1.9840	4.8	0	5	3
1.9772	5.7	1	0	5
1.9772	2.8	1	0	5
1.9649	54.4	3	4	2
1.9649	26.9	3	4	2
1.9573	7.1	3	3	3
1.9544	3.7	4	3	0
1.9533	1.1	1	6	1
1.9529	13.3	0	4	4
1.9573	3.7	3	3	3
1.9520	2.0	1	1	5
1.9544	2.0	4	3	0
1.9533	0.6	1	6	1
1.9529	6.8	0	4	4

1.9520	1.1	1	1	5
1.9388	5.7	2	3	4
1.9365	46.1	1	5	3
1.9388	2.8	2	3	4
1.9338	0.3	4	2	2
1.9365	22.9	1	5	3
1.9338	0.3	4	2	2
1.9274	2.0	3	0	4
1.9274	0.8	3	0	4
1.9191	7.6	4	3	1
1.9191	3.7	4	3	1
1.9076	0.6	1	4	4
1.9040	8.2	3	1	4
1.9076	0.3	1	4	4
1.9040	4.0	3	1	4
1.8943	1.7	0	6	2
1.8943	0.8	0	6	2
1.8817	3.4	1	2	5
1.8817	1.7	1	2	5
1.8577	33.7	3	5	1
1.8562	8.8	2	6	0
1.8577	16.7	3	5	1
1.8529	11.6	1	6	2
1.8562	4.2	2	6	0
1.8529	5.7	1	6	2
1.8454	8.2	2	0	5
1.8454	4.2	2	0	5
1.8386	3.4	3	2	4
1.8379	2.8	4	1	3
1.8386	1.7	3	2	4
1.8379	1.4	4	1	3
1.8248	10.5	2	1	5
1.8236	1.7	4	3	2
1.8248	5.4	2	1	5
1.8236	0.8	4	3	2
1.8163	3.1	0	3	5
1.8122	43.9	2	5	3
1.8163	1.4	0	3	5
1.8122	21.8	2	5	3
1.8029	2.3	3	4	3
1.8007	152.0	4	4	0
1.8029	1.1	3	4	3
1.8007	75.6	4	4	0

1.7884	314.3	2	4	4
1.7884	156.3	2	4	4
1.7797	19.5	1	3	5
1.7797	9.6	1	3	5
1.7729	1.4	4	4	1
1.7707	0.0	3	5	2
1.7729	0.8	4	4	1
1.7538	9.6	5	0	1
1.7538	4.8	5	0	1
1.7431	0.6	3	3	4
1.7431	1.1	2	6	2
1.7431	0.3	3	3	4
1.7431	0.6	2	6	2
1.7361	11.9	5	1	1
1.7361	5.9	5	1	1
1.7284	1.7	1	5	4
1.7284	0.8	1	5	4
1.7250	0.0	0	7	1
1.7152	28.6	1	6	3
1.7152	14.2	1	6	3
1.6968	2.3	4	4	2
1.6968	1.1	4	4	2
1.6919	6.5	4	3	3
1.6919	3.1	4	3	3
1.6861	5.7	5	2	1
1.6899	0.0	0	0	6
1.6861	2.8	5	2	1
1.6817	0.0	2	3	5
1.6800	35.1	5	0	2
1.6800	17.3	5	0	2
1.6743	0.8	3	0	5
1.6725	39.4	4	0	4
1.6743	0.6	3	0	5
1.6725	19.5	4	0	4
1.6644	35.4	5	1	2
1.6612	6.5	1	4	5
1.6644	17.6	5	1	2
1.6602	39.4	1	0	6
1.6597	10.8	3	6	1
1.6589	14.7	3	1	5
1.6571	21.5	4	1	4
1.6612	3.1	1	4	5
1.6602	19.5	1	0	6

1.6597	5.4	3	6	1
1.6589	7.4	3	1	5
1.6571	10.8	4	1	4
1.6494	6.5	3	5	3
1.6477	6.2	4	5	0
1.6494	3.4	3	5	3
1.6452	17.0	1	1	6
1.6477	3.1	4	5	0
1.6452	8.5	1	1	6
1.6383	11.0	2	5	4
1.6383	5.4	2	5	4
1.6314	2.8	3	4	4
1.6291	12.7	2	7	0
1.6291	0.6	0	2	6
1.6314	1.4	3	4	4
1.6270	5.7	2	6	3
1.6268	30.0	1	7	2
1.6263	12.7	4	5	1
1.6291	6.2	2	7	0
1.6291	0.3	0	2	6
1.6270	2.8	2	6	3
1.6268	15.0	1	7	2
1.6263	6.2	4	5	1
1.6202	16.7	5	2	2
1.6202	8.2	5	2	2
1.6151	0.8	3	2	5
1.6135	7.9	4	2	4
1.6115	1.1	5	3	1
1.6151	0.3	3	2	5
1.6135	4.0	4	2	4
1.6085	6.5	2	7	1
1.6115	0.6	5	3	1
1.6085	3.1	2	7	1
1.6024	10.5	1	2	6
1.6024	5.1	1	2	6
1.5968	13.9	3	6	2
1.5968	7.1	3	6	2
1.5903	9.6	0	6	4
1.5892	0.3	4	4	3
1.5903	4.8	0	6	4
1.5892	0.3	4	4	3
1.5807	2.3	2	4	5
1.5799	1.7	2	0	6

1.5807	1.1	2	4	5
1.5799	0.8	2	0	6
1.5670	3.4	4	5	2
1.5669	2.3	2	1	6
1.5670	1.7	4	5	2
1.5669	1.1	2	1	6
1.5625	10.2	5	1	3
1.5625	5.1	5	1	3
1.5544	0.3	0	7	3
1.5537	21.2	5	3	2
1.5510	2.8	2	7	2
1.5544	0.0	0	7	3
1.5537	10.5	5	3	2
1.5492	0.3	3	3	5
1.5478	20.4	4	3	4
1.5510	1.4	2	7	2
1.5492	0.3	3	3	5
1.5478	10.2	4	3	4
1.5388	21.5	1	5	5
1.5380	23.8	1	3	6
1.5388	10.8	1	5	5
1.5380	11.9	1	3	6
1.5317	54.9	0	8	0
1.5312	5.7	1	7	3
1.5298	3.1	2	2	6
1.5317	27.2	0	8	0
1.5312	2.8	1	7	3
1.5298	1.4	2	2	6
1.5257	1.1	5	2	3
1.5220	0.6	5	4	1
1.5257	0.6	5	2	3
1.5220	0.3	5	4	1
1.5150	0.8	3	5	4
1.5150	0.6	3	5	4
1.5061	2.8	3	6	3
1.5048	7.1	4	6	0
1.5061	1.4	3	6	3
1.5048	3.4	4	6	0
1.4990	2.0	4	0	5
1.4976	11.9	2	6	4
1.4990	0.8	4	0	5
1.4976	5.9	2	6	4
1.4931	0.3	1	8	1

1.4914	0.3	3	7	1
1.4885	0.3	4	6	1
1.4879	4.0	4	1	5
1.4879	2.0	4	1	5
1.4838	31.4	6	0	0
1.4810	7.9	4	5	3
1.4838	15.6	6	0	0
1.4810	4.0	4	5	3
1.4742	10.5	2	5	5
1.4730	80.1	5	4	2
1.4742	5.1	2	5	5
1.4698	0.3	5	3	3
1.4730	39.9	5	4	2
1.4692	5.4	3	4	5
1.4685	41.1	3	0	6
1.4682	3.4	6	0	1
1.4680	84.7	4	4	4
1.4675	1.4	2	7	3
1.4662	0.3	0	8	2
1.4698	0.0	5	3	3
1.4692	2.5	3	4	5
1.4685	20.4	3	0	6
1.4682	1.7	6	0	1
1.4680	42.2	4	4	4
1.4675	0.6	2	7	3
1.4662	0.3	0	8	2
1.4597	79.6	1	4	6
1.4581	1.4	3	1	6
1.4578	4.8	6	1	1
1.4571	5.4	5	0	4
1.4597	39.6	1	4	6
1.4581	0.8	3	1	6
1.4578	2.5	6	1	1
1.4571	2.5	5	0	4
1.4561	0.0	4	2	5
1.4484	5.7	2	8	0
1.4469	0.3	5	1	4
1.4468	25.2	1	8	2
1.4452	1.4	3	7	2
1.4484	2.8	2	8	0
1.4469	0.3	5	1	4
1.4468	12.5	1	8	2
1.4426	0.0	4	6	2

1.4422	3.1	6	2	0
1.4452	0.6	3	7	2
1.4426	0.0	4	6	2
1.4422	1.4	6	2	0
1.4385	7.1	0	1	7
1.4385	3.4	0	1	7
1.4338	0.0	2	8	1
1.4338	0.0	2	8	1
1.4297	0.6	1	0	7
1.4280	4.0	3	2	6
1.4278	0.3	6	2	1
1.4262	12.5	5	5	1
1.4297	0.3	1	0	7
1.4280	2.0	3	2	6
1.4262	6.2	5	5	1
1.4219	0.3	1	7	4
1.4241	0.0	6	0	2
1.4205	4.5	1	6	5
1.4200	4.2	1	1	7
1.4219	0.0	1	7	4
1.4175	0.8	5	2	4
1.4205	2.3	1	6	5
1.4200	2.0	1	1	7
1.4146	1.4	6	1	2
1.4175	0.3	5	2	4
1.4146	0.8	6	1	2
1.4072	0.3	4	3	5
1.4041	0.6	2	4	6
1.4072	0.3	4	3	5
1.4017	1.4	3	6	4
1.4010	0.3	5	4	3
1.4041	0.3	2	4	6
1.4017	0.6	3	6	4
1.4010	0.0	5	4	3
1.3947	0.6	6	3	0
1.3926	0.8	2	8	2
1.3923	0.3	1	2	7
1.3947	0.3	6	3	0
1.3926	0.3	2	8	2
1.3923	0.0	1	2	7
1.3871	0.0	6	2	2
1.3857	9.1	5	5	2
1.3871	0.0	6	2	2

1.3825	4.8	3	5	5
1.3857	4.5	5	5	2
1.3819	0.3	3	3	6
1.3817	4.2	6	3	1
1.3815	13.3	4	5	4
1.3825	2.3	3	5	5
1.3819	0.3	3	3	6
1.3783	0.3	1	8	3
1.3817	2.3	6	3	1
1.3815	6.8	4	5	4
1.3774	0.6	2	0	7
1.3770	4.0	3	7	3
1.3760	0.3	4	7	0
1.3783	0.0	1	8	3
1.3747	0.8	4	6	3
1.3745	19.0	1	5	6
1.3774	0.3	2	0	7
1.3770	2.0	3	7	3
1.3760	0.0	4	7	0
1.3723	0.6	5	3	4
1.3747	0.3	4	6	3
1.3745	9.3	1	5	6
1.3705	0.0	2	7	4
1.3692	4.5	2	6	5
1.3723	0.3	5	3	4
1.3688	0.8	2	1	7
1.3705	0.0	2	7	4
1.3692	2.3	2	6	5
1.3688	0.3	2	1	7
1.3652	1.7	0	3	7
1.3635	0.6	4	7	1
1.3652	0.8	0	3	7
1.3635	0.3	4	7	1
1.3504	6.8	6	1	3
1.3494	0.3	1	3	7
1.3494	10.8	0	9	1
1.3490	0.0	3	8	1
1.3504	3.4	6	1	3
1.3465	0.6	4	4	5
1.3494	4.8	0	9	1
1.3459	0.3	4	0	6
1.3447	0.3	6	3	2
1.3465	0.3	4	4	5

Annexe 4- Article présentant les résultats du chapitre 1- III

Journal of Physics and Chemistry of Solids 119 (2018) 122–125

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Physics and Chemistry of Solids

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jpcs

Synthesis and physicochemical characterizations of a new valence-mixed pyrophosphate: $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2(P_2O_7)_2$

H. Lamsaf[a,b], A. Oulmekki[a], E.H. Elghadraoui[a], R. Fausto[b], B.F.O. Costa[c,*]

[a] Chemistry Laboratory of Condensed Matter (LCMC), Faculty of Science and Technology Fez, University of Sidi Mohammed Ben Abdellah, BP. 2202, Morocco
[b] CQC, Department of Chemistry, University of Coimbra, P-3004-535 Coimbra, Portugal
[c] CFisUC, Department of Physics, University of Coimbra, P-3004-516 Coimbra, Portugal

ARTICLE INFO

Keywords:
Mixed iron(III)-Zinc(II)-Copper(II) pyrophosphate
X-ray diffraction (XRD)
Infrared, Raman and Mössbauer spectroscopies
Vibrating sample magnetometry (VSM)

ABSTRACT

A new valence-mixed iron(III)-zinc(II)-copper(II) pyrophosphate, $Cu^{2+}_{0.5}$ $Zn^{2+}_{0.5}$ Fe^{3+}_2 $(P_2O_7{}^{4-})_2$, has been synthesized by a dry-way method and structurally characterized by several techniques. The powder diffraction pattern of the new material shows that the pyrophosphate is isostructural with the iron(III)-iron(II) pyrophosphate $Fe^{2+}Fe^{3+}_2$ $(P_2O_7{}^{4-})_2$, crystallizing in an orthorhombic arrangement in the *Pnma* space group. $Cu^{2+}Fe^{3+}_2$ $(P_2O_7{}^{4-})_2$ was formed as a secondary phase, as determined both by X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy. Mössbauer spectroscopy and magnetometry measurements showed that $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2(P_2O_7)_2$ is paramagnetic at room temperature and the iron ions are in octahedral coordination. Néel temperature is about 3 K. Infrared and Raman spectroscopies were also used in this study to characterize the new pyrophosphate.

Annexe 5 : Distance réticulaire, Intensités et hkl de composé $Zn^{2+}_{0.5}Cu^{2+}_{0.5}Fe^{3+}_{2}(P_2O_7)_2$ obtenue après un affinement par méthode de Rietveld

d [Å]	Int.	h	k	l
7.8227	275.0	0	1	1
7.8227	125.0	0	1	1
6.1175	175.0	0	2	0
6.1175	100.0	0	2	0
5.8900	275.0	1	1	1
5.8900	125.0	1	1	1
4.4750	150.0	2	0	0
4.4750	75.0	2	0	0
4.4225	350.0	1	0	2
4.4225	175.0	1	0	2
4.2027	525.0	2	1	0
4.2027	250.0	2	1	0
4.1592	1000.0	1	1	2
4.1592	500.0	1	1	2
3.8843	175.0	2	1	1
3.8843	75.0	2	1	1
3.7855	25.0	0	3	1
3.6118	100.0	2	2	0
3.6118	50.0	2	2	0
3.5841	175.0	1	2	2
3.5841	75.0	1	2	2
3.4865	25.0	1	3	1
3.2681	75.0	0	1	3
3.2681	25.0	0	1	3
3.0699	50.0	1	1	3
3.0699	25.0	1	1	3
3.0143	75.0	2	3	0
3.0143	50.0	2	3	0
2.9981	225.0	1	3	2
2.9981	125.0	1	3	2
2.7875	50.0	3	1	1
2.7875	25.0	3	1	1
2.7029	25.0	2	0	3
2.6392	25.0	2	1	3
2.5734	400.0	3	0	2
2.5734	200.0	3	0	2
2.5435	175.0	0	0	4

2.5435	75.0	0	0	4
2.5252	275.0	2	4	0
2.5252	150.0	2	4	0
2.5157	425.0	1	4	2
2.5157	225.0	1	4	2
2.2016	25.0	1	4	3
2.1411	25.0	1	5	2
2.1411	25.0	1	5	2
2.1007	25.0	2	5	1
2.1007	25.0	2	5	1
2.0796	25.0	2	2	4
1.9844	25.0	0	5	3
1.9844	25.0	0	5	3
1.9692	50.0	3	4	2
1.9692	25.0	3	4	2
1.9439	25.0	2	3	4
1.9373	50.0	1	5	3
1.9373	25.0	1	5	3
1.8601	50.0	3	5	1
1.8601	25.0	3	5	1
1.8140	50.0	2	5	3
1.8140	25.0	2	5	3
1.8059	125.0	4	4	0
1.8059	75.0	4	4	0
1.7920	300.0	2	4	4
1.7920	150.0	2	4	4
1.7449	25.0	5	1	1
1.6885	25.0	5	0	2
1.6885	25.0	5	0	2
1.6800	50.0	4	0	4
1.6800	25.0	4	0	4
1.6727	50.0	5	1	2
1.6727	25.0	5	1	2
1.6660	50.0	1	0	6
1.6654	25.0	3	1	5
1.6644	25.0	4	1	4
1.6660	25.0	1	0	6
1.6644	25.0	4	1	4
1.6522	25.0	3	5	3
1.6508	25.0	1	1	6
1.6406	25.0	2	5	4
1.6299	25.0	4	5	1
1.6277	25.0	5	2	2

1.6299	25.0	4	5	1
1.6255	25.0	1	7	2
1.6200	25.0	4	2	4
1.6075	25.0	1	2	6
1.5982	25.0	3	6	2
1.5699	25.0	5	1	3
1.5601	25.0	5	3	2
1.5533	25.0	4	3	4
1.5423	25.0	1	3	6
1.5412	25.0	1	5	5
1.5294	50.0	0	8	0
1.5294	25.0	0	8	0
1.4917	25.0	6	0	0
1.4917	25.0	6	0	0
1.4782	100.0	5	4	2
1.4782	50.0	5	4	2
1.4742	50.0	3	0	6
1.4725	75.0	4	4	4
1.4742	25.0	3	0	6
1.4725	50.0	4	4	4
1.4631	75.0	1	4	6
1.4631	50.0	1	4	6
1.4454	25.0	1	8	2
1.4304	25.0	5	5	1
1.3850	25.0	4	5	4
1.3771	25.0	1	5	6
1.3475	25.0	0	9	1
1.3325	25.0	1	9	1
1.3147	100.0	3	8	2
1.3147	50.0	3	8	2
1.3107	50.0	0	8	4
1.3107	25.0	0	8	4
1.3007	25.0	2	9	0
1.2994	25.0	1	9	2
1.2867	100.0	6	0	4
1.2867	50.0	6	0	4
1.2717	50.0	0	0	8
1.1492	25.0	7	4	2
1.1492	25.0	7	4	2
1.1420	25.0	5	4	6
1.1420	25.0	5	4	6
1.1358	50.0	2	4	8
1.1358	25.0	2	4	8

1.0910	25.0	4	5	7
1.0678	25.0	6	8	0
1.0507	25.0	8	4	0
1.0398	50.0	4	4	8
1.0398	25.0	4	4	8

Annexe 5 : Article présentant les résultats du chapitre 2

Journal of Superconductivity and Novel Magnetism
https://doi.org/10.1007/s10948-018-4848-8

ORIGINAL PAPER

Magnetic Studies on New Mixed-Valence Phosphates $Zn^{2+}Fe_2^{3+}(P_2O_7)_2$ and $Zn_{0.5}^{2+}Cu_{0.5}^{2+}Fe_2^{3+}(P_2O_7)_2$

H. Lamsaf[1,2] · A. Oulmekki[1] · E. H. Elghadraoui[1] · R. Fausto[2] · F. E. Wagner[3] · B. F. O. Costa[4]

Received: 31 May 2018 / Accepted: 16 August 2018
© Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2018

Abstract

Structural studies of $Zn^{2+}Fe_2^{3+}(P_2O_7)_2$ and $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2(P_2O_7)_2$ were made using powder X-ray diffraction and refined by Rietveld method. Both phosphates crystallize in an orthorhombic structure with Pnma space group. Magnetometry measurements showed that below T_N = 5.6 (1), $Zn^{2+}Fe_2^{3+}(P_2O_7)_2$ becomes antiferromagnetic and the T_N = 14 K is attributed to $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2(P_2O_7)_2$. Mössbauer studies at room temperature and low temperature were performed in both samples.

Keywords Diphosphate · Mössbauer spectrometry · Magnetometry · Physical properties

Annexe 6 : Article présentant les résultats du chapitre 3

Journal of Superconductivity and Novel Magnetism (2020) 33:1007–1012
https://doi.org/10.1007/s10948-019-05263-w

ORIGINAL PAPER

Synthesis, Structural Studies, and Magnetic Properties of a New Mixed-Valence Diphosphate: $Zn^{2+}_5Fe^{3+}_2(P_2O_7)_4$

H. Lamsaf[1] · E. H. Elghadraoui[1] · R. Fausto[2] · A. Oulmekki[1] · B. F. O. Costa[3]

Received: 19 February 2019 / Accepted: 14 August 2019 / Published online: 13 September 2019
© Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2019

Abstract

A new mixed-valence diphosphate, $Zn^{2+}_5Fe^{3+}_2(P_2O_7)_4$, was synthesized from $Fe^{II}_5Fe^{III}_2(P_2O_7)_4$ via the "solid way" route, by substitution of Fe^{II} by Zn^{II}. The obtained X-ray data confirmed the crystallization of the compound in the $C222_1$ symmetry space group (orthorhombic). Magnetic measurements were performed showing that, at room temperature, the compound is paramagnetic and that the Néel temperature is 15.44(20) K. The compound was also investigated by infrared and Raman spectroscopies, in particular to characterize the $(P_2O_7)^{4-}$ and M–O vibrations.

Annexe 7 : Article 2 présentant les résultats du chapitre 3

Hyperfine Interactions (2020) 241:20
https://doi.org/10.1007/s10751-020-1692-6

57-Fe Mössbauer and magnetic studies of a new diphosphate $Zn_5Fe_2(P_2O_7)_4$

Hafsae Lamsaf[1] · El Houssine Elghadraoui[1] · Abdallah. Oulmekki[1] · Friedrich E. Wagner[2] · Benilde F. O. Costa[3]

Published online: 10 February 2020
© Springer Nature Switzerland AG 2020

Abstract

Fe^{2+} ions in $Fe_7(P_2O_7)_4$ were substituted by $Zn^{2+}$and the magnetic properties and Mössbauer spectra of the new material were studied. The obtained sample of $Zn_5Fe_2(P_2O_7)_4$ is isostructural with the parent $Fe_7(P_2O_7)_4$, which is orthorhombic with a $C222_1$ space group. Magnetometry shows that the Néel temperature is $T_N = 15.4(1)$ K, which is in accordance with Mössbauer measurements performed at RT and 4.2 K.

Annexe 8 : Article présentant les résultats de Partie 3

Journal of Molecular Structure 1178 (2019) 73–82

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Molecular Structure

journal homepage: http://www.elsevier.com/locate/molstruc

Molecular and crystal structures and spectroscopic properties of 2-oxo-2-(Thiophen-2-yl) ethyl phosphonic acid

Hafsae Lamsaf [a, b], Maria Isabel L. Soares [b], Sandra M.V. Pinto [b], Elisa M. Brás [b], Marta S.C. Henriques [c], José António Paixão [c], Abdallah Oulmekki [a], El H. Elghadraoui [a], Rui Fausto [b, *]

[a] Chemistry Laboratory of Condensed Matter (LCMC), Faculty of Science and Technology Fez, University Sidi Mohammed Ben Abdellah, BP 2202 Morocco
[b] CQC, Department of Chemistry, University of Coimbra, P-3004-535, Coimbra, Portugal
[c] CFisUC, Department of Physics, University of Coimbra, P-3004-516, Coimbra, Portugal

ARTICLE INFO

Article history:
Received 5 August 2018
Received in revised form
4 October 2018
Accepted 4 October 2018
Available online 5 October 2018

Keywords:
2-oxo-2-(thiophen-2-yl)ethyl) phosphonic acid
Molecular structure
Crystal structure
O···S contacts
Conformational analysis
Infrared and Raman spectroscopy

ABSTRACT

A new phosphonic acid, (2-oxo-2-(thiophen-2-yl)ethyl) phosphonic acid (OTEPA), was synthesized and its molecular and crystal structures investigated using several experimental techniques complemented by different types of calculations. The experimental techniques used include infrared and Raman spectroscopies and single crystal X-ray crystallography. Calculations were performed at both molecular mechanics and DFT(B3LYP)/6−311++G(d,p) levels of approximation, for the isolated molecule. The conformational space of OTEPA was investigated and the most stable conformers characterized both structurally and spectroscopically. It was found that in the lower energy conformers of OTEPA an intramolecular H-bond exists between one of the OH groups of the phosphonic acid fragment and the carbonyl oxygen atom. The two lowest energy conformers have the sulphur atom of the thiophene ring eclipsed with the carbonyl oxygen atom, allowing for the establishment of an O···S stabilizing contact, similar to the N···S type contact found previously in other molecular systems. Noteworthy, in the crystalline phase the OTEPA molecules do not assume one of the most stable conformations for the isolated molecule, but exist in a conformation similar to that of high-energy conformers, which have predicted energies relative to the conformational ground state higher than 13 kJ mol^{-1}. The infrared spectra of the monomeric molecules of the compound isolated in a low temperature solid argon matrix and of the crystal of the neat compound were also investigated and assigned, together with the Raman spectrum of the crystalline compound.

© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

Annexe9:

Tableau A9.1 - Coordonnées finales et déplacement isotrope équivalent de l'atome non hydrogène pour: OTEPA P 2_1 2_1 2_1 R = 0.03

Atome	x	y	z	U(eq) [(Å)^2]
*S1A	0.3656(2)	0.8961(2)	0.21561(4)	0.0495(3)
*S1B	0.011(4)	0.867(4)	0.1370(8)	0.045(3)
P1	0.48121(10)	0.53376(10)	0.04301(2)	0.0305(2)
O1	0.5826(3)	0.4935(4)	0.16378(7)	0.0552(7)
O2	0.7383(3)	0.4312(3)	0.04649(7)	0.0421(6)
O3	0.5100(3)	0.8053(3)	0.04906(6)	0.0396(5)
O4	0.3517(3)	0.4631(3)	-0.00329(6)	0.0399(5)
C1	0.3137(5)	0.4446(5)	0.09626(9)	0.0406(8)
C2	0.4000(4)	0.5617(5)	0.14359(9)	0.0356(7)
C3	0.2625(4)	0.7617(5)	0.16311(9)	0.0351(7)
C4	0.1367(6)	1.0913(6)	0.21497(13)	0.0578(11)
C5	-0.0157(6)	1.0615(6)	0.17725(13)	0.0607(10)
*C6A	0.054(2)	0.871(3)	0.1470(5)	0.052(3)
*C6B	0.288(4)	0.941(4)	0.2047(8)	0.034(6)

Tableau A9.2 - Positions d'atomes d'hydrogène et paramètres de déplacement isotrope d'OTEPA P 2_1 2_1 2_1 R = 0.03

Atom	x	y	z	U(iso) [(Å)^2]
H1A	0.14525	0.48392	0.09119	0.0490
H1B	0.32544	0.27310	0.09989	0.0490
H2	0.74669	0.30852	0.03008	0.0630
H3	0.62100	0.85201	0.03150	0.0590
H4	0.11781	1.20964	0.23878	0.0690
H5	-0.15115	1.15532	0.17173	0.0730
*H6A	-0.03094	0.82273	0.11898	0.0620
*H6B	0.42845	0.93745	0.22355	0.0410

Tableau A9.3 - Paramètres de déplacement isotrope d' OTEPA P 2_1 2_1 2_1 R = 0.03

Atom	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
S1A	0.0433(6)	0.0570(7)	0.0481(5)	-0.0130(5)	0.0002(5)	0.0032(5)
S1B	0.040(5)	0.048(4)	0.047(6)	-0.002(3)	-0.007(4)	0.002(4)
P1	0.0306(3)	0.0268(3)	0.0342(3)	-0.0053(2)	-0.0016(2)	-0.0003(2)
O1	0.0534(11)	0.0622(14)	0.0501(11)	0.0011(11)	-0.0081(9)	0.0223(10)
O2	0.0323(8)	0.0405(11)	0.0536(11)	-0.0154(9)	-0.0046(8)	0.0035(7)
O3	0.0444(9)	0.0278(8)	0.0467(10)	-0.0060(7)	0.0103(9)	-0.0035(8)
O4	0.0440(9)	0.0338(10)	0.0418(9)	-0.0076(8)	-0.0107(8)	0.0013(8)
C1	0.0405(13)	0.0350(14)	0.0463(14)	-0.0027(12)	0.0041(11)	-0.0081(12)
C2	0.0354(11)	0.0363(14)	0.0350(12)	0.0079(11)	0.0021(10)	0.0017(10)
C3	0.0330(11)	0.0370(13)	0.0354(12)	0.0045(11)	0.0034(10)	-0.0009(10)
C4	0.0532(17)	0.0473(18)	0.073(2)	-0.0120(16)	0.0234(17)	0.0009(14)
C5	0.0427(15)	0.0533(17)	0.086(2)	0.0150(17)	0.0180(16)	0.0167(16)
C6A	0.043(5)	0.066(4)	0.047(6)	0.002(3)	-0.001(3)	-0.002(3)

Tableau A9.4 - Distances de liaison (Å) d' OTEPA P 2_1 2_1 2_1 R = 0.03

S1A-C3	1.703(3)	C2-C3	1.456(4)
S1A-C4	1.678(4)	C3-C6B	1.51(2)
S1B-C3	1.67(2)	C3-C6A	1.380(13)
S1B-C5	1.55(2)	C4-C5	1.333(5)
P1-O2	1.5413(18)	C4-C6B	1.22(2)
P1-C1	1.782(3)	C5-C6A	1.400(16)
P1-O3	1.5417(18)	C1-H1A	0.9700
P1-O4	1.4940(17)	C1-H1B	0.9700
O1-C2	1.212(3)	C4-H4	0.9300
O2-H2	0.8200	C5-H5	0.9300
O3-H3	0.8200	C6A-H6A	0.9300
C1-C2	1.513(4)	C6B-H6B	0.9300

Tableau A9.5 - Angles (en °) d'OTEPA P 2_1 2_1 2_1 R = 0.03

C3-S1A-C4	91.53(15)	S1A-C4-C5	114.0(3)
C3-S1B-C5	92.0(11)	S1B-C5-C4	124.3(9)
O2-P1-O4	113.38(10)	C4-C5-C6A	111.4(6)
O2-P1-C1	109.19(12)	C3-C6A-C5	112.8(9)
O2-P1-O3	105.50(9)	C3-C6B-C4	124.3(17)
O3-P1-C1	104.28(11)	P1-C1-H1A	109.00
O4-P1-C1	110.34(11)	P1-C1-H1B	109.00
O3-P1-O4	113.63(10)	C2-C1-H1A	109.00
P1-O2-H2	109.00	C2-C1-H1B	109.00
P1-O3-H3	109.00	H1A-C1-H1B	108.00
P1-C1-C2	113.09(19)	S1A-C4-H4	123.00
C1-C2-C3	118.3(2)	C5-C4-H4	123.00
O1-C2-C3	121.3(2)	C6B-C4-H4	137.00
O1-C2-C1	120.4(2)	S1B-C5-H5	111.00
S1A-C3-C6A	110.3(6)	C4-C5-H5	124.00
S1A-C3-C2	117.78(18)	C6A-C5-H5	124.00
C2-C3-C6A	132.0(7)	C3-C6A-H6A	123.00
S1B-C3-C2	123.9(8)	C5-C6A-H6A	124.00
S1B-C3-C6B	98.9(11)	C3-C6B-H6B	118.00
C2-C3-C6B	137.0(9)	C4-C6B-H6B	118.00
C5-C4-C6B	100.2(11)		

Tableau A9.6- Angles de Torsion (°) d'OTEPA P 2_1 2_1 2_1 R=0.03

C4-S1A-C3-C2	179.7(2)
C4-S1A-C3-C6A	-0.4(7)
C3-S1A-C4-C5	0.2(3)
O2-P1-C1-C2	69.0(2)
O3-P1-C1-C2	-43.3(2)
O4-P1-C1-C2	-165.71(18)
P1-C1-C2-O1	-76.6(3)
P1-C1-C2-C3	101.5(2)
O1-C2-C3-S1A	-0.4(3)
O1-C2-C3-C6A	179.7(8)
C1-C2-C3-S1A	-178.52(19)
C1-C2-C3-C6A	1.6(9)
S1A-C3-C6A-C5	0.5(11)
C2-C3-C6A-C5	-179.6(4)
S1A-C4-C5-C6A	0.1(7)
C4-C5-C6A-C3	-0.4(12)

Tableau A9.7 - Distances de Contact (Å) d'OTEPA $P2_12_12_1$ R = 0.03

S1A.O1	2.918(2)	O4.O3_e	2.609(2)
S1A.C5	2.532(4)	O1.H5_i	2.4200
S1A.S1A_a	3.6804(16)	O1.H1B	2.5600
S1A.S1A_b	3.6804(16)	O2.H1A_h	2.5800
S1A.O1_b	3.310(2)	O2.H1B	2.8500
S1B.C4	2.55(2)	O2.H3	2.4800
S1B.O1_f	3.25(2)	O4.H3	2.8100
S1B.C1	3.11(2)	O4.H1A	2.8000
P1.O1	3.312(2)	O4.H2	2.5200
P1.C3	3.687(3)	O4.H2_d	1.7900
S1A.H4_c	3.1300	O4.H3_e	1.8200
S1B.H1B_g	3.0400	C1.S1B	3.11(2)
S1B.H1A	2.5900	C1.C5_l	3.569(4)
P1.H3_e	2.9100	C1.C6A	3.111(15)
P1.H2_d	3.0400	C2.O3	2.956(3)
O1.S1A	2.918(2)	C2.C4_l	3.580(4)
O1.P1	3.312(2)	C2.O2	3.304(3)
O1.S1B_h	3.25(2)	C3.P1	3.687(3)
O1.C5_i	3.314(4)	C3.O3	3.377(3)
O1.C6A_h	3.397(14)	C3.C5	2.316(4)
O1.C6B	3.19(2)	C4.C2_g	3.580(4)
O1.S1A_a	3.310(2)	C4.S1B	2.55(2)
O2.O4_j	2.580(2)	C4.C6A	2.258(15)
O2.C2	3.304(3)	C5.S1A	2.532(4)
O3.C2	2.956(3)	C5.C1_g	3.569(4)
O3.O4_k	2.609(2)	C5.O1_m	3.314(4)
O3.C3	3.377(3)	C5.C6B	1.96(2)
C6A.C4	2.258(15)	H1B.C6A_l	3.0000
C6A.O1_f	3.397(14)	H2.O4	2.5200
C6B.O1	3.19(2)	H2.C1	3.0900
C6B.C5	1.96(2)	H2.P1_j	3.0400
C1.H2	3.0900	H2.O4_j	1.7900
C1.H6A	2.9200	H3.O2	2.4800
C2.H6A	2.8800	H3.O4	2.8100
C2.H6B	3.0200	H3.P1_k	2.9100
C3.H1A	2.5700	H3.O4_k	1.8200
C4.H4_c	2.8500	H4.H5	2.3600
C5.H1B_g	3.0600	H4.H6B	2.3400
C5.H4_c	3.0600	H4.S1A_n	3.1300
C5.H6B	2.8500	H4.C4_n	2.8500
C6A.H1B_g	3.0000	H4.C5_n	3.0600
C6A.H1A	2.6900	H4.C6B_n	3.0100
C6B.H5	2.8600	H5.O1_m	2.4200
C6B.H6A	2.9900	H5.C6B	2.8600
C6B.H4_c	3.0100	H5.H4	2.3600

H1A.S1B	2.5900	H5.H6A	2.4400
H1A.O2_f	2.5800	H6A.C1	2.9200
H1A.O4	2.8000	H6A.C2	2.8800
H1A.C3	2.5700	H6A.H1A	2.2700
H1A.C6A	2.6900	H6A.H5	2.4400
H1A.H6A	2.2700	H6B.C2	3.0200
H1B.S1B_l	3.0400	H6B.C5	2.8500
H1B.O1	2.5600	H6B.C6A	2.9500
H1B.O2	2.8500	H6B.H4	2.3400
H1B.C5_l	3.0600		

Traduction du code de symétrie en Equiv.Pos

a =[4645.00] = [4_645] = 1-x,-1/2+y,1/2-z
b =[4655.00] = [4_655] = 1-x,1/2+y,1/2-z
c =[4545.00] = [4_545] = -x,-1/2+y,1/2-z
d =[3455.00] = [3_455] = -1/2+x,1/2-y,-z
e =[3465.00] = [3_465] = -1/2+x,3/2-y,-z
f =[1455.00] = [1_455] = -1+x,y,z
g =[1565.00] = [1_565] = x,1+y,z
h =[1655.00] = [1_655] = 1+x,y,z
i =[1645.00] = [1_645] = 1+x,-1+y,z
j =[3555.00] = [3_555] = 1/2+x,1/2-y,-z
k =[3565.00] = [3_565] = 1/2+x,3/2-y,-z
l =[1545.00] = [1_545] = x,-1+y,z
m =[1465.00] = [1_465] = -1+x,1+y,z
n =[4555.00] = [4_555] = -x,1/2+y,1/2-z

Annexe 10:

Tableau A10.1- Fréquences de vibrations calculées par B3LYP/6-311++G(d,p) (Freq.; cm^{-1}), Intensités IR (I^{IR}; km mol^{-1}) et Activitées de Raman (a^R; $Å^4$ a.m.u.$^{-1}$) des conformères OTEPA (I-V). [a]

Form I			Form II			Form III			Form IV			Form V		
Freq.	I^{IR}	a^R	Freq.	I^{IR}	a^R	Freq.	I^{IR}	a^R	Freq.	I^{IR}	a^R	Freq.	I^{IR}	a^R
28.1	0.2	2.2	**26.5**	0.8	2.8	**27.8**	0.1	2.4	**26.6**	0.8	2.9	**24.0**	1.8	1.4
43.1	0.7	2.7	**41.7**	0.9	2.9	**43.6**	0.5	2.7	**42.3**	1.6	3.2	**46.9**	0.2	3.2
85.4	3.3	0.4	**80.2**	3.9	0.5	**82.0**	3.4	0.5	**77.0**	3.4	0.4	**73.6**	7.3	1.1
121.	2.2	0.4	**118.**	0.5	0.1	**119.**	3.2	0.5	**115.**	0.7	0.1	**116.**	2.3	0.2
165.	0.8	2.6	**164.**	4.9	2.0	**163.**	0.8	2.2	**162.**	7.0	1.4	**140.**	21.4	1.3
184.	64.5	1.3	**184.**	29.0	1.1	**181.**	45.5	0.8	**184.**	36.1	0.8	**166.**	0.9	1.5
204.	26.5	0.8	**205.**	9.5	0.8	**193.**	46.9	1.2	**197.**	4.8	1.2	**170.**	20.1	1.7
224.	5.8	3.9	**257.**	22.1	0.6	**242.**	2.4	3.6	**262.**	5.5	1.9	**204.**	49.4	1.7
278.	15.9	1.3	**267.**	16.8	4.9	**283.**	14.9	1.1	**273.**	49.9	2.7	**253.**	51.0	2.0
312.	6.7	3.7	**317.**	55.7	1.4	**329.**	6.1	4.4	**330.**	33.8	2.8	**269.**	30.8	0.5
384.	16.6	1.6	**359.**	20.2	0.9	**383.**	16.4	1.6	**359.**	20.6	0.9	**354.**	2.2	1.3
402.	49.8	1.5	**403.**	50.3	2.4	**402.**	46.1	1.5	**401.**	46.4	2.3	**380.**	54.3	2.1
423.	26.1	1.1	**428.**	21.2	1.7	**421.**	12.3	2.3	**424.**	5.4	3.8	**409.**	61.3	0.8
443.	22.6	0.4	**447.**	29.5	1.1	**439.**	15.6	2.3	**439.**	9.8	1.8	**420.**	22.2	2.0
464.	20.4	3.6	**465.**	31.8	3.4	**446.**	48.8	2.6	**453.**	76.3	2.3	**443.**	45.4	1.4
553.	3.9	0.8	**552.**	5.8	0.7	**541.**	7.5	0.5	**541.**	10.1	0.4	**478.**	19.6	2.4
583.	13.1	1.7	**583.**	22.8	1.4	**580.**	12.5	0.3	**580.**	23.5	1.0	**551.**	55.4	4.6
638.	77.3	6.3	**596.**	101.	4.2	**612.**	6.3	18.6	**594.**	76.0	7.1	**565.**	15.2	2.1
662.	8.5	18.8	**659.**	3.6	22.8	**647.**	97.2	3.0	**622.**	34.6	15.3	**663.**	2.0	17.7
684.	26.9	2.7	**681.**	20.1	2.6	**713.**	12.6	5.1	**713.**	18.9	4.8	**667.**	4.5	12.4
722.	70.0	0.4	**722.**	75.0	0.4	**719.**	64.4	0.3	**719.**	60.5	0.3	**718.**	73.8	0.4
737.	8.1	8.9	**738.**	11.0	8.7	**738.**	1.8	7.5	**737.**	2.2	7.8	**736.**	11.3	7.6
766.	26.5	18.7	**778.**	15.1	20.9	**764.**	12.7	15.4	**774.**	11.9	15.9	**764.**	6.7	5.1
818.	127.	9.4	**814.**	155.	12.1	**815.**	125.	6.5	**814.**	159.	10.7	**819.**	240.	7.8
835.	35.1	2.9	**838.**	30.0	0.6	**844.**	91.8	4.0	**847.**	50.4	4.7	**842.**	21.6	1.4
849.	31.4	5.1	**850.**	15.2	6.7	**851.**	27.9	4.4	**853.**	35.5	2.7	**848.**	115.	3.7
855.	62.4	5.3	**862.**	76.2	6.4	**863.**	24.9	1.7	**867.**	30.4	2.2	**851.**	91.3	5.6
902.	153.	5.4	**893.**	205.	6.5	**902.**	168.	2.6	**892.**	220.	4.1	**884.**	126.	3.2
910.	0.1	0.5	**910.**	0.1	0.5	**925.**	0.3	1.1	**926.**	0.8	1.0	**913.**	0.8	0.7
932.	61.5	0.8	**931.**	35.4	0.6	**977.**	46.6	2.0	**976.**	46.2	3.0	**945.**	51.5	1.1
980.	40.1	4.0	**1002**	42.5	2.8	**980.**	56.5	4.9	**1003**	45.1	3.1	**980.**	42.3	3.1
1066	74.5	4.2	**1066**	87.5	4.6	**1042**	89.7	2.4	**1042**	92.0	2.3	**993.**	56.6	3.0
1085	29.7	18.8	**1084**	52.4	24.0	**1082**	22.1	15.8	**1082**	30.0	17.9	**1065**	43.3	3.5
1108	325.	14.0	**1102**	311.	20.4	**1106**	301.	12.6	**1103**	308.	22.3	**1083**	7.3	20.9
1136	9.7	7.7	**1122**	13.7	8.4	**1136**	8.9	16.8	**1123**	13.8	14.1	**1121**	13.0	12.2
1189	50.7	43.6	**1196**	11.4	19.7	**1176**	39.0	7.3	**1179**	7.4	0.9	**1226**	53.2	4.4
1234	37.0	6.2	**1235**	11.8	7.2	**1222**	68.2	34.3	**1226**	21.4	22.3	**1236**	94.2	4.2
1273	87.5	25.7	**1254**	246.	12.8	**1267**	21.9	37.7	**1254**	235.	15.5	**1244**	147.	6.7
1299	374.	4.0	**1293**	188.	11.3	**1296**	389.	8.2	**1284**	166.	27.4	**1268**	161.	1.0
1358	24.7	27.5	**1358**	27.0	27.1	**1360**	132.	45.1	**1360**	130.	45.7	**1358**	17.3	23.6
1405	15.8	7.8	**1406**	15.5	9.5	**1406**	27.3	6.7	**1406**	28.5	6.4	**1412**	9.5	14.1
1421	136.	230.	**1422**	143.	229.	**1419**	109.	224.	**1420**	113.	226.	**1423**	110.	196.
1525	35.6	6.0	**1526**	36.7	6.3	**1518**	88.3	12.1	**1519**	91.5	13.3	**1526**	27.8	4.9
1642	304.	150.	**1641**	306.	151.	**1646**	257.	141.	**1645**	258.	141.	**1682**	297.	97.6

2994	1.1	96.3	**2993**	1.0	104.	**2991**	1.7	96.7	**2989**	2.0	103.	**3005**	1.1	91.6
3074	1.2	25.3	**3072**	1.7	24.9	**3057**	1.0	31.1	**3055**	1.1	29.7	**3067**	0.2	55.2
3142	3.4	86.9	**3143**	3.6	89.9	**3144**	2.0	111.	**3145**	2.0	109.	**3141**	3.9	92.5
3156	0.6	93.9	**3157**	0.7	91.5	**3161**	1.5	97.1	**3161**	1.5	97.2	**3154**	5.1	80.4
3174	0.6	213.	**3174**	0.7	212.	**3177**	0.6	202.	**3177**	0.6	202.	**3173**	0.2	199.
3351	455.	154.	**3383**	421.	140.	**3349**	447.	149.	**3380**	415.	136.	**3630**	138.	185.
3635	136.	125.	**3639**	154.	117.	**3636**	137.	123.	**3639**	154.	112.	**3640**	116.	61.5

[a] Les fréquences sont mises à l'échelle de 0,98 en dessous de 3100 cm^{-1} et de 0,95 au-dessus de 3100 cm^{-1}. Voir la figure 6 pour les structures des conformères.

Tableau A10.2- Fréquences de vibrations calculées par B3LYP/6-311++G(d,p) (Freq.; cm^{-1}), Intensités IR (I^{IR}; km mol^{-1}) et Activitées de Raman (a^R; $Å^4$ a.m.u.$^{-1}$) des conformères OTEPA (VI-IX). [a]

Form VI			Form VII			Form VIII			Form IX		
Freq.	I^{IR}	a^R	Freq.	I^{IR}	a^R	Freq.	I^{IR}	a^R	Freq.	I^{IR}	a^R
19.9	1.4	1.0	**19.2**	3.3	1.0	**18.1**	1.7	0.5	**18.0**	1.4	1.3
45.0	0.1	2.3	**44.4**	8.3	2.5	**40.5**	0.8	3.8	**32.7**	0.6	1.6
56.8	4.7	2.3	**51.1**	15.7	1.9	**47.8**	2.9	1.6	**44.8**	1.1	3.1
121.	7.5	0.2	**75.2**	3.8	1.8	**126.0**	8.0	0.4	**103.7**	29.1	1.0
156.	6.4	0.4	**120.2**	0.2	0.3	**145.4**	9.3	0.5	**116.6**	1.9	0.4
162.	24.4	3.2	**157.7**	1.8	0.3	**161.8**	7.2	2.1	**163.2**	0.1	0.9
171.	36.4	1.5	**170.1**	0.5	1.6	**176.7**	50.7	2.3	**166.1**	0.5	1.2
206.	17.5	1.1	**230.1**	16.5	1.6	**208.7**	31.0	0.9	**232.4**	18.4	0.8
260.	56.8	2.5	**239.3**	13.7	1.8	**265.3**	19.0	1.1	**258.3**	22.7	1.9
268.	19.6	0.5	**312.6**	128.	2.4	**272.4**	51.0	2.3	**311.9**	101.1	2.8
362.	9.1	0.7	**350.1**	25.6	0.7	**370.6**	1.0	1.0	**351.9**	29.8	1.0
391.	49.0	1.6	**363.8**	3.5	0.7	**392.1**	42.8	1.9	**363.4**	4.0	1.7
405.	32.3	3.1	**395.2**	61.3	2.5	**405.7**	34.0	2.6	**404.7**	82.5	1.4
422.	53.3	0.9	**420.7**	40.5	2.0	**418.5**	72.1	2.8	**415.9**	24.4	2.9
447.	33.4	1.5	**449.6**	21.5	1.6	**430.9**	10.6	3.7	**429.3**	35.9	4.1
468.	18.8	2.2	**469.2**	25.1	1.7	**454.6**	33.5	1.1	**452.4**	28.9	1.5
554.	23.1	2.8	**554.1**	30.5	4.1	**545.1**	22.8	1.6	**545.9**	14.3	1.2
569.	20.5	3.7	**567.9**	18.1	2.8	**570.0**	13.1	0.6	**574.3**	14.8	0.5
663.	3.6	28.3	**663.6**	2.9	29.1	**620.6**	5.6	24.4	**619.9**	4.2	25.6
670.	4.7	3.0	**668.8**	5.4	2.0	**711.4**	61.7	1.5	**709.1**	9.4	4.2
717.	72.4	0.4	**717.5**	73.0	0.5	**712.6**	15.7	2.6	**711.6**	61.2	0.4
737.	6.3	7.5	**737.7**	13.9	7.5	**738.8**	1.3	7.2	**738.3**	1.8	7.1
758.	10.1	4.7	**765.2**	20.9	4.6	**763.7**	4.1	6.5	**770.2**	18.0	8.9
819.	121.	1.1	**802.8**	176.	3.3	**821.4**	93.2	1.2	**799.2**	159.9	1.7
837.	120.	1.1	**841.4**	260.	4.8	**840.4**	172.1	4.5	**847.5**	235.2	7.2
844.	49.3	2.3	**843.7**	20.3	0.8	**851.4**	33.4	6.4	**850.4**	35.9	4.9
851.	28.0	12.4	**851.0**	26.2	6.3	**857.1**	6.9	2.4	**856.2**	29.4	0.7
880.	111.	5.3	**873.5**	72.6	8.8	**880.4**	136.3	2.8	**871.9**	118.9	2.6
908.	1.8	0.8	**910.0**	3.8	0.8	**920.0**	0.8	1.0	**919.6**	0.4	0.8
939.	31.6	1.5	**945.9**	63.9	1.4	**968.9**	37.3	2.1	**969.8**	21.6	1.4
988.	50.0	5.7	**972.9**	20.9	3.1	**986.5**	105.7	2.2	**983.9**	41.9	7.1
996.	92.1	1.7	**1010.4**	39.9	2.4	**992.4**	36.8	5.4	**1004.3**	41.6	3.0
1062	55.9	2.7	**1062.7**	53.4	3.1	**1040.4**	75.6	2.2	**1038.9**	56.9	2.0
1083	7.2	17.9	**1083.3**	6.8	18.7	**1080.7**	4.8	15.3	**1080.8**	2.2	14.2
1124	49.8	6.9	**1119.1**	33.2	6.0	**1119.9**	27.9	1.0	**1115.9**	8.7	1.8
1207	43.6	18.7	**1230.0**	65.6	4.3	**1205.4**	59.6	13.4	**1200.0**	13.7	1.2
1234	2.3	3.3	**1234.8**	44.1	2.5	**1211.9**	18.7	21.9	**1221.3**	30.9	15.7
1262	481.	8.2	**1247.3**	241.	9.7	**1259.7**	37.8	9.3	**1251.1**	391.3	2.7
1271	24.8	6.3	**1275.4**	128.	3.7	**1264.0**	430.4	3.8	**1268.6**	92.1	16.9
1358	13.6	23.3	**1358.5**	15.0	23.4	**1356.2**	80.6	49.9	**1355.3**	73.8	50.3
1418	28.2	74.8	**1414.6**	10.4	25.1	**1417.5**	60.9	144.	**1416.9**	56.8	119.9
1425	89.7	149.	**1423.7**	106.	191.	**1425.2**	52.2	69.7	**1424.2**	58.8	99.4
1527	30.3	6.8	**1527.1**	28.5	6.2	**1518.4**	68.6	9.6	**1519.1**	66.5	10.3
1682	291.	114.	**1688.3**	282.	103.	**1686.5**	252.3	111.	**1692.2**	242.9	110.6
3012	1.1	92.8	**3010.0**	0.8	90.2	**3005.5**	0.9	97.4	**3008.8**	0.9	108.4

3065	0.4	44.5	**3068.8**	0.4	52.3	**3058.1**	0.6	44.5	**3062.8**	0.5	38.6
3141	4.2	103.	**3141.1**	4.3	105.	**3142.0**	2.6	109.	**3141.5**	2.6	111.1
3159	0.3	70.1	**3161.1**	0.5	65.5	**3159.5**	1.2	100.	**3159.2**	1.2	102.0
3174	0.3	201.	**3174.2**	0.3	199.	**3176.2**	0.3	194.	**3176.9**	0.4	192.4
3631	126.	118.	**3630.9**	115.	62.1	**3634.7**	128.7	118.	**3630.3**	133.8	153.5
3640	146.	80.2	**3634.4**	162.	165.	**3642.7**	148.1	88.5	**3636.4**	139.7	89.2

[a] Les fréquences sont mises à l'échelle de 0,98 en dessous de 3100 cm^{-1} et de 0,95 au-dessus de 3100 cm^{-1}. Voir la figure 6 pour les structures des conformères.