

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ FRÈRES MENTOURI CONSTANTINE 1
FACULTÉ DES SCIENCES EXACTES
DÉPARTEMENT DE CHIMIE

N° d'ordre :.....
Série :.....

THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de
Doctorat en Sciences

Spécialité : Chimie des Matériaux

Par

BENSADDEK Ali

*Nouveaux Squarates et Sulfates de Néodyme : Synthèse, étude
structurale et décomposition thermique.*

Soutenue le 28/06/2020

Devant le jury :

Pr. C. BOUDAREN	Université Frères Mentouri Constantine 1.	Président
Pr. H. AKKARI	Université 20 août 1955 – Skikda.	Rapporteur
Pr. B. BOUDINE	Université Frères Mentouri Constantine 1.	Examineur
Pr. A. MESSAOUDI	Université Elhadj lakhdar Batna 1.	Examineur

Année 2020

Dédicace

A Mes Parents

A ma femme

A mon fils Ahmed Rami

A toute ma famille et ma belle famille

A mes amis

Je dédie ce modeste travail

Remerciements

En premier lieu, je tiens à exprimer mes profonds remerciements à mon directeur de thèse, Monsieur Hocine AKKARI Professeur à l'Université de 20 aout 1955 Skikda, pour avoir accepté de diriger ce travail et pour l'aide compétent qu'il m'a apporté pour son patience et son encouragement à finir ce travail.

Mes vifs remerciements vont également à Hassina HARKAT, Professeur de l'Université de Batan 2, pour m'avoir accueilli dans son Laboratoire de Chimie Organique, et pour le soutien qu'elle m'a apporté à travers ces orientations et discussions objectifs.

J'exprime toute ma reconnaissance aux membres du jury :

A Monsieur Chaouki BOUDAREN Professeur à l'Université de Frères Mentouri Constantine, J'exprime mon plus profonde gratitude, pour l'honneur qu'il me fait en examinant cette thèse et en présidant le jury.

Je tiens également à remercier Monsieur Boubaker BOUDINE, Professeur à l'Université Constantine 1, pour avoir accepté d'être examinateur de ce travail.

Mes remerciements vont également à Monsieur Abdelatif MESSAOUDI Professeur à l'université de Elhadj Lakhdar Batna 1, pour avoir accepté de venir à Constantine et pour juger ce travail.

Un grand remerciement à mon frère et mon ami Sofiane BOUHROUM pour son encadrement scientifique, pour sa grande disponibilité, pour ses conseils et son optimisme. Je n'oublie pas son aide, son soutien et ses encouragements dans les moments difficiles. J'appréciais aussi sa gentillesse, sa collaboration et son savoir-faire.

Je tiens également à remercier mes amis : Ali Benosmane, Issam Boudraa, Mehdi Boutebdja, Hamza Allal, Amine Benaouida... pour l'atmosphère agréable et la vie sociale du groupe et de recherche.

Je tiens à remercier aussi : Abdellatif, Hamza, Maamer, Nesrine...

Enfin, un grand merci à toutes les personnes que j'ai rencontrées au laboratoire de cristallographie en Pologne, particulièrement S. katarzyna, V. Kinzhibalo et le Prof T. Lis; qui ont participé entièrement dans la publication de ce travail, et à toutes les personnes extérieures du laboratoire qui m'ont aidé directement et indirectement.

Liste des abréviations utilisées

MOFs	Metal-Organic Frameworks
Ln-MOFs	Lanthanide metal organic frameworks
MOF-5	Zn ₄ O(C ₈ H ₄ O ₄)
CSD	Cambridge Structure Database
HT	High-Throughput
BTC	1,3,5-benzenetricarboxylate
DMF	N, N-diméthylformamide
BDC-NH ₂	Acide 2-aminotéréphtalique
MIL-53-n	(n =H, NH ₂ , Cl, NO ₂ ...), Matériaux de l'Institut Lavoisier de Versailles
MOF-235-(NH ₂)	Téréphtalate de fer
HRE	Heavy Rare Earths
LRE	Light Rare Earths
C _n O _n ²⁻	n=4, squarate; n=5, croconate
H ₂ C ₄ O ₄	acide squarique
HC ₄ O ₄ ⁻	hydrogénosquarate
PXRD	par diffraction des rayons X par poudre
RE(III)	Terre rare de valence trois
HCl	acide chlorhydrique
HMTA	hexaméthylènetétramine
KM4-CCD	Kuma diffractomètre
CPs	polymère de coordination
ATG	analyse thermogravimétrique
ATD	analyse thermodéférentielle
IR	Etude spectroscopique infra rouge
tcdbc	tetrachlorinated benzenedicarboxylate
DMA	N,N-diméthylacetamide
Sq1, Sq2, Sq3	ligands de squarate
DRX	diffraction des rayons X
HKUST-1	Hong Kong University of Science and Technology
TMSCN	cyanure de triméthylsilyle

Sommaire

Introduction Générale.....	01
Bibliographie.....	04

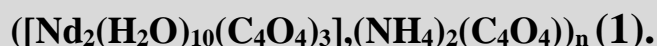
Chapitre I

Rappel bibliographique

I.1. Introduction.....	07
I.2. Lanthanide metal organic frameworks « Ln-MOF ».....	07
I.3. Metal-Organic Frameworks (MOFs), Solides poreux hybrides.....	08
I.4. Variété du MOFs.....	09
I.5. Stratégie de synthèse de Metal-organic framework.....	09
I.6. Propriétés catalytiques des Ln-MOFs.....	10
I.6.1. La catalyse du Ln-MOF.....	11
I.6.2. La réaction de la cyanosilylation des aldéhydes.....	12
I.6.3. La contribution des cations de lanthanides Ln(III) à la catalyse.....	14
I.7. Ligands Carboxyliques.....	14
I.7.1. Généralités sur l'acide squarique.....	16
I.7.2. Réactivité de l'acide squarique.....	17
I.7.3. L'acide squarique, le complexant versatile.....	17
I.8.1. Squarates de lanthanides.....	20
I.8.2. La chimie de squarates des Lanthanides trivalent.....	21
I.9. Ln-MOFs Contenant de Ln(III) et Squarate.....	21
I.10. Structure Inorganique.....	27
I.10.1. Structures inorganiques à base de Sulfate SO_4^{2-}	27
I.11. Bibliographie.....	30

Chapitre II

Synthèse, caractérisation et propriétés catalytiques de:



II.1. Introduction.....	35
II.2. Préparation	35
II.3. Etude structurale.....	35
II.4. Description de la structure.....	39
II.4. 1. L'unité asymétrique.....	39
II.4.2. La structure tridimensionnelle.....	40
II.4.3. La couche Nd-MOF.....	42
II.4.5. Le cation NH_4^+	45
II.4.6. La couche cation-anion.....	45
II.5. Etude Thermique.....	49
II.6. Etude spectroscopique par IR.....	50
II.7. Application.....	51
II.7.1. La catalyse hétérogène.....	51
II.7.2. Mode opératoire.....	52
II.7.3. Interprétation des résultats.....	54
II.8. Conclusion.....	54
II.9. Bibliographie.....	56

Chapitre III



III.1. Introduction.....	59
III.2. Préparation de l'échantillon $[\text{Nd}_2(\text{H}_2\text{O})_{11}(\text{C}_4\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	59
III.3. Affinement de la structure.....	59
III. 3.1. Collection de données et la résolution structurale.....	59
III. 4. Description de la structure.....	63
III.4.1. La structure Tridimensionnelle.....	63
III.4.2. L'unité asymétrique.....	66
III.4.3. La chaîne unidimensionnelle.....	67
III.4.4. Les ligands Squarate : Sq1, Sq2, Sq3.....	70

III.4.5. Les molécules d'eau non coordinés.....	73
III.5. Décomposition Thermique ATG/ATD.....	76
III.6. Etude spectroscopique par IR.....	77
III.7. Conclusion.....	78
III.8. Bibliographie.....	80

Chapitre IV

Synthèse et Caractérisation de: $(\text{H}_3\text{O})[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SO}_4)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (3) et $(\text{H}_3\text{O})_6[\text{Nd}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)_9]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4).

IV.1. Introduction.....	83
IV.2. Hydronium, Sulfate de néodyme monohydraté : $(\text{H}_3\text{O})[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SO}_4)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (3)	83
IV.3. Préparation de l'échantillon (3)	83
IV.4. Collecte des données et la résolution structurale.....	84
IV.5. Description de la structure.....	87
IV.5.1. La structure Tridimensionnelle.....	87
IV.5.2. L'unité asymétrique.....	91
IV.5.3. Les polyèdres de coordination NdO_9	92
IV.5.4. Les tétraèdres de Sulfate : $\text{S}(1)\text{O}_4$, $\text{S}(2)\text{O}_4$	93
IV.6. Analyse thermogravimétrique ATD/ATG.....	95
IV.7. Synthèse et caractérisation de : $(\text{H}_3\text{O})_6[\text{Nd}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)_9]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4).....	96
IV.8. Description de la structure.....	96
IV.8.1. La structure Tridimensionnelle.....	96
IV.8.2. Les polyèdres de coordination $\text{Nd}(1)\text{O}_8$, $\text{Nd}(2)\text{O}_9$	104
IV.8.3. Les tétraèdres de Sulfate : $\text{S}(1)\text{O}_4$, $\text{S}(2)\text{O}_4$, $\text{S}(3)\text{O}_4$, $\text{S}(4)\text{O}_4$, $\text{S}(5)\text{O}_4$	106
IV.9. Etude spectroscopique par IR de (4)	111
IV.10. Conclusion.....	112
IV.11. Bibliographie.....	113
Conclusion générale.....	116
Annexe.....	119
Résumés	

Introduction Générale

Un grand intérêt de la part de la communauté scientifique sur l'étude des structures variées de la classe de matériaux cristallins qui provient de la combinaison de deux matières distinctes organiques-inorganiques à base de lanthanides : Metal-Organic Frameworks ou Ln-MOFs, pour leurs diversités structurales et topologiques (taille et géométrie des pores), combinée à les propriétés physico-chimiques de ces matériaux, qui offre nombreuses possibilités d'applications potentielle très prometteuses. en tant que matériaux fonctionnels surtout en catalyse hétérogène [1, 2] et la photoluminescence [3], par outre la porosité [4-6], le magnétisme [3] et le stockage de gaz.

Par conséquent, la sélection de ligands de construction des matériaux organiques-inorganiques spéciaux [7] est la clé de l'élaboration des structures souhaités. À cet égard, les acides carboxyliques forment une énorme classe de composés avec les terres rares ayant diverses structures et propriétés [8],[9]. En tant que ligands, ils offrent des possibilités presque illimitées pour concevoir des complexes métalliques aux plusieurs propriétés. Ceci et deux autres faits, à savoir que les ions de terres rares de valence (+3) (TR^{3+}) forment facilement des complexes avec des ligands carboxylates soit aliphatiques tel que l'oxalate [10], succinate [11] ou aromatiques [12], notamment le squarate [13]. Ce dernier est notre choix comme ligands de la partie organique pour élaboration des structure type Ln-MOFs, rappelons que la structure publiée [14] fait partie de notre travail.

L'anion squarate « Sq », a la formule chimique de $(C_4O_4)^{2-}$, est le ligand unique qui possède une structure aromatique cyclique à quatre atomes de carbone caractérisée par une délocalisation importante des électrons sur tous les atomes de carbone et d'oxygène, largement utilisée comme ligand polyfonctionnel, grâce à les liaisons l'hydrogènes ou les interactions π - π staking, pour la construction d'une architecture moléculaire ou supramoléculaire étendue et également utilisées aussi comme ligand pontant, grâce à les liaisons de coordination Métal-Ligand (M-L) avec divers modes de coordination (ponts 2 à 8) [13] pour construire de nombreux polymères de coordination avec de nouveaux réseaux étendus, notamment une chaîne 1D, une couche 2D , réseaux en forme de cube et de cage en 3D [15, 14, 16-20]. De nombreux composés ayant un ligand squarate dans leurs unités de construction ont été synthétisés et caractérisés, résumés dans l'étude de revu par Messaoud et al [13].

La deuxième partie de travail est consacré à la synthèse des structures inorganiques. L'entité utilisée est l'ion SO_4^{2-} de l'acide minérale (acide sulfurique). D'après la littérature, un

certain nombre de sulfates de métaux ont été rapportées au cours de début de ce siècle [21-24]. Nous constatons que nombreux sulfates de métaux ont des structures unidimensionnelles ou bidimensionnelles. Par ailleurs, il a été observé que la formation de réseaux de sulfates étendus dans trois dimensions est difficile [25, 26]. Néanmoins, Il a été montré aussi que les éléments qui préfèrent un environnement de coordination plus élevé pourraient être utilisés pour la synthèse des réseaux de sulfates des structures tridimensionnelles, une telle famille d'éléments est constituée par les lanthanides [15, 27-32]. À cet effet, notre choix s'articule sur les terres rares, afin de nos tentatives pour avoir des structures inorganique du sulfate de lanthanides nous a conduits à la préparation d'autres structures inorganiques tridimensionnelles à base de Néodyme, qui constituent la seconde partie de cette thèse. Cette partie est réservée à la synthèse de manière reproductible des structures inorganiques de nouveaux composés de lanthanides à base d'acide sulfurique.

Dans le présent travail, nous tenterons de reproduire la synthèse de quelques composés type MOFs dérivés de Nd(III) et de quelques structures inorganiques à base de sulfates, à partir de deux voies de synthèse différentes: la synthèse hydrothermale et la synthèse par la chimie douce. L'ensemble des composés synthétisés ont été caractérisés par la diffraction sur monocristal, la spectroscopie IR et analyse thermique ATG/ATD. De plus, une étude sur les propriétés catalytique de la réaction de cyanosilylation par rapport au premier composé Ln-MOFs est détaillée dans le chapitre II.

Ce manuscrit s'articule autour de quatre chapitres.

Le premier chapitre évoque des rappels de la littérature concernant les structures de carboxylate (en l'occurrence le squarate) type Ln-MOFs et sulfate de lanthanides à travers quelques exemples de composés étudiés. Ce chapitre relate le contexte bibliographique des deux parties, chacun à part en citant les résultats de travaux de recherche antécédents.

Le deuxième chapitre s'attache à montrer l'étude de la première structure type Ln-MOFs ($[\text{Nd}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}(\text{C}_4\text{O}_4)_3],(\text{NH}_4)_2(\text{C}_4\text{O}_4)_n$). Le composé élaboré est à base de néodyme du type Nd-MOFs [14] . Le procédé de synthèse est détaillé ainsi que les caractérisations structurales, thermiques, spectroscopiques et les propriétés catalytiques.

Nous présentons la deuxième structure de la suite de synthèse d'une structure de type Ln-MOFs, $\text{Nd}_2(\text{H}_2\text{O})_{11}(\text{C}_4\text{O}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans le troisième chapitre. La synthèse, la description de la structure et les caractérisations sont détaillées.

Le dernier chapitre (IV) : nous décrivons la synthèse et la description de structure de deux structures inorganiques de sulfate à base de Néodyme $(\text{H}_3\text{O})[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SO}_4)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ et $(\text{H}_3\text{O})_6[\text{Nd}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)_9]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Nous présentons aussi les caractérisations thermiques et spectroscopiques utilisées.

Enfin, une conclusion générale vient clôturer ce manuscrit de thèse.

Bibliographie

- [1]. H. He, H. Ma, D. Sun, L. Zhang, R. Wang, D. Sun. *Crystal Growth & Design*, 13, 3154-3161 (2013).
- [2]. Y.-S. Xue, Z.-L. Chen, Y. Dong, W.-W. Cheng. *Polymers*, 11, 868 (2019).
- [3]. L.-N. Zheng, F.-H. Wei, H.-M. Hu, C. Bai, X.-L. Yang, X. Wang, G. Xue. *Polyhedron*, 161, 47-55 (2019).
- [4]. L. Gao, J. Zhang, L. Zhai, X. Wang, L. Fan, T. Hu. *Polyhedron*, 165, 171-176 (2019).
- [5]. L. Pan, K. M. Adams, H. E. Hernandez, X. Wang, C. Zheng, Y. Hattori, K. Kaneko. *Journal of the American Chemical Society*, 125, 3062-3067 (2003).
- [6]. W. Pan, C. Gong, X. Zeng, C. Hu, Y. Zhang, D.-R. Zhu, H. Xu, H. Guo, J. Zhang, J. Xie. *Polyhedron*, 169, 24-31 (2019).
- [7]. M. Dan, J. N. Behera, C. N. R. Rao. *Journal of Materials Chemistry*, 14, 1257-1265 (2004).
- [8]. R. Janicki, A. Mondry, P. Starynowicz. *Coordination Chemistry Reviews*, 340, 98-133 (2017).
- [9]. K. Barthelet, J. Marrot, D. Riou, G. Férey. *Angewandte Chemie International Edition*, 41, 281-284 (2002).
- [10]. J.-F. Song, H.-F. Wen, J.-J. Luo, Y.-Y. Jia, X.-Y. Zhang, L.-J. Su, R.-S. Zhou. *Journal of Solid State Chemistry*, 269, 43-50 (2019).
- [11]. G. C. Santos, C. A. F. d. Oliveira, F. F. d. Silva, S. Alves Jr. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 30, 845-850 (2019).
- [12]. X. Feng, X.-L. Ling, L. Liu, H.-L. Song, L.-Y. Wang, S.-W. Ng, B. Y. Su. *Dalton Transactions*, 42, 10292-10303 (2013).
- [13]. S. S. Massoud, F. R. Louka, F. A. Mautner. *CrystEngComm*, 17, 7604-7617 (2015).
- [14]. A. Bensaddek, Akkari, H. & Kinzhybalov, V. . *J Inorg Organomet Polym* (2018)
- [15]. H. Akkari, P. Bénard-Rocherullé, H. Mérazig, T. Roisnel, J. Rocherullé. *Solid State Sciences*, 8, 704-715 (2006).
- [16]. S. Biswas, H. S. Jena, A. Adhikary, S. Konar. *Inorganic Chemistry*, 53, 3926-3928 (2014).
- [17]. S.-C. Chen, A.-Q. Dai, K.-L. Huang, Z.-H. Zhang, A.-J. Cui, M.-Y. He, Q. Chen. *Dalton Transactions*, 45, 3577-3589 (2016).
- [18]. W. L. Leong, J. J. Vittal. *Chemical Reviews*, 111, 688-764 (2011).

- [19]. L. Wang, W. Gu, X.-J. Deng, L.-F. Zeng, S.-Y. Liao, M. Zhang, L.-Y. Yang, X. Liu. *Australian Journal of Chemistry*, 64, 1373-1382 (2011).
- [20]. L.-X. You, B.-B. Zhao, H.-J. Liu, S.-J. Wang, G. Xiong, Y.-K. He, F. Ding, J. J. Joos, P. F. Smet, Y.-G. Sun. *CrystEngComm*, 20, 615-623 (2018).
- [21]. J. N. Behera, K. V. Gopalkrishnan, C. N. R. Rao. *Inorganic Chemistry*, 43, 2636-2642 (2004).
- [22]. J. N. Behera, C. N. R. Rao. *Chemistry – An Asian Journal*, 1, 742-750 (2006).
- [23]. Y. Fu, Z. Xu, J. Ren, H. Wu, R. Yuan. *Inorganic Chemistry*, 45, 8452-8458 (2006).
- [24]. G. Paul, A. Choudhury, E. V. Sampathkumaran, C. N. R. Rao. *Angewandte Chemie International Edition*, 41, 4297-4300 (2002).
- [25]. J. N. Behera, C. N. Rao. *Canadian Journal of Chemistry*, 83, 668-673 (2005).
- [26]. A. Rujiwatra, C. J. Kepert, J. B. Claridge, M. J. Rosseinsky, H. Kumagai, M. Kurmoo. *Journal of the American Chemical Society*, 123, 10584-10594 (2001).
- [27]. T. Bataille, D. Louër. *Journal of Materials Chemistry*, 12, 3487-3493 (2002).
- [28]. M. Boujelben, M. Toumi, T. Mhiri. *Acta Crystallographica Section E*, 63, i144-i145 (2007).
- [29]. S. Ding, Y. Xu, L. Nie, W. Feng. *Journal of Cluster Science*, 17, 627-636 (2006).
- [30]. J. T. Dovgan, M. J. Polinski, E. M. Villa. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 645, 31-35 (2019).
- [31]. S. J. Mills, V. Petříček, A. R. Kampf, R. Herbst-Imer, M. Raudsepp. *Journal of Solid State Chemistry*, 184, 2322-2328 (2011).
- [32]. R. V. Rodrigues, Ł. Marciniak, L. U. Khan, A. A. L. Marins, R. Tomala, E. J. B. Muri, J. R. Matos, W. Stręk. *Journal of Rare Earths*, (2019).

Chapitre I :
Rappel bibliographique

I.1. Introduction

Ce chapitre est destiné à l'étude des précurseurs à base de sulfate et de squarate des lanthanides. Montrant, ces structures, caractérisations et la propriété de catalyse hétérogène.

Dans cette espace, on exposera en deux parties quelques données bibliographiques. La première est réservée aux matériaux hybrides organiques-inorganiques à base de squarate, et l'autre est axée sur les structures inorganiques en général, et les sulfates de terres rares en particulier sur la synthèse, l'étude structurale et propriétés des squarates et des sulfates des lanthanides.

I.2. Lanthanide metal organic frameworks « Ln-MOF »

Ce titre est composé de deux mots, "lanthanide" et "metal organic frameworks ", qui figurent les domaines de recherche les plus actifs en chimie et en science des matériaux [1]. Pendant ces dernières décennies, ces nouveaux types de matériaux hybrides organique-inorganique connaissent un intérêt croissant en raison de leurs applications dans les différents domaines d'application.

Ces solides communément appelés Metal-Organic Frameworks ou MOFs, sont construits par l'assemblage de deux parties principales (figure I.1). La partie de l'unité de construction inorganiques (composées de cations métalliques) et la partie greffée. Elle s'agit d'une entité organique ou inorganique également appelée ligand.

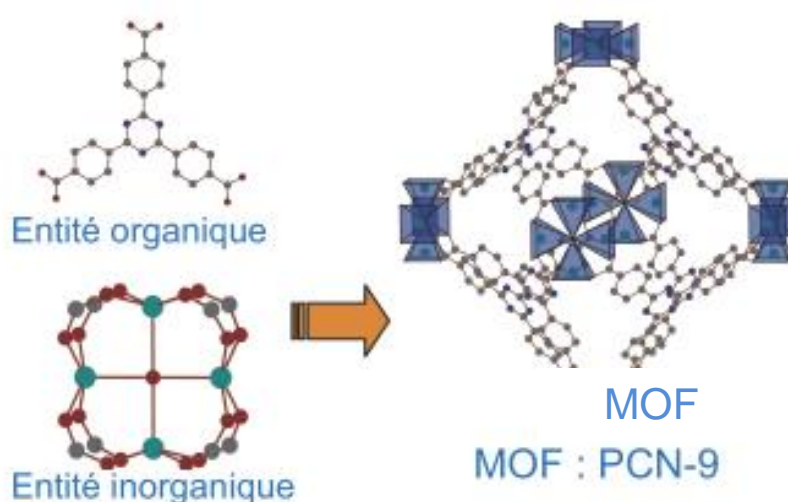


Figure I.1. Représentation schématique d'un MOF.

La partie inorganique peut être un composé sous forme d'un cation métallique seul, d'un dimère, d'un trimère, d'un tétraèdre ou encore de chaînes ...etc., afin de construire des édifices tridimensionnels.

I.3. Metal-Organic Frameworks (MOFs), Solides poreux hybrides

Les polymères de coordination, appelés MOFs (Metal-Organic Frameworks), sont des composés appartenant à la classe des solides hybrides organiques-inorganiques. Le terme MOF a été introduit pour la première fois par O. Yaghi en 1999, suite à la synthèse d'un matériau poreux à partir d'acide téréphtalique et de zinc, nommant MOF-5 [2]. La publication de cette structure polymérique a engendrée la création d'un nouveau domaine de recherche, évoluant à grande vitesse. La première publication où Yaghi a utilisé le terme MOF [2], a été citée environ 1400 fois dans les dix années après sa parution, et à ce moment (20 ans après) elle a été citée plus de 5900 fois. L'augmentation du nombre d'articles publiés sur la chimie des polymères de coordination poreux, passant de 200 à presque 1000 publications par an en 2000 et 2200 en 2007, citant aussi le dernier mise à jour de la base de données CSD (Version 5.39 mise à jour Novembre 2017) comprend 49% d'entrées organiques et 51% des structures métallo-organique (MOF). Ces statistiques témoignent l'intérêt suscité par ces composés d'un point de vue académique et industriel [3-5].

Par définition, les Metal-Organic Frameworks sont des matériaux hybrides constitués d'une charpente organique liée, via des liaisons de coordination fortes, à des unités de base métalliques (cation métallique ou briques polyatomiques basées sur un métal). Ces matériaux se distinguent entre eux par leur constitution, puisque leurs squelettes leur confèrent des propriétés physiques distinctes (magnétiques, optiques, luminescence) et par leurs tailles de pores, qui vont définir par exemple leurs capacités de la séparation et le stockage de gaz [3].

Les MOFs [6] présentent des propriétés structurales [7] et chimiques fascinantes [8-10], attirant une attention considérable dans du différents domaines d'application, notamment dans l'environnement [11, 12]. En tant que sorte de matériau hybride organique-inorganique, la structure des MOFs peut être facilement ajustée en modifiant un partie parmi les deux constituants essentielles, ce qui conduit par la suite à des propriétés étendues répondant à différentes demandes d'applications telles que l'énergie, le stockage de gaz, la luminescence, le magnétisme moléculaires et la catalyse hétérogène.

I.4. Variété du MOFs

Le succès des MOFs et le point fort de ce type des structures proviennent à leurs versatilités. Ils sont des composés synthétisés par réaction d'auto-assemblage de ligands organiques d'une part et avec des centres métalliques d'autre part, qui constituent le réseau cristallin pour former des structures mono, bi ou tridimensionnelles [13]. La richesse de la chimie de coordination et de la chimie organique permet donc d'accéder à une quantité quasi illimitée de structures de ce type. Les limites sont déterminées par la stabilité chimique des phases formées et la nécessité de former des structures poreuses plutôt que des phases polymorphes. Dans ce cas, la structure sera tout d'abord choisie en fonction de l'application désirée afin de la synthétisée et l'améliorée [3] [14]. Cette variété est propre aux MOFs, les autres composés poreux comme les zéolithes étant plus homogènes en termes de structure, taille et forme de pores ou de nature chimique, rendant leur nombre plus limité. Cette caractéristique peut être classée en fonction des ligands et de leurs fonctionnalisations, de la taille de leurs pores, de la flexibilité des structures et de la chiralité des matériaux [3].

I.5. Stratégie de synthèse de Metal-organic frameworks

Nombreux paramètres intervenants pour étudier la formation des MOFs, tels que les rapports molaires des produits de départ, pH, solvant, pression, la durée de réaction et la température. Cela peut être fait en série, mais c'est un processus qui prend du temps et qui est toujours utilisé pour la plupart des synthèses. Les méthodes à High-Throughput (HT) pour la synthèse solvothermale constituent un outil puissant pour accélérer l'investigation de nouveaux structures ou composés et optimiser les procédures de synthèse. Ils présentent un nouveau moyen plus systématique d'établir les champs de formation. Néanmoins, leur application ne permet pas de comprendre le mécanisme réactionnel. Ainsi, récemment, des synthèses in situ et ex situ dans des conditions solvothermales ont été effectuées, démontrant la cristallisation rapide de MOF sélectionnés [7].

Généralement, les synthèses de MOF sont obtenues en utilisant des sels solubles comme source de la base métallique tels que les nitrates, chlorures, sulfates ou acétates [15]. Les ligands contenant de l'azote ou de l'oxygène sont couramment utilisés comme donneurs de coordination [16]. Généralement, des solvants organiques polaires, par exemple : l'amine (triéthylamine), l'amide (diéthylformamide, diméthylformamide) sont normalement nécessaires. Après la combinaison de ces composés organiques et inorganiques, les structures

métal-organique sont formées par auto-assemblage, à température ambiante jusqu'à les conditions hydrothermales [16, 17] ou solvothermale [18-20]. Cette dernière nécessite l'utilisation d'un solvant organique polaire dans lequel sont mélangés le sel métallique et/ou les ligands organiques, constituant le matériau à former. Après agitation, le mélange est placée dans une enceinte hermétique pour être chauffé progressivement, en quelques heures, dans une étuve sans dépasser une température maximale de 200°C puis refroidie après avoir effectuée un isotherme ou pas. Les étapes de filtration et de séchage qui s'en suivent sont des phases importantes du fait de la quantité de solvants et autres impuretés pouvant rester à l'intérieur des pores du MOF. Plusieurs étapes de lavage sont réalisées à température ambiante avant d'activer le polymère de coordination poreux par chauffage afin de libérer ses pores de toutes traces de solvant [3].

Les conditions expérimentales et la stabilité des MOFs doivent être définies cas par cas puisque chaque matériau est unique et que le nombre de facteurs influençant la réaction est important (concentrations, solvants, pH, température, sel...). L'influence de ces paramètres est importante car ils vont définir les caractéristiques du produit final comme sa pureté ou encore sa surface spécifique. Par exemple, dans le cas du $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$, où le BTC est le 1,3,5-benzenetricarboxylate, la variation de la température et des concentrations entre autres permettent d'augmenter la surface spécifique du matériau final de 857 à 1482 m^2/g^{-1} [21]. L'eau est le solvant le plus utilisé et pour une gamme de température comprise entre 80 et 220 °C et l'utilisation l'un de ces solvants tels que l'éthanol, le méthanol ou le N, N-diméthylformamide (DMF), nous ont permet parfois d'obtenir de nouveaux composés avec de meilleurs rendements [3]. La synthèse solvothermale du $\text{NH}_2\text{-H}_2\text{BDC}$ et le sel d'aluminium (AlCl_3), conduit à la formation de MIL-53-(NH_2) [22] en présence d'eau mais dans le cas d'un mélange $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$, donne un complexe intermédiaire, le MOF-235-(NH_2) aura lieu [23].

I.6. Propriétés catalytiques des Ln-MOFs

Les MOFs ont suscité un large intérêt en tant que catalyseurs hétérogènes en raison de leurs sites métalliques ouverts actifs, de leurs surfaces élevées, de leur richesse topologique et de leur accordabilité de la taille des pores, qui offrent potentiellement une fonctionnalité catalytique et une sélectivité des produits [24]. En outre, contrairement à de nombreux autres métaux, les ions métalliques de lanthanides peuvent avoir une grande variation dans leur nombre et mode de coordination, produisant de nouveaux centres catalytiques [25].

Plus important encore, il est courant de voir de nombreux ions Ln(III) former une seule série isostructurales, et la variation de l'ion Ln(III) utilisé peut souvent régler l'activité catalytique. Cependant, pour fonctionner comme catalyseurs, les Ln-MOFs doivent être très stables chimiquement et thermiquement [26]. Par exemple, Dy, Ho, Er, Tm et Yb; [H₂dpa 1,4 phénylène diacétate] ont été synthétisés dans un solvant mixte eau/diméthylacétamide et ont démontrés une grande stabilité à l'air, à l'eau et à d'autres solvants. Cette série de Ln-MOFs démontre une stabilité thermique jusqu'à 450 °C, et une stabilité chimique aux cycles répétés d'hydratation/déshydratation.

De plus, les pores de MOFs peuvent être systématiquement adaptés à des applications catalytiques spécifiques [27]. Ces caractéristiques fournissent une bonne justification de l'intérêt croissant pour les Ln-MOFs en tant que catalyseurs hétérogènes dans les réactions organiques [28, 29]. Généralement les propriétés hydrophobes et hydrophiles des matériaux élaborés peuvent être ajustées il suffit de choisir le ligand organique convenable, ainsi pour vérifier l'adsorption des réactifs, des produits intermédiaires ou des produits spécifiquement, afin d'engendrer une sélectivité catalytique. Les propriétés hydrophobes et hydrophiles de nombreux de MOFs ont été étudiées par des mesures d'adsorption de l'eau [30]. Par exemple, le HKUST-1, également appelé MOF-199 est un hydrophile.

I.6.1. La catalyse du Ln-MOF

Généralement la catalyse homogène montre une bonne activité et une bonne répartition homogène des sites actifs. Le travail avec ce type de catalyse propose quelques problèmes, surtout que si la séparation de catalyseur du milieu réactionnel est une exigence. Par contre, la catalyse hétérogène nous offrons plusieurs avantages par rapport à la catalyse homogène [31]. De coté de sécurité, les catalyseurs hétérogènes peuvent être plus importants pour l'expérimentateur parce que l'espèce active est lié avec un matériau qui sert de support. Le deuxième avantage, les catalyseurs hétérogènes séparent facilement au milieu réactionnel et aussi ils ont un potentiel de réutilisation, la catalyse d'un matériau solide peut être utilisée d'une manière fixe ou récupéré par une simple filtration ou centrifugation. Dans la majorité des cas, ce catalyseur peut être réactivé puis réutilisé. Là, on peut comparer les catalyseurs hétérogènes par les zéolithes utilisées au technologie de raffinage du pétrole, qui peuvent réactivées et réutilisées durant des mois ou des années parfois [32]. Enfin raison de sélectivité, un avantage intéressant pour de plusieurs nombre de catalyseurs hétérogènes

poreux provient de la structure tridimensionnelle et de la configuration de leurs charpente poreuse, qui peut limiter la diffusion des réactifs dans ou des produits hors de leur structure, pour limiter efficacement la chimie qui se produit la forme et la taille des molécules qui peuvent réagir ou former. On outre, le catalyseur hétérogène permet d'isoler les sites catalytiques, le facteur le plus important pour éviter leur désactivation. Peut-être le seul inconvénient de catalyseur hétérogène c'est le coût engendré par le besoin d'une grande quantité de matériau support.

I.6.2. La réaction de la cyanosilylation des aldéhydes

La réaction de cyanosilylation des composés carbonylés est l'une des méthodes les plus importantes pour obtenir des molécules polyfonctionnelles en synthèse organique [33, 34]. Les cyanohydrines ou les éthers triméthylsilyliques de cyanohydrine sont des intermédiaires synthétiques très polyvalents, qui peuvent être facilement convertis en dérivés α -hydroxycarbonyle, alcools β -aminés et acides α -aminés, ainsi que les composés biologiquement actifs [34]; pour leur application dans les produits pharmaceutiques et agrochimiques [35]. La réaction est appréciée pour son approche pratique dans les domaines de la catalyse hétérogène [36]. L'addition de cyanure à un composé carbonylé pour former une cyanohydrine est une réaction fondamentale de formation de liaisons carbone-carbone en chimie organique [37].

La source de cyanure alternative la plus couramment utilisée est le cyanure de triméthylsilyle (TMSCN). La catalyse avec TMSCN peut également être induite thermiquement par une énorme gamme de catalyseurs, y compris les acides de Lewis. L'acide de Lewis utilisé pour l'ajout de TMSCN dans les réactions de la catalyse dans le cas des aldéhydes et la cétone comprend principalement des composés à base de métaux de transition, y compris des MOF et des composés de lanthanides Ln-MOF. Par conséquent, les structures organiques avec les lanthanides (Ln-MOFs) présentent un grand potentiel en tant qu'acides de Lewis dans la catalyse hétérogène [38]. Bien que la catalyse soit l'une des applications les plus prometteuses des Ln-MOFs, cependant, à ce jour, le travail sur les activités catalytiques sont très réduites. Les performances de $[\text{Eu}_2(\text{MELL})(\text{H}_2\text{O})_6]$ où MELL : est L'acide mellitique ou acide benzène hexacarboxylique, en tant que catalyseur hétérogène pour la cyanosilylation des aldéhydes; ce Ln-MOF a été testé pour l'ajout de TMSCN à le substrat de benzaldéhyde

(Tableau I.), et s'est présenté une activité catalytique évidemment élevée précisément dans les expériences (Entrée) 2 et 3.

Tableau I.1: L'ajout de TMSCN à benzaldéhyde catalysé par $[\text{Eu}_2(\text{MELL})(\text{H}_2\text{O})_6]$ (a). [39]

Entrée	Catalyseur	Solvant	Temps (min)	Conversion (%)
1	(a)	Hexane	180	34
2	(a)	Methyle chloride	90	98
3	(a)	Tetrahydrofurane	100	95
4	(a)	Ethyle alcohol	180	14
5	(a)	Water	180	0

Ainsi, le catalyseur a été recyclé plusieurs fois sans perte ni de sa activité, ni de rendement de ni de pureté du produit. L'application de $[\text{Eu}_2(\text{MELL})(\text{H}_2\text{O})_6]$ comme catalyseur hétérogène (acide de Lewis) pour la cyanosilylation de benzaldéhyde a été rapportée pour le premier fois [39].

Même si par rapport au $([\text{Gd}(\text{BTB})(\text{H}_2\text{O})](\text{DMF})(\text{H}_2\text{O}))_n$ (b) [40], dans l'ensemble est un nouveau polymère de coordination poreux qui a une porosité permanente a été synthétisé, est composé des unités de construction secondaires à chaîne hélicoïdale et possède des canaux nanométriques unidimensionnels. En outre, son cadre très rigide ainsi que de la grande configuration de canaux unidimensionnels qui a abondants des sites métalliques ouverts, ils peuvent utiliser comme catalyseurs de Lewis pour la cyanosilylation de l'acétaldéhyde à température ambiante. Le taux de conversion du benzaldéhyde sur 10 moles% de (b) s'est amélioré progressivement avec le temps, atteignant 96% en durée de 12 h (Entrée 2, Tableau I.2). Inversement, une réaction à blanc dans des conditions identiques n'entraîne qu'une transformation de 12% après 12 h (Entrée 1, Tableau I.2).

Tableau I.2: L'ajout de TMSCN à benzaldéhyde catalysé par $([\text{Gd}(\text{BTB})(\text{H}_2\text{O})](\text{DMF})(\text{H}_2\text{O}))_n$ (b). [40]

Entrée	Catalyseur	Temps (h)	Conversion (%)
1	-	12	12
2	(b)	12	96

Les résultats confirment évidemment l'activité catalytique du composé (b) dans la réaction de la cyanosilylation.

I.6.3. La contribution des cations de lanthanides Ln(III) à la catalyse

Les lanthanides ou terres rares si on prendre compte les deux éléments Scandium et Yttrium, sont des éléments présentant des propriétés uniques qui les rendent incontournables dans la technologie actuelle, qu'elles soient traditionnelles ou émergentes, et cela grâce à ses applications dans les différents domaines, énergie, éclairage, électronique, télécommunication, aéronautique et médicale. Encore si lanthanides ou les terres rares sont proportionnellement abondantes dans la croûte terrestre, elles sont généralement peu concentrées dans les minerais. Aujourd'hui leur production est principalement concentrée en Chine [41].

Le degré d'oxydation des cations de lanthanides généralement trivalent (III) est le plus stable, qui provient à la perte des deux électrons de la couche 6s, et d'un électron de la couche 5d pour les ions La^{3+} , Ce^{3+} , Gd^{3+} et Lu^{3+} ou bien perte d'un électron de la couche 4f pour les autres éléments lanthanides [42]. Ainsi, il est très facile de stabiliser les lanthanides sous forme des oxydes : oxydes (Ln_2O_3), des phosphates (LnPO_4), des sulfates ($\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$), des fluorures (LnF_3) ou encore des sels hydratés de chlorures ($\text{LnCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), de nitrates ($\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) ...

Selon Lewis, les propriétés catalytiques des lanthanides proviennent essentiellement de leur acidité. Par conséquent, les plus petits ions de cette série admettent souvent d'obtenir de bons rendements. L'ion trivalent de terre rare Yb(III) est généralement préféré à l'ion Lu(III) à cause de son moindre coût. Ainsi, le deuxième ion de terre rare, Sc(III) présente de propriétés catalytiques excellentes. L'activité catalytique des sels de lanthanides triflates par exemple, $\text{Ln}(\text{OTf})_3$ pour de plusieurs formations des liaisons carbone-carbone (C-C), à l'instar de la réactions de Michael, de Diels-Alder, et de l'allylation de carbonyles, est largement reconnue [43, 44]. Les lanthanides sous forme de sels $\text{Ln}(\text{Cl})_3$ sont moins utilisés par rapport au triflates mais exhibent des propriétés catalytiques très utiles, par exemple, la silylcyanation des aldéhydes.

I.7. Ligands Carboxyliques

La plupart des ligands organiques utilisées dans la synthèse des structures MOFs sont des polycarboxylates [45, 46] et des polyazotés. Une fois déprotonée, une fonction acide peut

facilement se lier à un cation métallique en fonction des différents modes de coordination. Les acides polycarboxyliques dont les dianions d'oxocarbones aromatiques, C_nO_n ($n=4$, squarate ; $n=5$, croconate) ont été utilisés pour l'élaboration de plusieurs types, à savoir mono ou polynucléaires de polymère de coordination. La présence d'atomes donneurs d'oxygène dans ces ligands promeut leur capacité à se faire des liaisons avec un ion métallique ou plus simultanément. En outre, Le groupe carboxylate pouvant se coordiner avec différentes manières (monodentate, bidentate ou pontant) (Tableau I.1), de nombreux composés peuvent être synthétisés pour un même couple métal/ligand, conduisant à diverses topologies. Les topologies des composés résultants présentent des propriétés intéressantes qui les rendent utiles pour la science des matériaux et pourraient conduire à certaines applications potentielles intéressantes.

Concernant ligands polyazotés, en raison de son doublet libre, l'azote est un atome nucléophile qui peut se coordiner facilement avec les cations métalliques présents en solution. Comme dans le cas des acides, il est possible d'avoir plusieurs fonctions amine dans le même ligand afin d'avoir un composé organique polydentate [3].

Les carboxylates sont des ligands très importants dans le domaine de chimie de coordination dont les ligands aliphatique et aromatique de carboxylates [47] ont également été très étudiée, permettant d'appréhender ses propriétés. Il y a plusieurs revues regroupent les principaux travaux de recherche qui ont été effectués sur ce domaine durant les dix dernières années soit sur les métaux de transition [48-51], ou sur les terre rares [52-54]. Les carboxylates de terres rares constituent un énorme groupe de composés ayant diverses structures et propriétés.

Dans l'approche pertinente, Le choix de ligand de squarate est basé sur l'approximation que le squarate, le ligand unique, possédant une structure aromatique cyclique à quatre atomes de carbone ; caractérisée par une délocalisation électronique étendue sur les atomes de carbone et d'oxygène. Qui a été largement utilisé comme ligand polyfonctionnel, tel que la liaison hydrogène ou les interactions intermoléculaires ou électrostatiques, pour la construction d'une architecture supramoléculaire étendue et aussi utilisé en tant que ligand pontant avec divers modes de coordination (Tableau I.1), pour construire de nombreux polymères de coordination avec de nouveaux réseaux étendus, comprenant des structures à chaîne 1D, couche 2D, ou sous forme de cube et de cage 3D [55] [6-47].

Les structures planaires D_{4h} du ligand squarate sont bien établies sur leurs sels ou complexes métalliques. Dans cette étude, nous allons signaler quelques structures types Ln-MOF de squarate à base de lanthanides.

I.7.1. Généralités sur l'acide squarique

Le composé 3,4 dihydroxy-3-cyclobutène-1,2 dione, aussi appelé « acide squarique » a été synthétisé pour la première fois par Cohen, Lacher et park [56] qui ont remarqué aussi son pouvoir complexant.

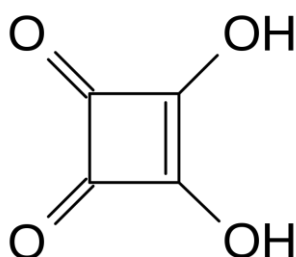


Figure I.2. Structure développée de la molécule de l'acide squarique

Il s'agit d'un diacide fort ($pK_1 = 0,6$ et $pK_2 = 3,48$ à 25°C) qui forme des complexes colorés avec certains métaux divalents et trivalents. La figure I.3 représente la distribution (pour cent) de chacune des trois espèces chimiques de l'acide squarique ($\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$, HC_4O_4^- et $\text{C}_4\text{O}_4^{2-}$) en fonction du pH à 25°C . Cependant, au cours d'une réaction solvothermale à base squarate, cet équilibre n'est plus le même à cause de conditions de pression et de température très élevées (5 à 45 bar et de 150 à 180°C , respectivement). En effet, les trois espèces chimiques seront en équilibre dans un domaine étroit et à des valeurs de pH basses [57].

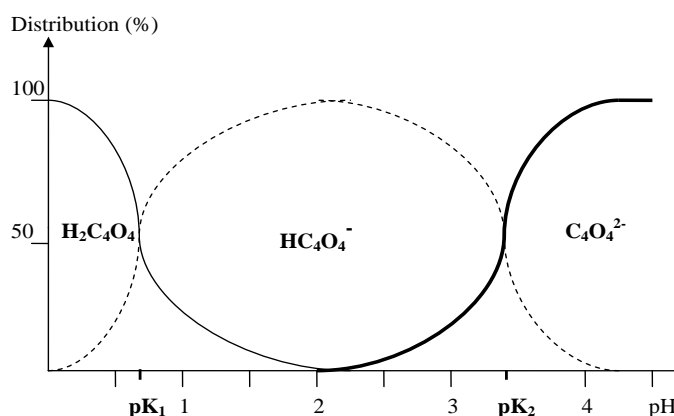


Figure I.3. Distribution des espèces chimiques de l'acide squarique en fonction du pH à 25°C [57].

I.7.2. Réactivité de l'acide squarique

Il est évident que l'acide squarique « $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$ » est facilement oxydé sous certain condition. Les propriétés acido-basiques de cet acide se caractérisent par la déprotonation des deux fonctions carboxyliques conduisant à la formation de deux espèces ; le premier est la base conjuguée de l'acide squarique est l'anion hydrogénosquarate, HC_4O_4^- et la suivante est l'anion divalent squarate, $\text{C}_4\text{O}_4^{2-}$. grâce au potentiel de coordination de ce ligand ($\text{C}_4\text{O}_4^{2-}$), il y a plusieurs structures ou des complexes obtenus jusqu'à maintenant, la publication de Massoud et ces collaborateurs fait partie spécialement de ce genre de structures [58]. Dans ce cas, le précurseur organique utilisé est susceptible d'être oxydé. Les conditions expérimentales requises par cette oxydation sont spécifiées pour les oxocarbons, ce sont la présence d'agents oxydants, tel que dioxygène, de la lumière [59], cation métalliques, eau oxygéné [60], des cas rencontrés suite à des synthèses hydrothermale [61], [62]. D'après les résultats recueillis dans ce domaine on a constaté que le comportement de ce dianion est aussi influencé par le type de l'ion métallique et de le contre-anion [63].

Le ligand de dianion squarate, $\text{C}_4\text{O}_4^{2-}$ peut subir aussi une décomposition ou transition de phase [64-66] suivant les conditions des milieux où il est mis en réaction.

Le dianion squarate $\text{C}_4\text{O}_4^{2-}$ s'écrit sous forme stabilisée par résonance (figure I.4).

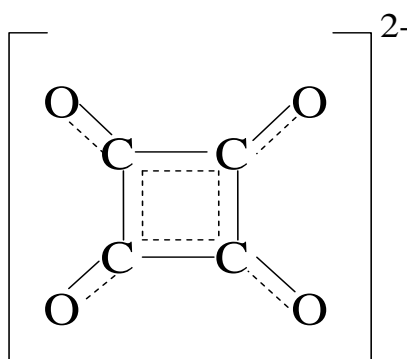


Figure I.4. formes résonnantes stabilisées : du dianion squarate [57].

I.7.3. L'acide squarique, le complexant versatile

L'acide squarique, fait partie des diacides carboxyliques, est connu aussi par l'acide « quadratique », par rapport à ces quatre atomes de carbone formant géométrie d'un carré. Sa structure a été déterminée par diffraction du rayons X sur monocristal montrant que ce composé est asymétrique [67].

L'anion squarate, comme le croconate, de la série $C_nO_n^{2-}$, présente une délocalisation des charges négatives autour le cycle de carbone et les quatre atomes d'oxygène [68]. On peut aussi voir ce phénomène de délocalisation dans le cas de diacides, comme l'acide oxalique. Est l'acide dicarboxylique le plus simple, L'anion de ce dernier a été très largement lié à des lanthanides.

La base de données CSD contient plus de 1000 structures d'anion oxalate lié à un cation de lanthanides. En revanche, il existe que 60 structures de ligand squarate de terre rares. De la même façon que l'acide oxalique, l'acide squarique présente une grande versatilité, car il possède quatre atomes d'oxygène susceptibles d'être des sites actifs.

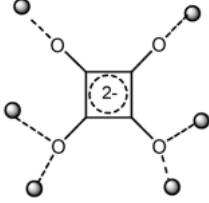

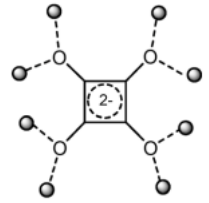
Ce ligand cyclique présente différentes géométries et plusieurs modes de coordination. Particulièrement, lorsqu'il réagit avec les éléments de terre rares, Il peut adopter plusieurs coordinences et donc plusieurs types de polyèdre de coordination, de huit dans le composé $[Ln_5(\mu_3-OH)_5(\mu_3-O)-(CO_3)_2(HCO_2)_2(C_4O_4)(H_2O)_2]$ où (Ln= Gd, Dy) [69], de neuf dans ce présent travail $([Nd_2(H_2O)_{10}(C_4O_4)_3],(NH_4)_2(C_4O_4))_n$ [70] ou dix faces, comme il existe dans la structure inorganique $LnIO_3SO_4$ (Ln = La–Gd, à l'exception de Pm) [71].

Le tableau I.1 rassemble les principaux modes chélation et de coordination de l'ion squarate à partir de quelques exemples tirés de la littérature.

Tableau I.3 : mode de coordination d'ions de squarate d'après [58, 72, 73]

	Mode de Coordination	Figures [58]	Métal	Référence
$\mu-1$	unimonodentate		-Cu -Mg, Pr, Eu, Cd	[74, 75]
$\mu-2$	sys bimonodentate		-Mg, Pr, Eu, Cd -La, Nd, Ho, Er, Py, Tb	[75, 73]
	trans bimonodentate		-Nd -Mg, Pr, Eu, Cd	[70, 75]

	Bis-bidentate		-Rb	[76]
$\mu-3$	trimonodentate		-Mg, Pr, Eu, Cd -La, Nd, Ho, Er, Py, Tb	[75, 73]
	bimono et bidentate		-La, Nd, Ho, Er, Py, Tb.	[73]
$\mu-4$	tetramonodentate		-Nd -Mg, Pr, Eu, Cd	[70, 75]
	Bis-bridging		-Cd	[77]
	bimono et bis-bidentate		-Mg, Pr, Eu, Cd -La, Nd, Ho, Er, Py, Tb	[75, 73]
$\mu-6$	$\mu_{1,1,2,3,3,4}$ bimonodentate et bis-bidentate)		-Cu	[78]

	$\mu_{1,1,2,2,3,4}$ bimonodentate et bis-bidentate)		-Mo	[79]
	$\mu_{1,1,2,2,3,3}$ bimonodentate et bis-bidentate)		-Mo	[79]
$\mu-8$	octamonodentate		-Ag	[80]

I.8.1. Squarates de lanthanides

Pour obtenir des structures ou des complexes stables en solution, les ligands doivent avoir des atomes donneurs qui puissent décaler pour liées à l'ion de lanthanides Ln(III). Ce genre d'anions de squarate appartient à une classe intéressante d'oxocarbonés de ligands aromatiques présentant divers modes de coordination (Tableau I.1). Il est largement utilisé comme ligand pontant, pour construire de nombreux nouveaux réseaux étendus.

Les structures de squarate de symétrie D_{4h} sont planes. Par outre, la coordination des squarate a attiré l'attention des chimistes au cours des dernières années en raison de ses propriétés inhabituelles qui ont révélé un comportement inattendu du ferromagnétique à basse température [81].

Alors, le squarate est un bon candidat pour atteindre cet objectif et constitue un ligand prometteur de son capacité à transmettre des effets électroniques entre centres paramagnétiques [82].

En conséquence, dans le cas des complexes de lanthanides avec le squarate en tant que ligand, il peut exister des effets coopératifs, puisqu'ils sont intimement liés les uns aux autres par des atomes d'oxygène et/ou des ponts de groupes oxygène et qu'il en résulte de nouvelles

propriétés souhaitées, magnétiques, optiques et des propriétés électriques des structures denses peuvent être attendues [73].

La majorité des structures connues de squarates métalliques, l'anion squarate apparaît presque la plupart de temps comme un ligand ; mono – bimono - trimono ou tetramonodentate (Tableau I.1). Dans lesquels trois nouveaux modes de coordination apparaissent récemment (figure I.7. a-b-c), reportés pour la première fois par wang et ces collaborateurs en 2011 [73], la figure I.7 ci-dessous montrent clairement ces nouveaux modes de coordination.

I.8.2. La chimie de squarates des Lanthanides trivalent

La recherche dans la base de données CSD (Version 5.39 mise à jour Novembre 2017) (Cambridge Structures Database) montre qu'il existe dans la littérature plus de 315 structures de complexes métalliques de squarate à base de métaux de transition divalents, la majorité ont été cumulé dans la publication de Massoud et ces collaborateurs [58]. Nous intéressons beaucoup plus à la préparation des structures basées sur le ligand de squarate avec les cations trivalent de lanthanides pouvant formés des matériaux cristallines, facilement définis par la diffraction du rayon X, notant qu'il n'existe qu'une soixantaine de ce genre de structures dans la base CSD. On cite quelques exemples comprenant le ligand squarate et les cations de terre rares trivalents avec ses structures et ses propriétés.

I.9. Ln-MOF Contenant de Ln(III) et Squarate

Comme nous avons indiqué précédemment, le dianion de squarate est un ligand polyvalent qui peut coordonner avec des cations métalliques dans différents modes de coordination (Tableau I.1), ce qui conduit à la conception de chaînes ou de couches de métal-squarate unidimensionnelles ou bidimensionnelles.

L'incorporation d'un deuxième ligand organique pontant tel que Bis(4-pyridyl), Pyrazine, Benzene-1,3,5-triyltris [N,N-bis(2-pyridinylmethyl) methanamine] et 2,2'-bipyrimidine, dans l'espèce de squelette de squarate permettra de former des chaînes 1D et/ou 2D ; les chaînes alors sont liées mutuellement via ces ligands, ce qui peut également être obtenu par le biais de liaisons hydrogènes et les interactions π - π où les ligands organiques pontants ont des caractères aromatiques permet de construire un MOF tridimensionnelle [58, 83]. Ainsi, ces composés ne présentent pas seulement des architectures et topologies structureles intéressantes, quelques exemples de structures MOF sont illustrés sur la (figure I.5) pour les modes de coordination μ -2, μ -3 et μ -4.

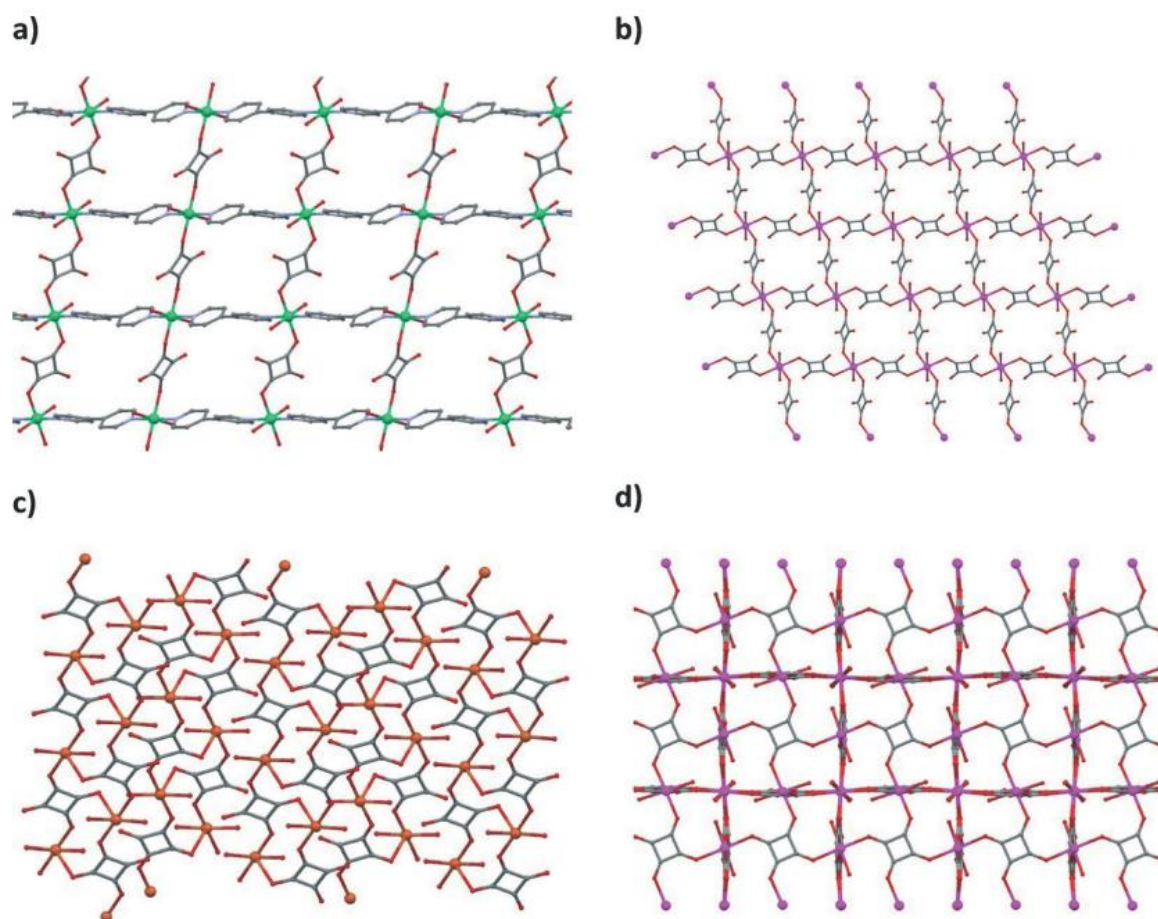


Figure I.5. Représentations de quelques données dans la littérature : (a) [84], (b) [85], (c) [86] et (d) [87] respectivement.

Ces composés peuvent également conduire à certaines applications potentielles dans les domaines de la conductivité électrique, de l'optique non linéaire, du stockage de gaz magnétisme, et catalyse hétérogène [8-10].

Tant que notre étude est axée sur la synthèse des structures MOFs à base d'anion de squarate et des cations trivalent de lanthanides en générale et le néodyme en particulier, nous allons présenter quelques exemples rapportés dans la littérature de ces dernières dix années en citant leurs structures et propriétés.

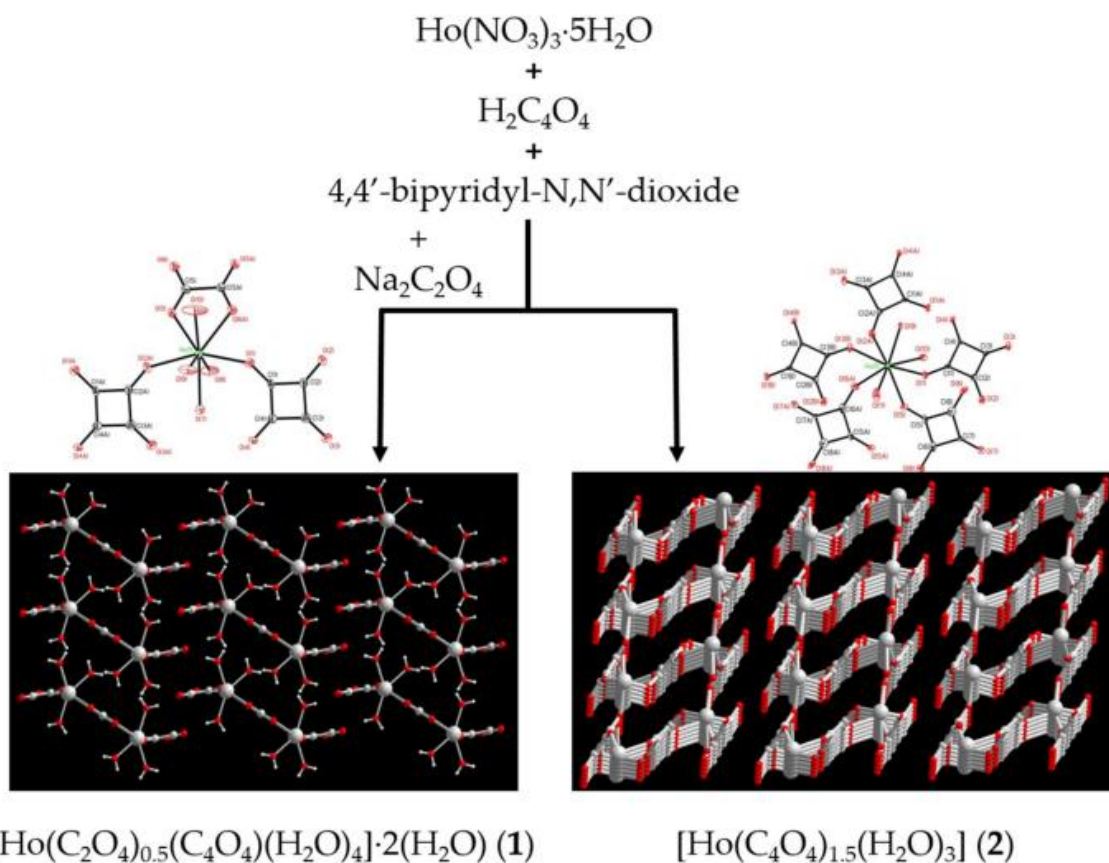
- $[\text{Ho}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1) et $[\text{Ho}(\text{C}_4\text{O}_4)_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_3]$ (2) [88].

Deux polymères de coordination ont été synthétisés de formules chimiques, $[\text{Ho}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1) et $[\text{Ho}(\text{C}_4\text{O}_4)_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_3]$ (2), où $\text{C}_4\text{O}_4^{2-}$ est le dianion de l'acide squarique, et $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ dianion de l'acide oxalique et leurs structures ont été déterminées par la diffraction de rayons X par poudre. Dans le composé (1), de l'ion $\text{Ho}(\text{III})$ est lié à huit

atomes d'oxygène provenant de deux ligands de squarate, d'un ligand d'oxalate et de quatre molécules d'eau. Les squarates et les oxalates agissent tous deux comme ligands pontants avec des modes de coordination μ 1,2-bis-monodentate et bis-chélatants, respectivement, reliant les ions Ho (III) pour former une chaîne unidimensionnelle (1D).

Figure I.6. Représentation de la synthèse de composés (1) et (2) [88]

Les chaînes adjacentes sont interconnectées via les interactions de liaison hydrogène



pour construire la structure tridimensionnelle. Dans le composé (2), l'Ho (III) est acceptée la géométrie d'un anti prisme entourées par huit atomes d'oxygène provenant de cinq ligands du squarate et trois molécules d'eau. Les squarates agissent en tant que ligand de pontage avec deux modes de coordination, μ 1,2,3-trismonodentate et μ 1,2-bis-monodentate, reliant les ions Ho (III) pour former une couches bidimensionnelle.

En 2019 Chih-Chieh Wang et son collaborateurs [88] ont préparés deux composés (1) et (2), par deux méthodes de synthèses, les composés (1) et (2), ont été synthétisés par mélange direct de nitrate d'holmium $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, acide squarique ($\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$) et 4,4'-bipyridyl-N,N'-dioxyde (bpno) dans un mélange de solvants (eau distillée + d'Ethanol : v/v) à

température ambiante (méthode 1). En outre, le composé (1) peut également être obtenu par mélange direct de $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$, bpno et $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ dans le mélange (méthode 2), comme indiqué dans la figure I.6.

L'étude structurale des composés (1) et (2), par la diffraction des rayons X ont été réalisées par poudre. Ainsi, ils ont décrit les propriétés structurales, thermiques, et optiques [88].

- $[\text{Pr}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{OA})(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ (3), $[\text{Eu}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_8]_n$ (4) [75]

Six nouvelles structures ont été publiées par Xiao Yan Lin et ses collaborateurs en 2018 [75], dont deux $[\text{Pr}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{OA})(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ (3), $[\text{Eu}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_8]_n$ (4) liés par cations de lanthanides, les deux ont été synthétisés par voie hydro/solvo-thermale dans des conditions similaires. La pureté de phase des composés ont été vérifiées par diffraction des rayons X par poudre (PXRD). Les pics des modèles expérimentaux sont cohérents avec ceux de modèles simulés, suggérant des phases pures. Seul, le composé (4) qui contient l'Europium présente un comportement de photoluminescence à la température ambiante. Tout le monde admet que les complexes contenant des lanthanides présentent des caractéristiques luminescentes prometteuses. D'autres propriétés telles que la réponse au photocourant, et la thermochromie ont été étudiées. Ce qui sera bénéfique pour la construction de matériaux multifonctionnels [75].

- $[\text{Ln}_5(\mu_3\text{-OH})_5(\mu_3\text{-O})(\text{CO}_3)_2(\text{HCO}_2)_2(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$ [$\text{Ln} = \text{Gd}$ (5), Dy (6)] [69]

Deux structures isostructurales tridimensionnelles type Ln-MOFs, ont été obtenues par la réaction des sels de lanthanides et de l'acide squarique par voie solvothermale [69]. La pureté de phases a été confirmée toujours par la diffraction des rayons X par poudre. La DRX sur monocristal montre que les deux structures sont constituées de couches formées par des cubanes de gadolinium et dysprosium, qui sont ensuite pontés par des ligands de carbonate et formiate issus soit par décomposition thermique de l'acide squarique, soit par hydrolyse de DMF dans des conditions solvothermales [89, 90].

Les données de susceptibilité magnétique ont été enregistrées sur un champ appliqué de 1000 Oe dans un intervalle de températures de 2 à 300 K [69].

Le composé (5) est le premier matériau MOF à présenter un effet magnétocalorique supérieur à $60 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$, ce qui est très proche de la valeur la plus élevée enregistrée pour n'importe quel matériau. Une relaxation magnétique lente est observée pour le composé (6) [69].

- $[\text{Ln}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ ($\text{Ln} = \text{Gd}^{3+}$ (7) and Dy^{3+} (8)) [91].

Deux complexes isostructuraux de type Ln-MOFs tridimensionnelles à base de lanthanides $[\text{Ln}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ ($\text{Ln} = \text{Gd}^{3+}$ (7) and Dy^{3+} (8)) sont décrits pour la première fois [91], ils ont rapportés la synthèse, caractérisation et l'investigation des propriétés magnétiques. La même procédure de synthèse a été suivie pour les deux complexes (7) et (8), 0,4 mmol de $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,30 mmol d'acide squarique et 0,30 mmol d'acide oxalique, ont été ajoutés à 8 ml d'eau. La solution est devenue trouble après 15 minutes d'agitation. Ensuite, la totalité de la solution a été mis dans des bombes hydrothermales et chauffées à 170 °C pendant trois jours. Des cristaux incolores en forme d'aiguilles ont été obtenus. Les deux ont été résolus dans le groupe d'espace $P2_1/c$. On peut voir que chaque ion squarate joue le rôle de ligand pontant tetramonodente (μ -4). En outre, des caractéristiques structureles fascinantes des complexes (7) et (8), les complexes révèlent des propriétés magnétiques intéressantes en tant que réfrigérant magnétique cryogénique et aimant moléculaire efficaces [91].

- $[\text{Gd}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ (9) [92]

Un nouveau polymère de coordination bidimensionnelle à base de Gd(III) a été synthétisé, et sa structure cristalline a été résolue dans le groupe d'espace $P2_1/c$, ce complexe présente un effet magnétocalorique cryogénique le plus élevé de tous les Ln-MOFs rapportés à ce jour. En plus, les caractérisations structurales et propriétés magnétiques ont été étudiées [92].

- $[\text{Ln}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4]$ où ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Ho}$), (10–14)
 $[\text{Ln}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_8]$ où ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Dy}$) (15, 16)
 $\text{Tb}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_4$ (17)

En 2011, Li Wang et ses collaborateurs ont réussi d'élaborer une série de structures par voie solvothermale à partir de lanthanide trivalent avec des ligands de squarate ce qui leur a permis de préparer huit (de 10 à 18) nouveaux matériaux sous forme de polymères de coordination [73].

La résolution structurale révèle que le ligand de squarate présente plusieurs polymorphes pour générer de structures de, 2D et 3D (Tableau I.1).

Dans ce travail deux modes de coordination de ligand squarate ont été rapportés pour la première fois, le premier type est le mode de coordination μ -3 bimonodentate/bidentate

(Figure I.7.a), le deuxième mode de coordination est μ -4 bimonodentate/bis-bidentate (Figure I.7.b)

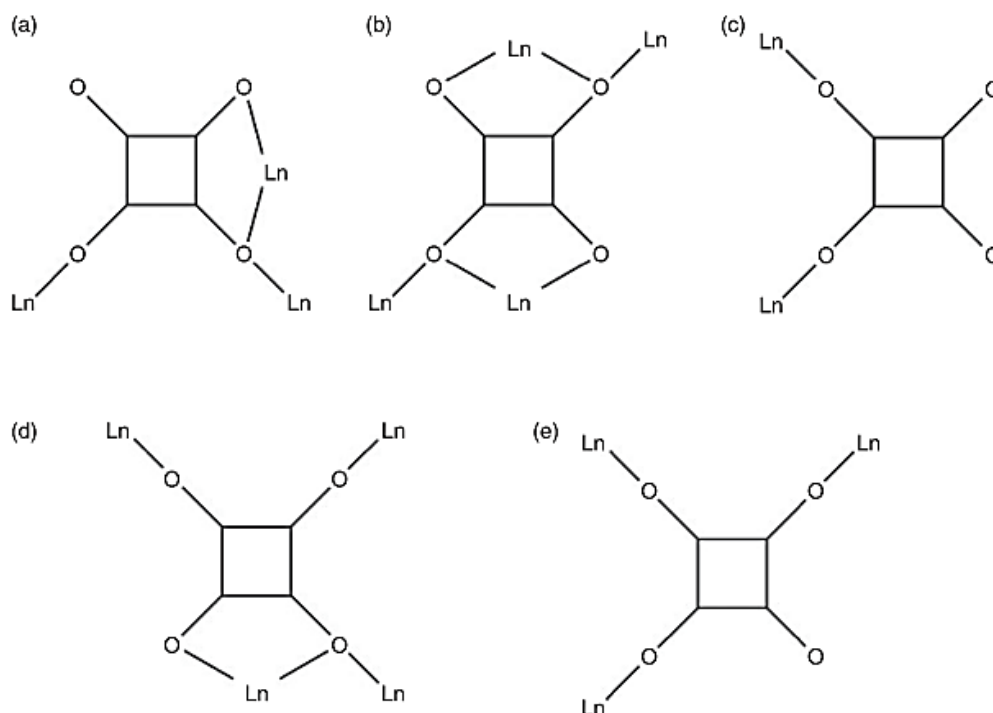


Figure I.7. mode de coordination existe dans les complexes (10-18), dont deux (a et b) ont été reportés pour la première fois [73].

Tous les complexes ont été obtenus dans les mêmes conditions expérimentales, mais le ligand oxalate n'a été apparu que dans le complexe 8. L'auteur déclare que l'origine de ce dernier reste ambigu, et il a nous donné une possibilité que ce ligand d'oxalate résulte du couplage de molécules de CO_2 libérées avec des ligands de squarate [93].

Les structures 12, 13, 14, 16 et 17 présentent un bon couplage antiferromagnétique entre les centres Ln(III). Les structures 12, 13, 14 et 15 présentent ainsi des propriétés photoluminescence à l'état solide.

- $\text{RE}(\text{C}_4\text{O}_4)_{1.5}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)$ (RE = Y, La–Nd, Sm–Lu) [94]

Quinze structures isostructurales de squarate de terres rares, incorporant un ligand d'éthylène glycol de formule chimique : $\text{RE}(\text{C}_4\text{O}_4)_{1.5}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)$ (RE = Y, La–Nd, Sm–Lu) ont été synthétisés sous des conditions hydrothermales, ces structures ont été caractérisées par la diffraction des rayons X sur monocristal et par poudre.

L'analyse structurale montre que chaque cation RE(III) de ces structures est lié à six anions de squarate et à un ligand d'éthylène glycol chélate, et chaque anion de squarate est coordonné à quatre cations RE(III) formants un nouveau réseau 3D. Ce sont les premières structures hybrides organiques-inorganiques contenant des ligands de squarate et d'éthylène glycol simultanément. Propriétés magnétiques et spectroscopie d'absorption ont été reportées [94].

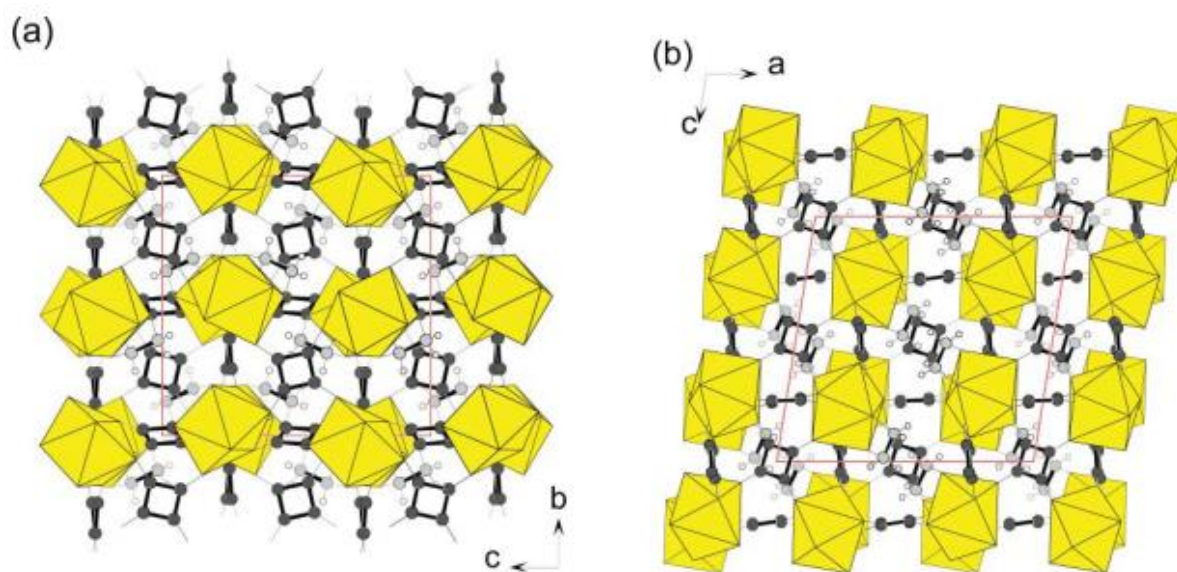


Figure I.8. (a), (b) vues le long de l'axes a et b respectivement, de la structure de Nd(C₄O₄)_{1.5}(C₂H₆O₂). Jaune : NdO₈, carrée noirs : Squarate. Les atomes H des groupes OH dans les ligands d'éthylène glycol ne sont pas représentés pour plus de clarté.

I.10. Structure Inorganique

I.10.1. Structure inorganique à base de Sulfate SO₄

Cette deuxième partie est relaté à la conception de matériaux inorganique à base l'ion de sulfate, obtenus par voie douce. Un grand nombre de complexes et de sels de sulfate ont été décrits dans la littérature, comme nous allons voir ultérieurement. Peut-être en raison de leurs utilisations antérieures dans la séparation des éléments de terres rares [95]. Néanmoins, les informations structurales restent limitées. On représente dans cette partie quelques exemples de structures citées dans la littérature à base de sulfate et de lanthanides.

- $(\text{H}_5\text{O}_2)(\text{H}_3\text{O})_2\text{Nd}(\text{SO}_4)$ et $(\text{H}_3\text{O})_2\text{Nd}(\text{HSO}_4)_3 \cdot \text{SO}_4$. (18), (19) [96]

les cristaux de (18), $(\text{H}_5\text{O}_2)(\text{H}_3\text{O})_2\text{Nd}(\text{SO}_4)$ ont été obtenus à partir un chauffage puis refroidissement lente d'une solution d'oxalate de néodyme et d'acide sulfurique (80%) à l'air libre. L'atome de néodyme Nd(III) est entouré par neuf d'atomes d'oxygène, également coordonné à neuf oxygènes dans la structure de (19).

Le composé $(\text{H}_3\text{O})_2\text{Nd}(\text{HSO}_4)_3 \cdot \text{SO}_4$ (19) a été obtenu lors de la réaction de Nd_2O_3 avec de l'acide chloro-sulfonique. La caractéristique structurale dans cette structure est que les groupes sulfate (SO_4) et hydrogénosulfate (HSO_4) sont des ligands terminaux [96].

les monocristaux de (18), $(\text{H}_5\text{O}_2)(\text{H}_3\text{O})_2\text{Nd}(\text{SO}_4)$ ont été obtenus à partir un chauffage puis refroidissement lente d'une solution d'oxalate de néodyme et d'acide sulfurique (80%) à l'air libre. Dans la structure l'atome de néodyme Nd(III) est entouré par neuf d'atomes d'oxygène, également coordonné à neuf oxygènes dans la structure de (19).

Le composé $(\text{H}_3\text{O})_2\text{Nd}(\text{HSO}_4)_3 \cdot \text{SO}_4$ (19) a été obtenu lors de la réaction de Nd_2O_3 avec de l'acide chloro-sulfonique. La caractéristique structurale dans cette structure que les groupes sulfate (SO_4) et hydrogène sulfate (HSO_4) sont à côte [96].

- $(\text{H}_3\text{O})[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (20) [97]

La structure $(\text{H}_3\text{O})[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (20), cristallise dans le système monoclinique avec des paramètres de maille, $a = 9,359$ (4), $b = 9,926$ (4), $c = 8,444$ (3) Å, dans le groupe d'espace $P2_1/n$. La structure de (20) de plusieurs manières, semblable à celui de $\text{NaCe}(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$. Tel que La sphère de coordination de H_3O^+ est similaire à celle de Na^+ .

La structure est constituée d'un polyèdre de d'ions de Cr(III) CrO_9 irrégulière, ces atomes d'oxygène provenant de deux ions sulfate bidentés, de quatre atomes d'oxygène du sulfate monodentate et d'une molécule d'eau. Les ions oxonium sont présents sous forme d'ions isolés, participent au réseau grâce la liaison hydrogène [97].

- $(\text{H}_3\text{O})\text{Nd}(\text{SO}_4)_2$ (21) [98]

La structure cristalline de $(\text{H}_3\text{O})\text{Nd}(\text{SO}_4)_2$ (21), apparait sous forme des couches bidimensionnelles assemblées à partir de tétraèdres de sulfates SO_4 et de polyèdres de néodyme NdO_9 .

Les cations d'oxonium sont insérés entre les couches adjacentes pour obtenir un équilibre de charge, où ils participent aux interactions entre couches formant liaison hydrogène avec les atomes d'oxygènes provenant de groupe sulfate des couches adjacentes [98].

- $\text{NH}_4\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (22) [99]

Des monocristaux de $\text{NH}_4\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (22) ont été élaborés par évaporation lente d'une solution aqueuse de sulfate contenant des cations d'ammonium NH_4^+ et de Cérium et Ce(III). La structure cristalline obtenue est isotype avec d'autres structures de sulfates de terres rares d'ammonium du type : $(\text{NH}_4^+)\text{RE}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, où la résolution structurales complètes de la structure cristalline ont déjà été effectuées pour $\text{RE} = \text{Sm}$ [100] et La, Tb [101]. (Figure I.9)

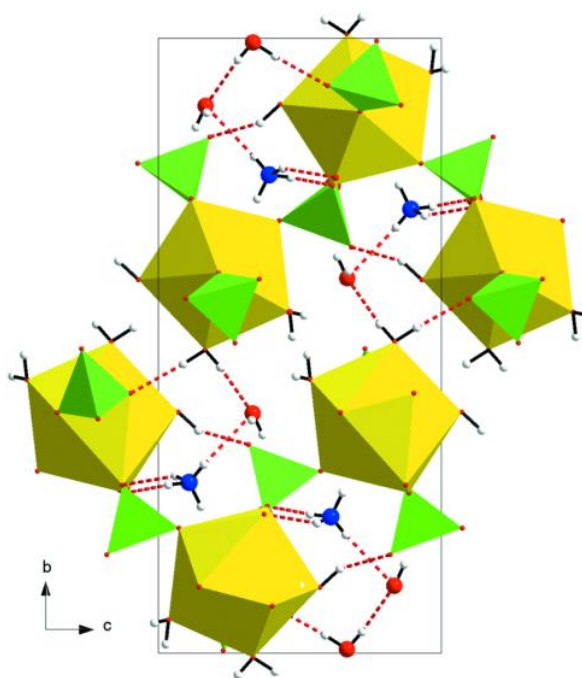


Figure I.9. Projection de la structure le long de [100]. Les polyèdres $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_6]$ sont jaunes, les tétraèdres SO_4 sont verts, les atomes O, N et H sont représentés en rouge, bleue et blanches respectivement. Les liaisons hydrogène sont indiquées par des lignes en pointillés.

I.11. Bibliographie

- [1]. S. Fordham, X. Wang, M. Bosch, H.-C. Zhou, *Lanthanide Metal-Organic Frameworks: Syntheses, Properties, and Potential Applications*, in *Lanthanide Metal-Organic Frameworks*, P. Cheng, Editor. **2015**, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. p. 1-27.
- [2]. H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi. *Nature*, 402, 276 (**1999**).
- [3]. J. Clarisse, Crystal growth of coordination polymers : synthesis, monitoring calorimetry and structural characterization. **2013**, Université Claude Bernard - Lyon I.
- [4]. G. Férey. *Chemical Society Reviews*, 37, 191-214 (**2008**).
- [5]. S. Kitagawa, R. Kitaura, S.-i. Noro. *Angewandte Chemie International Edition*, 43, 2334-2375 (**2004**).
- [6]. H.-C. J. Zhou, S. Kitagawa. *Chemical Society Reviews*, 43, 5415-5418 (**2014**).
- [7]. N. Stock, S. Biswas. *Chemical Reviews*, 112, 933-969 (**2012**).
- [8]. Y. Cui, B. Chen, G. Qian. *Coordination Chemistry Reviews*, 273-274, 76-86 (**2014**).
- [9]. X. Feng, X.-L. Ling, L. Liu, H.-L. Song, L.-Y. Wang, S.-W. Ng, B. Y. Su. *Dalton Transactions*, 42, 10292-10303 (**2013**).
- [10]. Y. Zhu, M. Zhu, L. Xia, Y. Wu, H. Hua, J. Xie. *Scientific Reports*, 6, 29728 (**2016**).
- [11]. M. Kadhom, B. Deng. *Applied Materials Today*, 11, 219-230 (**2018**).
- [12]. G. Maurin, C. Serre, A. Cooper, G. Férey. *Chemical Society Reviews*, 46, 3104-3107 (**2017**).
- [13]. S.-C. Chen, A.-Q. Dai, K.-L. Huang, Z.-H. Zhang, A.-J. Cui, M.-Y. He, Q. Chen. *Dalton Transactions*, 45, 3577-3589 (**2016**).
- [14]. O. K. Farha, A. Özgür Yazaydın, I. Eryazici, C. D. Malliakas, B. G. Hauser, M. G. Kanatzidis, S. T. Nguyen, R. Q. Snurr, J. T. Hupp. *Nature Chemistry*, 2, 944-948 (**2010**).
- [15]. A. U. Czaja, N. Trukhan, U. Müller. *Chemical Society Reviews*, 38, 1284-1293 (**2009**).
- [16]. C. Janiak. *Dalton Transactions*, 2781-2804 (**2003**).
- [17]. M. Mann, J. Kolis. *Journal of Crystal Growth*, 312, 461-465 (**2010**).
- [18]. R. Damgaard Poulsen, A. Bentien, M. Christensen, B. Brummerstedt Iversen. *Acta Crystallographica Section B*, 62, 245-254 (**2006**).
- [19]. C. Larabi, Surface organometallic chemistry on Metal Organic Frameworks (MOF) : synthesis, characterization and their application in catalysis. **2011**, Université Claude Bernard - Lyon I.
- [20]. J. Li, S. Cheng, Q. Zhao, P. Long, J. Dong. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 1377-1382 (**2009**).
- [21]. P. Chowdhury, C. Bikkina, D. Meister, F. Dreisbach, S. Gumma. *Microporous and Mesoporous Materials*, 117, 406-413 (**2009**).
- [22]. L. Zhang, J. Wang, T. Du, W. Zhang, W. Zhu, C. Yang, T. Yue, J. Sun, T. Li, J. Wang. *Inorganic Chemistry*, 58, 12573-12581 (**2019**).
- [23]. X. Cheng, A. Zhang, K. Hou, M. Liu, Y. Wang, C. Song, G. Zhang, X. Guo. *Dalton Transactions*, 42, 13698-13705 (**2013**).
- [24]. S. Marx, W. Kleist, A. Baiker. *Journal of Catalysis*, 281, 76-87 (**2011**).
- [25]. *Lanthanide Lewis Acids Catalysis*, in *Lewis Acids in Organic Synthesis*. p. 911-944.
- [26]. J. Gascon, A. Corma, F. Kapteijn, F. X. Llabrés i Xamena. *ACS Catalysis*, 4, 361-378 (**2014**).

- [27]. R. J. Kuppler, D. J. Timmons, Q.-R. Fang, J.-R. Li, T. A. Makal, M. D. Young, D. Yuan, D. Zhao, W. Zhuang, H.-C. Zhou. *Coordination Chemistry Reviews*, 253, 3042-3066 (2009).
- [28]. S. Opelt, S. Türk, E. Dietzsch, A. Henschel, S. Kaskel, E. Klemm. *Catalysis Communications*, 9, 1286-1290 (2008).
- [29]. S. Qiu, G. Zhu. *Coordination Chemistry Reviews*, 253, 2891-2911 (2009).
- [30]. J. Canivet, J. Bonnefoy, C. Daniel, A. Legrand, B. Coasne, D. Farrusseng. *New Journal of Chemistry*, 38, 3102-3111 (2014).
- [31]. J. Hagen, *Industrial catalysis: a practical approach*. (John Wiley & Sons, 2006). (2006).
- [32]. A. Z. Fadhel, Pollet, P., Liotta, C. L. & Eckert, C. a. *Molecules*, 15, 8400-8424 (2010).
- [33]. J.-M. Brunel, I. P. Holmes. *Angewandte Chemie International Edition*, 43, 2752-2778 (2004).
- [34]. R. J. H. Gregory. *Chemical Reviews*, 99, 3649-3682 (1999).
- [35]. K. Tetsuo, H. Takeshi, H. Tamejiro, T. Sadao, S. Tadao, O. Masashi, K. Takeshi, N. Kayoko, F. Toru. *Chemistry Letters*, 19, 1615-1618 (1990).
- [36]. X. Kang, W. Shang, Q. Zhu, J. Zhang, T. Jiang, B. Han, Z. Wu, Z. Li, X. Xing. *Chemical Science*, 6, 1668-1675 (2015).
- [37]. M. North, M. Omedes-Pujol, C. Young. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 10, 4289-4298 (2012).
- [38]. M. North, D. L. Usanov, C. Young. *Chemical Reviews*, 108, 5146-5226 (2008).
- [39]. P. K. Batista, D. J. M. Alves, M. O. Rodrigues, G. F. de Sá, S. A. Junior, J. A. Vale. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 379, 68-71 (2013).
- [40]. L. Wang, G.-B. Xue. *Journal of Molecular Structure*, 1198, 126919 (2019).
- [41]. A. Leveque, P. Maestro, *Terres Rares (Techniques de l'ingénieur)*. Ed. Techniques Ingénieur.
- [42]. N. K. e. P. Scott, *The f-elements*. Oxford University Press : New York. (1999).
- [43]. S. Kobayashi. *Synlett*, 1994, 689-701 (1994).
- [44]. S. Kobayashi, M. Sugiura, H. Kitagawa, W. W. L. Lam. *Chemical Reviews*, 102, 2227-2302 (2002).
- [45]. J. Hu, L. Huang, X. Yao, L. Qin, Y. Li, Z. Guo, H. Zheng, Z. Xue. *Inorganic Chemistry*, 50, 2404-2414 (2011).
- [46]. L. Yang, S. Zhang, X. Qu, Q. Yang, X. Liu, Q. Wei, G. Xie, S. Chen. *Journal of Solid State Chemistry*, 231, 223-229 (2015).
- [47]. R. L. LaDuca. *Coordination Chemistry Reviews*, 253, 1759-1792 (2009).
- [48]. A. Grodzicki, I. Łakomska, P. Piszczek, I. Szymańska, E. Szłyk. *Coordination Chemistry Reviews*, 249, 2232-2258 (2005).
- [49]. P. Ma, F. Hu, J. Wang, J. Niu. *Coordination Chemistry Reviews*, 378, 281-309 (2019).
- [50]. M. Mikuriya, D. Yoshioka, M. Handa. *Coordination Chemistry Reviews*, 250, 2194-2211 (2006).
- [51]. Z.-F. Wu, B. Tan, W. P. Lustig, E. Velasco, H. Wang, X.-Y. Huang, J. Li. *Coordination Chemistry Reviews*, 399, 213025 (2019).
- [52]. L. Götzke, G. Schaper, J. März, P. Kaden, N. Huittinen, T. Stumpf, K. K. K. Kammerlander, E. Brunner, P. Hahn, A. Mehnert, B. Kersting, T. Henle, L. F. Lindoy, G. Zanon, J. J. Weigand. *Coordination Chemistry Reviews*, 386, 267-309 (2019).
- [53]. R. Janicki, A. Mondry, P. Starynowicz. *Coordination Chemistry Reviews*, 340, 98-133 (2017).
- [54]. A. Ouchi, Y. Suzuki, Y. Ohki, Y. Koizumi. *Coordination Chemistry Reviews*, 92, 29-43 (1988).

- [55]. Y.-F. W. Chih-Chieh Wang, Szu-Yu Ke, Yanbin Xiu, Gene-Hsiang Lee, Bo-Hao Chen, Yu-Chun Chuang. *AIMS Materials Science*, 5, 145-155 (2018).
- [56]. S. Cohen, J. R. Lacher, J. D. Park. *Journal of the American Chemical Society*, 81, 3480-3480 (1959).
- [57]. H. AKKARI, Synthèse, étude structurale par diffraction des rayons x et caractérisation thermique de squarates de lanthanide à anions mixtes. 2007, Université Mentouri Constantine.
- [58]. S. S. Massoud, F. R. Louka, F. A. Mautner. *CrystEngComm*, 17, 7604-7617 (2015).
- [59]. P.-L. Fabre, P. Castan, D. Deguenon, N. Paillous. *Canadian Journal of Chemistry*, 73, 1298-1304 (1995).
- [60]. J. C. Trombe, J. F. Petit, A. Gleizes. *European journal of solid state and inorganic chemistry*, 28, 669-681 (1991).
- [61]. M. Dan, C. N. R. Rao. *Solid State Sciences*, 5, 615-620 (2003).
- [62]. C. E. Rowland, C. L. Cahill. *Inorganic Chemistry*, 49, 6716-6724 (2010).
- [63]. Z. Louiza, Synthèse, structure cristalline et réactivité de nouveaux matériaux inorganiques poreux. 2018, Université Kasdi Merbah – Ouargla.
- [64]. S. Cohen, S. G. Cohen. *Journal of the American Chemical Society*, 88, 1533-1536 (1966).
- [65]. K.-S. Lee, J. Jung Kweon, I.-H. Oh, C. Eui Lee. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 73, 890-895 (2012).
- [66]. D. Semmingsen, J. Feder. *Solid State Communications*, 15, 1369-1372 (1974).
- [67]. D. Semmingsen, F. J. Hollander, T. F. Koetzle. *The Journal of Chemical Physics*, 66, 4405-4412 (1977).
- [68]. R. West, D. L. Powell. *Journal of the American Chemical Society*, 85, 2577-2579 (1963).
- [69]. S. Biswas, A. K. Mondal, S. Konar. *Inorganic Chemistry*, 55, 2085-2090 (2016).
- [70]. A. Bensaddek, H. Akkari, V. Kinzhybalov. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 29, 302-307 (2019).
- [71]. H. Lu, X. Guo, Y. Wang, K. Diefenbach, L. Chen, J.-Q. Wang, J. Lin, S. Wang. *Dalton Transactions*, 48, 12808-12811 (2019).
- [72]. C.-C. Wang, W.-C. Chung, H.-W. Lin, S.-C. Dai, J.-S. Shiu, G.-H. Lee, H.-S. Sheu, W. Lee. *CrystEngComm*, 13, 2130-2136 (2011).
- [73]. L. Wang, W. Gu, X.-J. Deng, L.-F. Zeng, S.-Y. Liao, M. Zhang, L.-Y. Yang, X. Liu. *Australian Journal of Chemistry*, 64, 1373-1382 (2011).
- [74]. J. Carranza, C. Brennan, J. Sletten, B. Vangdal, P. Rillema, F. Lloret, M. Julve. *New Journal of Chemistry*, 27, 1775-1783 (2003).
- [75]. X.-Y. Lin, L.-M. Zhao, D.-H. Wang, Y.-K. Wang, M. Li, H.-H. Li, Z.-R. Chen. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 5, 189-199 (2018).
- [76]. S. L. Georgopoulos, R. Diniz, B. L. Rodrigues, L. F. C. de Oliveira. *Journal of Molecular Structure*, 741, 61-66 (2005).
- [77]. C.-C. Wang, C.-T. Kuo, J.-C. Yang, G.-H. Lee, W.-J. Shih, H.-S. Sheu. *Crystal Growth & Design*, 7, 1476-1482 (2007).
- [78]. S. Sharma, M. Jansen. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 634, 1911-1914 (2008).
- [79]. H. Zang, H. N. Miras, J. Yan, D.-L. Long, L. Cronin. *Journal of the American Chemical Society*, 134, 11376-11379 (2012).
- [80]. Y. Wang, M. Şerb, U. Englert. *Structural Chemistry*, 21, 203-211 (2010).
- [81]. C. E. Xanthopoulos, M. P. Sigalas, G. A. Katsoulos, C. A. Tsipis, C. C. Hadjikostas, A. Terzis, M. Mentzafos. *Inorganic Chemistry*, 32, 3743-3747 (1993).

- [82]. T. J. Foley, B. S. Harrison, A. S. Knefely, K. A. Abboud, J. R. Reynolds, K. S. Schanze, J. M. Boncella. *Inorganic Chemistry*, 42, 5023-5032 (2003).
- [83]. F. A. Mautner, M. Mikuriya, Y. Naka, F. R. Louka, S. S. Massoud. *Polyhedron*, 85, 110-116 (2015).
- [84]. B. Zheng, J. Bai. *CrystEngComm*, 11, 271-273 (2009).
- [85]. C. Näther, J. Greve, I. Jeß. *B: J Chem Sci*, 58, 52 (2003).
- [86]. C. Robl, A. Weiss. *B: J Chem Sci*, 41, 1341 (1986).
- [87]. A. Weiss, E. Riegler, C. Robl. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 41, 1329 (1986).
- [88]. C.-C. Wang, S.-Y. Ke, Y. Feng, M.-L. Ho, C.-K. Chang, Y.-C. Chuang, G.-H. Lee. *Polymers*, 11, 1369 (2019).
- [89]. Y.-T. Huang, Y.-C. Lai, S.-L. Wang. *Chemistry – A European Journal*, 18, 8614-8616 (2012).
- [90]. M. E. Medina, Y. Dumont, J.-M. Grenèche, F. Millange. *Chemical Communications*, 46, 7987-7989 (2010).
- [91]. S. Biswas, H. S. Jena, A. Adhikary, S. Konar. *Inorganic Chemistry*, 53, 3926-3928 (2014).
- [92]. S. Biswas, A. Adhikary, S. Goswami, S. Konar. *Dalton Transactions*, 42, 13331-13334 (2013).
- [93]. D. Min, S. W. Lee. *Inorganic Chemistry Communications*, 5, 978-983 (2002).
- [94]. Y.-S. Liu, M.-F. Tang, K.-H. Lii. *Dalton Transactions*, 9781-9786 (2009).
- [95]. L. Niinistö, *Inorganic Complexes of the Rare Earths*, in *Systematics and the Properties of the Lanthanides*, S.P. Sinha, Editor. 1983, Springer Netherlands: Dordrecht. p. 125-152.
- [96]. M. S. Wickleder. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 625, 474-480 (1999).
- [97]. B. M. Gatehouse, A. Pring. *Journal of Solid State Chemistry*, 38, 116-120 (1981).
- [98]. Z. Zhang, Z. Zhang. *Acta Crystallographica Section C*, 66, i9-i11 (2010).
- [99]. M. Boujelben, M. Toumi, T. Mhiri. *Acta Crystallographica Section E*, 63, i144-i145 (2007).
- [100]. B. Eriksson, L. O. Larsson, L. Niinistö, U. Skoglund. *Inorganic Chemistry*, 13, 290-295 (1974).
- [101]. C. J. Kepert, P. C. Junk, B. W. Skelton, A. H. White. *Australian Journal of Chemistry*, 52, 601-616 (1999).

Chapitre II :
Synthèse, Caractérisation et propriétés
catalytiques de
([Nd₂(H₂O)₁₀(C₄O₄)₃],(NH₄)₂(C₄O₄))_n (1)

II.1. Introduction

Afin d'explorer la synthèse de nouveaux lanthanide MOFs, une stratégie actuellement rencontrée est de former des polymères de coordination à partir de ligands organique comme des carboxylates aliphatique tel que oxalate [1], succinate [2], ou cyclique comme squarate [3]. Dans ce chapitre, nous intéresserons à ce dernier, nous rapportons la synthèse, la détermination structurale, l'étude thermique et spectroscopique de produit obtenu; squarate de Néodyme intercalant des ions ammonium et squarate libres $([\text{Nd}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}(\text{C}_4\text{O}_4)_3],(\text{NH}_4)_2(\text{C}_4\text{O}_4))_n$, noté (1) [4]. Une bref étude catalytique a été réalisée sans prise en compte plusieurs substrats, en essayant la réaction de la cyanosilylation, pour obtenir des informations utiles sur la propriété catalytique de composé (1).

II.2. Préparation

Le composé $([\text{Nd}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}(\text{C}_4\text{O}_4)_3],(\text{NH}_4)_2(\text{C}_4\text{O}_4))_n$ a été synthétisé, en ajoutant du HCl concentré (37%) à une suspension du chlorure de néodyme (125 mg, 0.5 mmol) pour obtenir une solution limpide. Ensuite, une solution de 4-dihydroxy-3-cyclobutène-1,2-dione, généralement appelé l'acide squarique (114 mg, 1 mmol), et de (245 mg, 1.75 mmol) de l'hexaméthylènetétramine "HMTA" ont aussi été ajoutées au mélange avec agitation lente et continue. Le mélange réactionnel a été finalement chauffé et maintenu à 65° C pendant trois heures. Trois semaines plus tard, des monocristaux de couleur rose et de forme lamellaire similaire appariaient. Les monocristaux obtenus, ont été collectés par filtration, lavés à l'eau distillée, et laissé sécher par évaporation lente à l'air libre.

II.3. Etude structurale

L'acquisition des données a été réalisée à 100°K. La collecte des données, l'affinement et la réduction des données ont été effectués respectivement avec les logiciels KM4-CCD, CrysAlisCCD et CrysAlisRED [9]. Une correction d'absorption analytique a été appliquée aux données avec l'utilisation de CrysAlisPro (Agilent Technologies) [10]. La structure a été résolue par les méthodes directes avec SIR92 [11] et affinée par la méthode de moindres carrés appliquées sur le carré des modules des facteurs de structure $|F^2|$ en utilisant le SHELXL-97 [12]. Tous les atomes non-hydrogène ont été localisés avec la synthèse de Fourier de différence. Les atomes d'hydrogène ont été traités par un mélange de raffinement indépendant et contraint. Les programmes Mercury [13] et Diamond [14] ont utilisées pour la

représentation graphique moléculaire du composé. Le fichier CIF contenant l'information complète sur la structure étudiée a été déposé au CCDC sous le numéro: 1581828.

Les détails des données cristallographiques, la collecte des données et l'affinement final figurent dans le Tableau II.1. Les distances et les angles des liaisons sélectionnées sont indiqués dans le Tableau II.2. Les détails sur les liaisons hydrogène sont présentés dans le Tableau II.3.

Tableau II.1 Les détails des données cristallographiques

Données Cristallographiques	
Formule brute	C ₈ H ₁₄ NNdO ₁₃
Formule chimique	([Nd ₂ (H ₂ O) ₁₀ (C ₄ O ₄) ₃],(NH ₄) ₂ (C ₄ O ₄)) _n
Masse molaire (g/mol)	476,44
Température (°K)	100
Système Cristallin, Groupe d'espace	Monoclinique, P2 ₁ /c (N°: 14)
Paramètres de maille	a = 7,4809(2) Å b = 27,8668(7) Å c = 6,7651(2) Å β = 103,956(2) °
Volume (Å ³), Z	1368,68(6), 4
Diffractomètre	XCalibur
Radiation type, Longueur d'onde (Å)	Mo Kα, 0,71073
coefficient d'absorption (mm ⁻¹), Densité calc (g.cm ⁻³)	3,87, 2,312
F(000)	932
Indices limites h, k, l	-10 ≤ h ≤ 10, -39 ≤ k ≤ 33, -9 ≤ l ≤ 9
Theta range for data collection (°)	2,8–30,7
Réflexions: Mesurées, Independent, Observées, R _{int}	7745, 3865, 3470, 0,025
(sin θ/λ) max (Å ⁻¹)	0,719
Final R indices (F ² > 2σ(F ²))	R ₁ = 0.024; wR ₂ = 0.051
Final R indices (all data)	R ₁ = 0.031; wR ₂ = 0.054
Goodness-Of-Fit on F ²	1,09
Données, Paramètres, Restreints	3865, 250, 21
Largest diff. peak, hole (e Å ⁻³)	0,81 and -1,13

Tableau II.2 : Les distances et les angles des liaisons sélectionnées

Dans le polyèdre NdO ₉			
O2 — Nd1 ⁱ	2,487(2)	O11 — Nd1	2,478(2)
O4 — Nd1	2,477(2)	O12 — Nd1	2,526(2)
O5 — Nd1	2,479(2)	O13 — Nd1	2,520(2)
O6 — Nd1 ⁱⁱ	2,536(2)	Nd1 — O2 ⁱⁱⁱ	2,487(2)
O9 — Nd1	2,458(2)	Nd1 — O6 ^{iv}	2,536(2)
O10—Nd1	2,504(2)		
Dans le tétraèdre NH ₄			
N—H1	0,85(1)	H1—N—H2	113(2)
N—H2	0,85(1)	H1—N—H3	101(3)
N—H3	0,85(1)	H2—N—H3	120(3)
N—H4	0,85(1)	H1—N—H4	105(3)
		H2—N—H4	107(3)
		H3—N—H4	110(2)
Dans le ligand de Squarate : Sq1(C1-C4) Trans			
<u>Liaisons</u>		<u>Angles</u>	
C1—O1	1,259 (3)	O1—C1—C4	134,6 (3)
C1—C4	1,464 (4)	O1—C1—C2	135,3 (3)
C1—C2	1,468 (4)	C4—C1—C2	90,0 (2)
C2—O2	1,251 (3)	O2—C2—C3	134,0 (2)
C2—C3	1,465 (4)	O2—C2—C1	136,0 (3)
C3—O3	1,257 (3)	C3—C2—C1	90,0 (2)
C3—C4	1,469 (4)	O3—C3—C2	134,4 (3)
C4—O4	1,258 (3)	O3—C3—C4	135,6 (3)
		C2—C3—C4	90,0 (2)
		O4—C4—C1	133,9 (2)
		O4—C4—C3	136,0 (3)
		C1—C4—C3	89,9 (2)

<u>Dans le ligands de Squarate : Sq2 (C5-C6) Tetra</u>			
<u>Liaisons</u>		<u>Angles</u>	
C5—O5	1,252(3)	O5—C5—C6 ^v	134,6 (3)
C5—C6 ^v	1,465(4)	O5—C5—C6	135,8 (3)
C5—C6	1,471(4)	C6—C5—C6 ^v	89,6 (2)
C6—O6	1,261(3)	O6—C6—C5 ^v	133,1 (3)
C6—C5 ^v	1,465(4)	O6—C6—C5	136,5 (3)
		C5—C6—C5 ^v	90,4 (2)
<u>Dans le ligand de Squarate : Sq3 (C7-C8) Libre</u>			
<u>Liaisons</u>		<u>Angles</u>	
C7—O7	1,257(3)	C7—C7—C8 ^{vi}	135,7(3)
C7—C8 ^{vi}	1,461(4)	O7—C7—C8	133,7(3)
C7—C8	1,462(4)	C8—C7—C8 ^{vi}	90,6(2)
C8—O8	1,256(3)	O8—C8—C7 ^{vi}	135,8(3)
C8—C7 ^{vi}	1,461(4)	O8—C8—C7	134,8(3)
		C7—C8—C7 ^{vi}	89,4(2)

Codes de symétrie : (v) -x+1, -y, -z ; (vi) -x+2, -y, -z

Tableau II.3 : liaisons hydrogènes

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
interactions Intramoléculaire (Dans la couche Ln-MOFs)				
Aqua ligands-Sq1, Sq2				
O10-H10B...O3 ⁱ	0,84(1)	2,25(2)	3,012(3)	152(3)
O11-H11A...O1 ⁱⁱ	0,84(1)	1,87(1)	2,715(3)	178(3)
O12-H12A...O3	0,85(1)	1,87(1)	2,709(3)	171(3)
O13-H13A...O6 ⁱⁱⁱ	0,85(1)	1,94(1)	2,783(3)	171(3)
interactions Intermoléculaire : 1- Aqua ligands-Sq3				
O9-H9A...O7 ⁱ	0,84(1)	1,90(1)	2,745(3)	174(3)
O9-H9B...O8	0,85(1)	1,88(1)	2,729(3)	173(3)
O10-H10A...O7 ^{iv}	0,84(1)	1,85(1)	2,679(3)	165(3)
O11-H11B...O8 ⁱ	0,84(1)	1,96(1)	2,795(3)	174(3)
O12-H12B...O8 ^v	0,85(1)	1,95(1)	2,789(3)	173(3)

O13-H13B...O7 ^{iv}	0,85(1)	1,92(1)	2,722(3)	157(3)
interactions Intermoléculaire : 2- Ammonium-Sq1, O10, O12				
N-H1...O2 ⁱⁱ	0,85(1)	2,16(2)	2,899(3)	146(3)
N-H2...O1 ^v	0,85(1)	2,02(1)	2,841(4)	161(3)
N-H3...O3 ⁱ	0,85(1)	2,27(1)	3,098(4)	162(3)
N-H4...O4 ^v	0,86(1)	2,39(2)	3,088(4)	140(3)
N-H1...O12	0,85(1)	2,35(2)	3,041(4)	139(3)

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

II.4. Description de la structure

II.4.1. L'unité asymétrique

Le composé $([\text{Nd}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}(\text{C}_4\text{O}_4)_3], (\text{NH}_4)_2(\text{C}_4\text{O}_4))_n$ a été obtenu sous forme de monocristaux de couleur rose et de la forme lamellaire. L'étude par la diffraction des rayons X révèle que le composé cristallise dans le système monoclinique avec le groupe d'espace $P2_1/c$ ($N^\circ:14$), dont les paramètres de maille sont : $a=7,4809(2)$, $b=27,8668(7)$, $c=6,7651(2)$ et $\beta=103,956^\circ$ (2). L'unité asymétrique est constituée d'un centre métallique de néodyme de valence trois Nd(III), trois ligands squarate dont deux sont demi-coordonnés et l'un de ces derniers se trouve à l'état libre, Cinq molécules d'eau coordonnées (O₉, O₁₀, O₁₁, O₁₂, O₁₃). La charge globale du complexe est contrebalancée par un cation d'ammonium NH₄⁺ (Figure II.1).

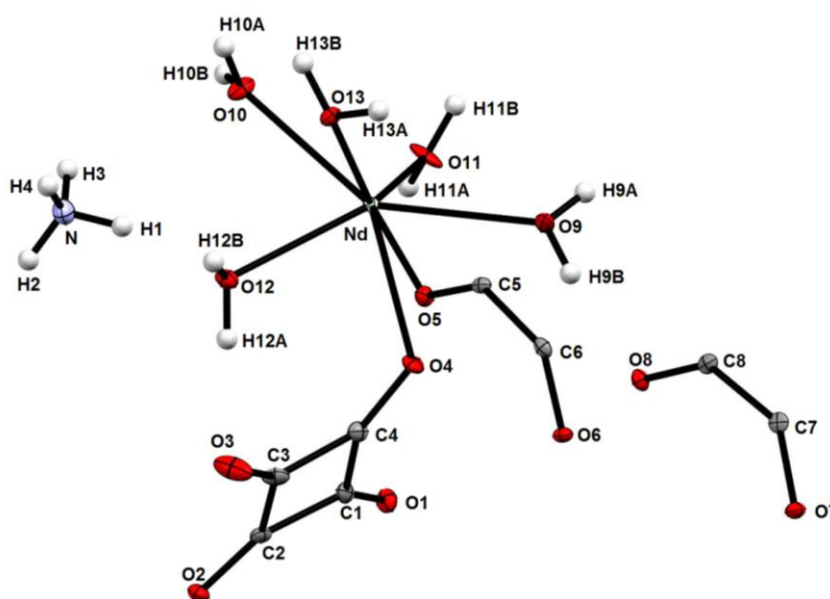


Figure II.1. Représentation du $([\text{Nd}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}(\text{C}_4\text{O}_4)_3], (\text{NH}_4)_2(\text{C}_4\text{O}_4))$. Les ellipsoïdes d'agitation thermique englobent 50% de la densité électronique.

II.4.2. La structure tridimensionnelle

Cette nouvelle structure, $([\text{Nd}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}(\text{C}_4\text{O}_4)_3],(\text{NH}_4)_2(\text{C}_4\text{O}_4))_n$, est résolue à partir de diffraction des rayons X par monocristal (tableau II.1). D'après une investigation systématique à l'aide de la base de données CSD version 5.39 (mise à jour de Jan 2019), aucune structure du ligand de squarate analogue de ce dernier, elle est composée de deux couches complètement différentes, l'une de type néodyme-squarate et l'autre est un enchainement des molécules de solvation cations et anions (ammonium-squarate) qui sont situées superposables selon l'axe a (Figure II.2) en distant de $\frac{1}{2}a$ (Figure II.4).

Cette disposition des chaînes n'est pas particulière, car il existe plusieurs structures similaires à ce type de structures formé en deux couches l'une des sels et l'autre un MOFs en citant, le type de structures consistait en deux couches l'un de sel et l'autre MOFs, on rappelle $(\text{NH}_4)_6[\text{Nb}_2(\text{S}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4](\text{C}_2\text{O}_4)$ [5], ainsi que la structure d'acide benzène-tétracarboxylique [6].

De façon supramoléculaire (Figure II.2, Figure II.3), la structure peut être décrite comme une alternance des couches polymériques appelés souvent : Ln-MOF (Lanthanide Metal Organic Frameworks) [7], qui sont également connus comme un type de polymère de coordination (CPs) [8], intercalant la couche cation-anion du squarate et ammonium comme ions libres.

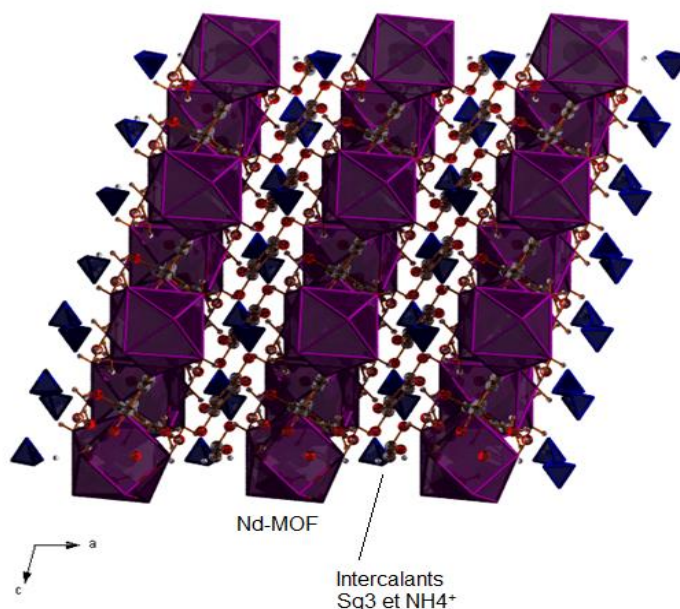


Figure II.2 : Représentation des couches Nd-MOFs intercalant des ions libres squarate et ammonium selon l'axe b

La structure étudiée est constituée d'une alternance régulière des couches organiques-inorganiques formée ainsi un réseau Néodyme-Squarate ou Nd-MOF, qui s'étend en deux dimension 2D sur le plan bc (Figure II.7), et des couches ammonium-squarates, formées essentiellement par les cations d'ammonium NH_4^+ et les anions de ligand squarate libre (Figure II.9) avec une distance intercouche de l'ordre de 3,740 Å à 1/2 de a . Ces couches sont reliés entre elles pour former un réseau tridimensionnel par la liaison hydrogène (tableau II.3).

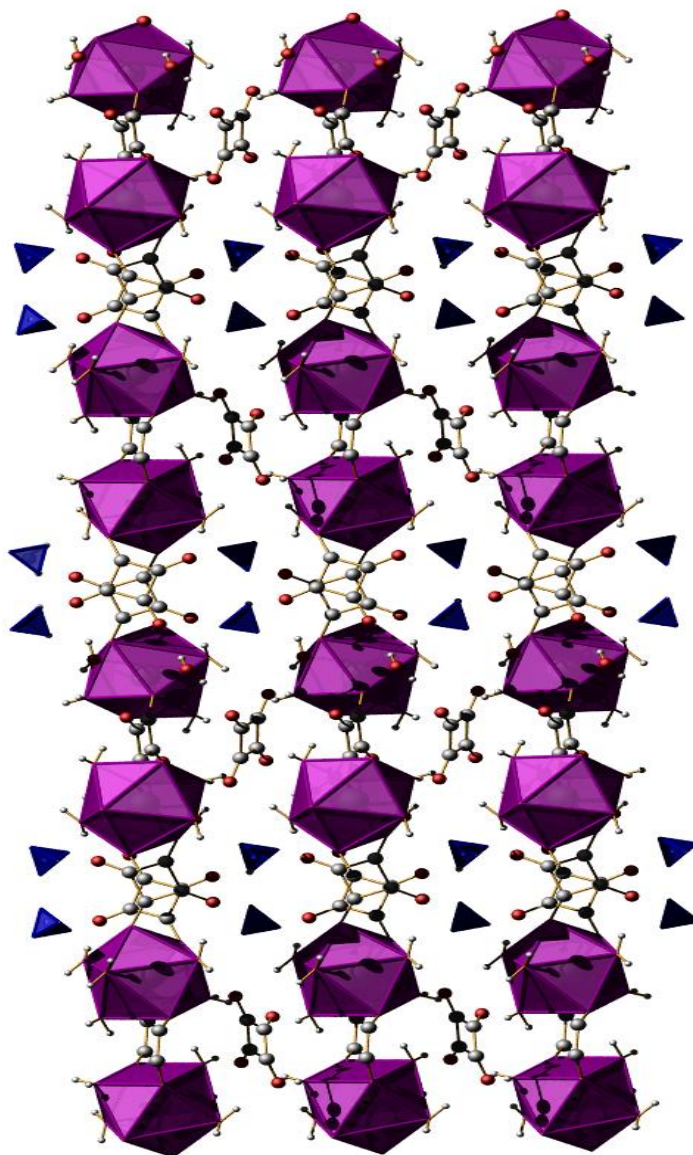


Figure II.3 : Représentation des Couches Nd-MOFs intercalant du squarate et ammonium ions libre selon l'axe c

On note que l'anion de squarate cyclique (C1, C2, C3, C4), (C5, C6), (C7, C8) sont nommées respectivement Sq1, Sq2, Sq3 représentent les différents ions de ligand de squarate.

II.4.3. La couche Nd-MOF

Les couches Nd-MOF s'alignent parallèlement au plans bc . Cet enchainement bidimensionnel de ces couches polymériques est assuré par l'interconnexion des polyèdres entre elles via les deux ligands de squarate Sq1 et Sq2, formant un polymère de coordination étendu suivant le plan (200) (figure II.4). La distance entre ces couches et par translation de $\frac{1}{2}a$ devient de même valeur du paramètre a , et de valeur 7.4809(2) Å (Figure II.6).

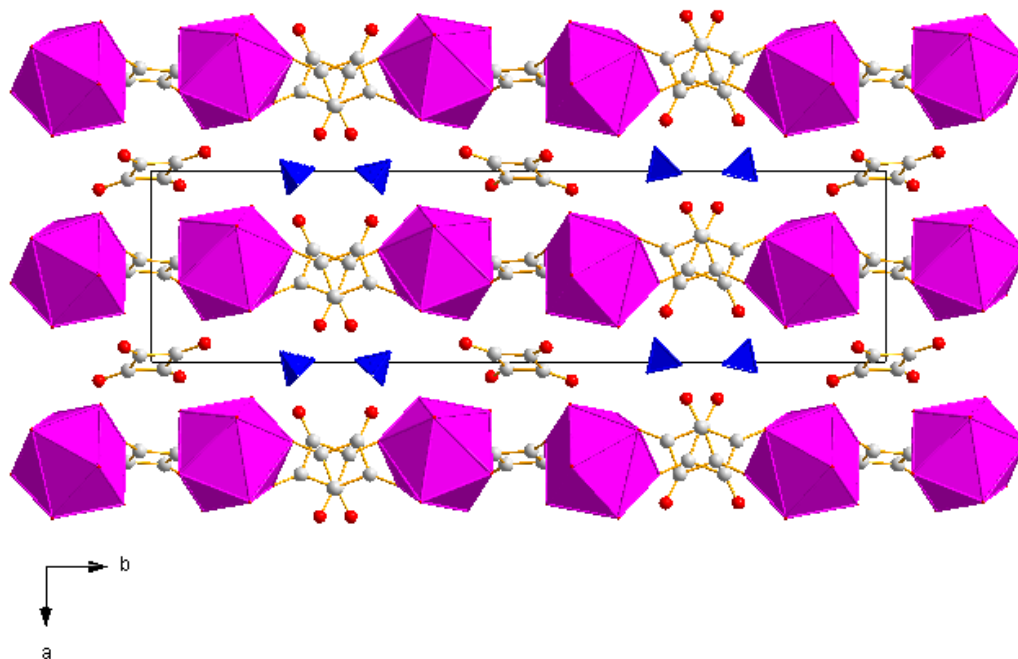
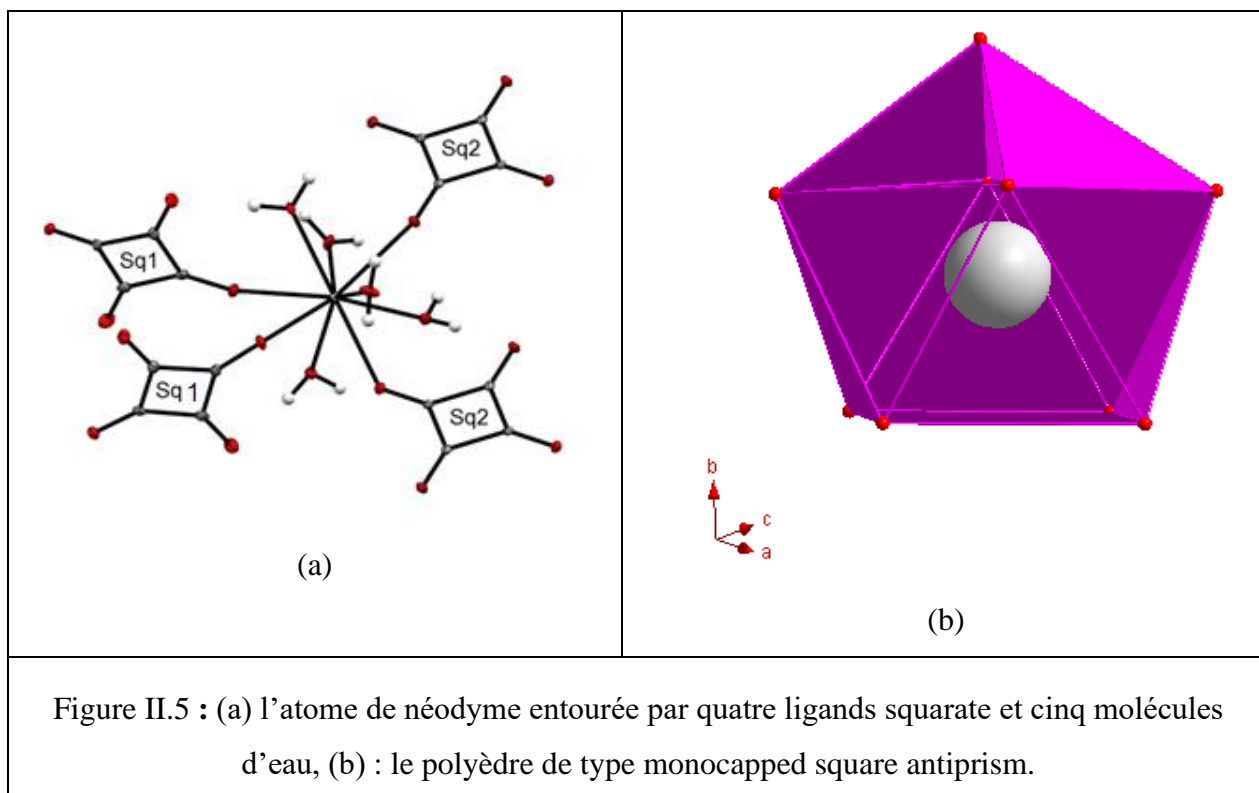


Figure II.4 : Représentation des couches Nd-MOF parallèle au plan (200)

Les polyèdres NdO₉ possèdent une géométrie régulière de type Antiprisme carré monocappé (monocapped square antiprism) (Figure II.5, (b)).

Les longueurs des liaisons de l'atome de néodyme et les atomes d'oxygène Nd-O dans le polyèdre est de 2,4583 (2) à 2,536 (2) Å (distance moyenne est de l'ordre de de 2,497 (2) Å, où chaque atome de Nd(III) liées avec cinq molécules d'eau via les atomes d'oxygène (O9~O13) et deux atomes d'oxygène pontés provenant du ligand squarate (Sq1) (C1~C4) avec le mode de coordination μ_2 -trans bimonodentate. Les deux autres sites de coordination restants, sont occupés par deux atomes d'oxygène provenant du ligand squarate (Sq2) (C5~C6) en mode de coordination μ_4 -tétramodentate (Figure II.7).



dans le plan (200), chaque polyèdre Nd est entouré par neuf atomes d'oxygènes via deux sq1, et deux sq2 (Figure II.5, (a)), avec une distance interatomique Nd---Nd pontée avec la séquence Nd-O₅-C₅-C₆-O₆-Nd dans le plan *bc* et parallèle à la direction *c* par des atomes d'oxygène (O₅, O₆) de sq2 est égal à la paramètre *c*, alors que dans la direction *b* la distance est 5,936 Å (Figure II.6), formant un carré peu déformé, ou les deux distances diagonalement sont 9,110 Å et 8,889 Å.

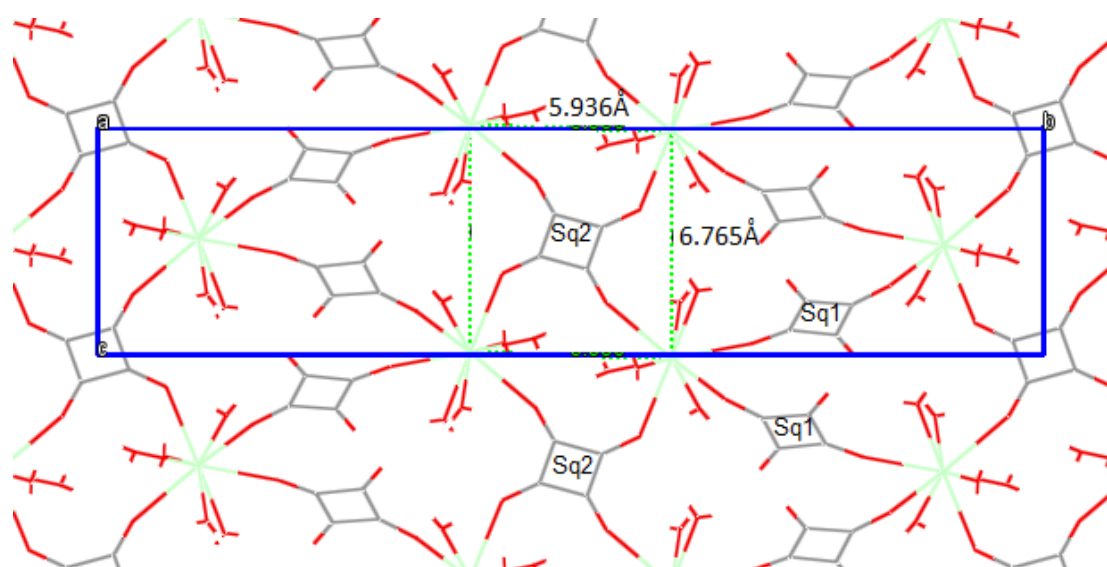


Figure II.6 : Représentation des distances entre deux atomes de Nd dans le plan (200).

Les polyèdres de coordination NdO_9 sont reliés entre eux via $\text{sq}2$ avec le mode de coordination tetramonodentate en montrant des rubans $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_5(\mu_4\text{-sq}2)]$ le long de $[001]$, où les rubans eux-mêmes sont interconnectés par $\text{sq}1$ avec le mode de coordination transbimonodentate pour former une couche polymérique étendue de type Nd-MOF (Figure II.6, Figure II.7). Les interactions intramolécules sont montrées entre les ligands aquatiques O_{10} , O_{12} et les oxygènes de ligands squarate O_1 et O_3 de $\text{Sq}1$ tableau II.3.

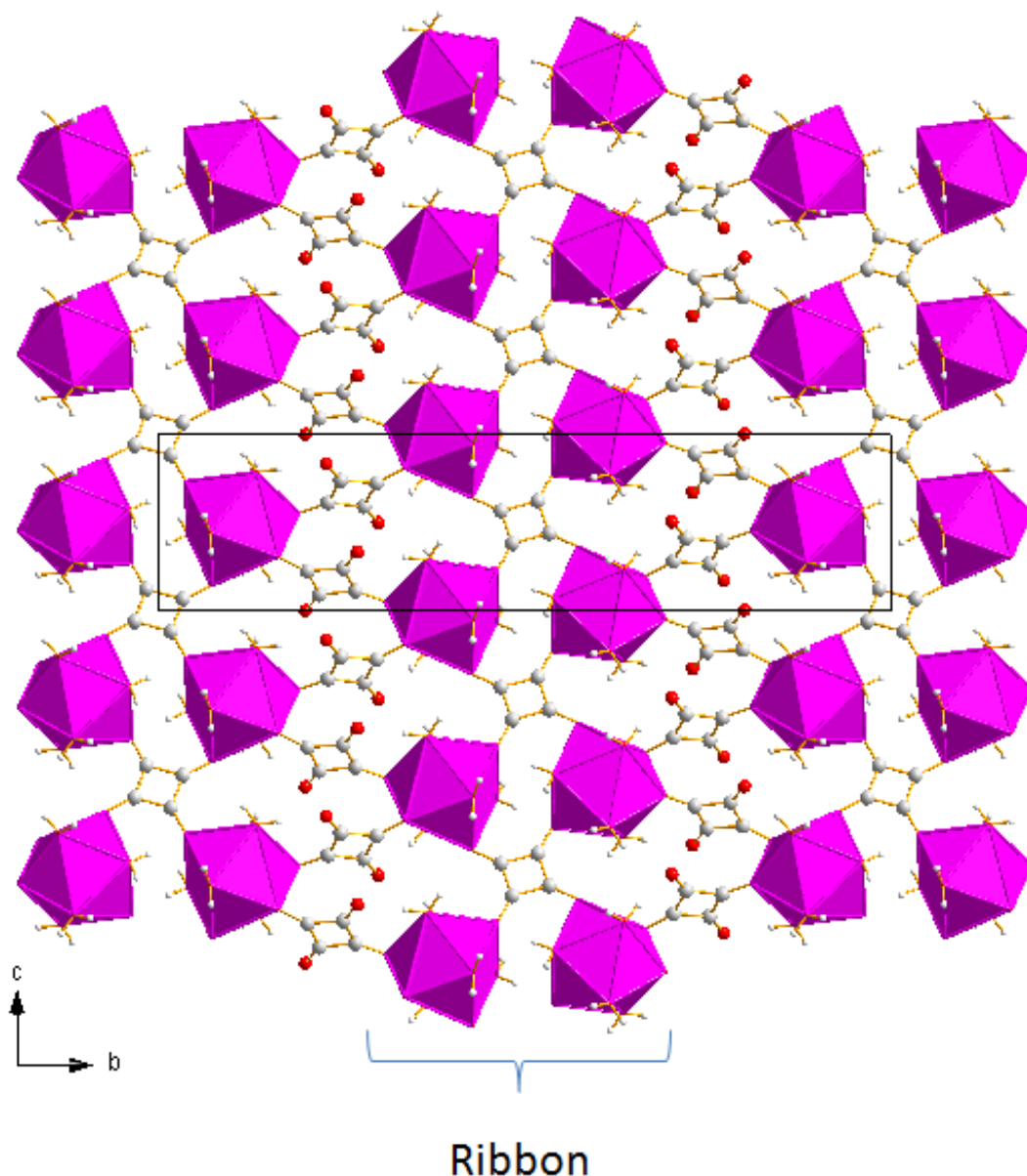


Figure II.7 : Projection de la couche Nd – MOF le long de l'axe a, montrant les rubans $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_5(\mu_4\text{-Sq}2)]$ le long la direction $[001]$ (polyèdre rose: NdO_9)

II.4.5. Le cation NH_4^+

Les groupements d'ammonium représentés dans la Figure II.8 ; se développent en zigzag le long de l'axe c . Ils sont situés approximativement à $\frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$ de l'axe b (Figure II.9). Les cations se trouvent entre les anions $\text{Sq}3$ avec une distance cation-cation est de l'ordre de $4,486 \text{ \AA}$.

L'entité cationique possède une géométrie tétraédrique. Elle est basée sur l'atome d'azote ou ce dernier est entouré par trois atomes d'hydrogène et forme des liaisons hydrogène faible de type $\text{N-H}\cdots\text{O}$:

- entre les groupements ammonium comme un groupement donneur et les anions squarates via les atomes d'oxygènes ($\text{N1-H1A}\cdots\text{O2}^i$)
- deux liaisons hydrogène de type $\text{N-H}\cdots\text{O10}$, $\text{N-H}\cdots\text{O12}$ sont formées entre la molécule d'eau et les groupements squarates.

Les ions sq^{-2} libres sont situés à proximité des groupements NH_4^+ chargés positivement, ce qui contribue à la stabilisation de charges.

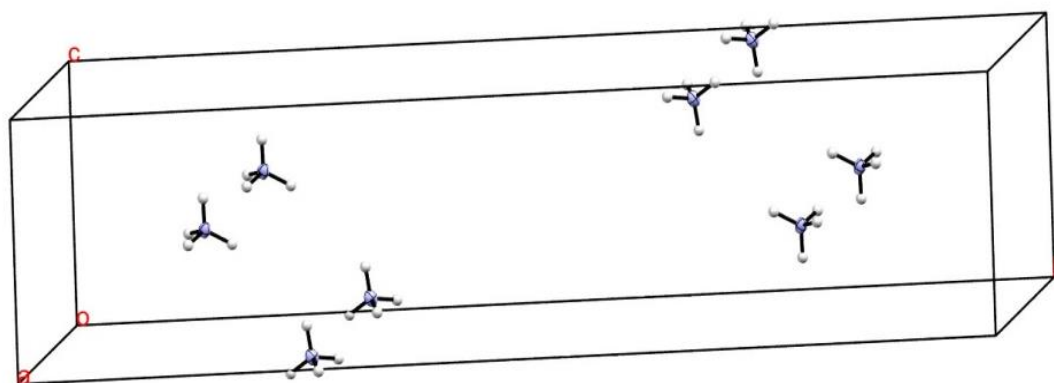


Figure II.8 : Projection de l'entité Ammonium NH_4^+

Les caractéristiques géométriques de ce cation (Tableau II.2) concordent avec celle de $\text{HOOC-C}_7\text{H}_6\text{-NH}_3^+$ dans la structure de 2-carboxyle-4-methylanilinium de chlorure monohydrate étendue suivant l'axe a .

II.4.6. La couche cation-anion

La couche cation-anion se trouve parallèlement au plan (100), elle est constitué par les cations ammonium et les anions squarate libres ($\text{Sq}3$) ($\text{C7}\sim\text{C8}$) (Figure II.9), où les anions

squarate Sq3 s'alignent le long l'axe c occupants ainsi les sommets dans la même orientation, et au centre des plans bc . On note aussi que la distance inter couches Sq3-Sq3 est égale à $b/2$.

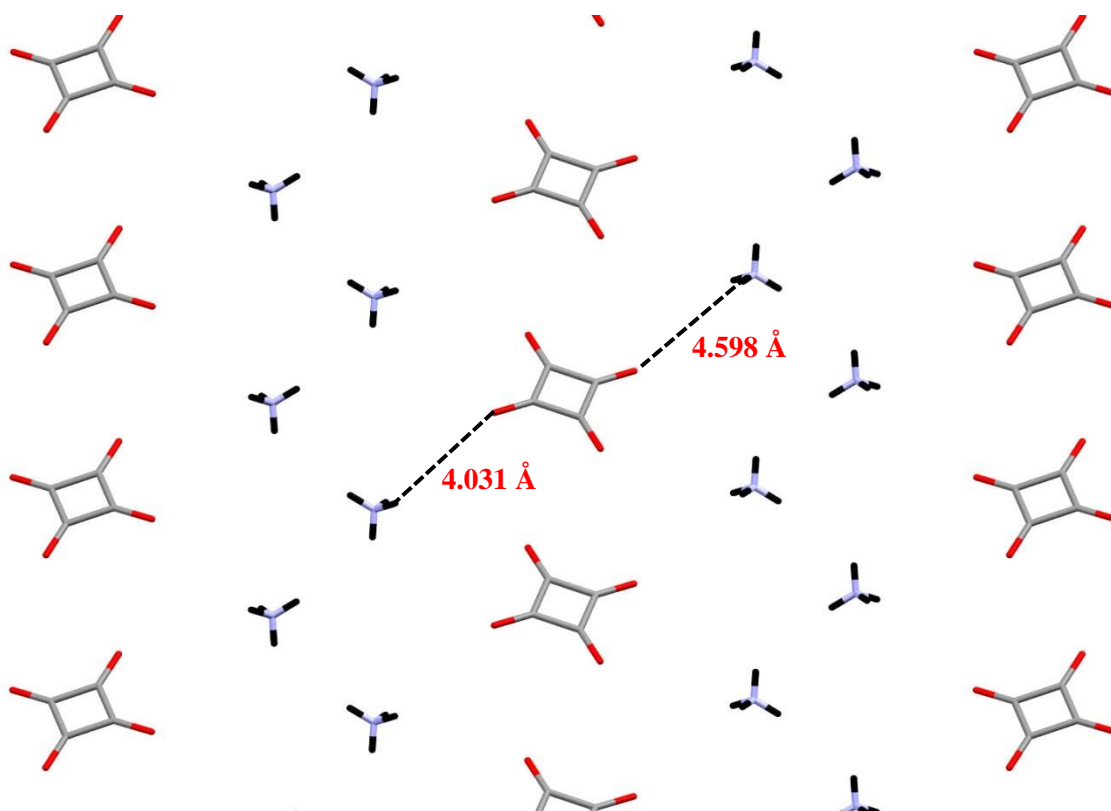


Figure II.9 : Représentation de la couche cation-anion NH_4^+ -Sq3 dans le plan (100)

Les tétraèdres NH_4^+ forment des chaînes unidimensionnelles et se développent en zigzag le long de l'axe c . Ils sont situés en sandwich entre deux chaînes d'ions libres Sq3 à $b/4$ et $3b/4$ via la séquence $\dots\text{Sq3-NH}_4^+-\text{Sq3-NH}_4^+\dots$ à distance de $1/4$ de paramètre b ($b=27.867$) la valeur au moyen est 6.96675\AA . (Figure II.9).

Pour cette raison, Il est évident qu'il n'y a pas des interactions anions-cations ou la distance minimale donneur-accepteur est de l'ordre de à $4,598\text{\AA}$ (aucune liaison d'hydrogène de type $\text{N-H}\dots\text{O7}$ et $\text{N-H}\dots\text{O8}$ dans le tableau II.3).

La chaîne polymérique Ln-MOF est stabilisée par des liaisons hydrogène intramonomères de type $\text{Ow-H}\dots\text{O}$ entre les oxygènes des molécules d'eau O10, O12 et O13 et les oxygènes des groupements squarate (figure. II.10).

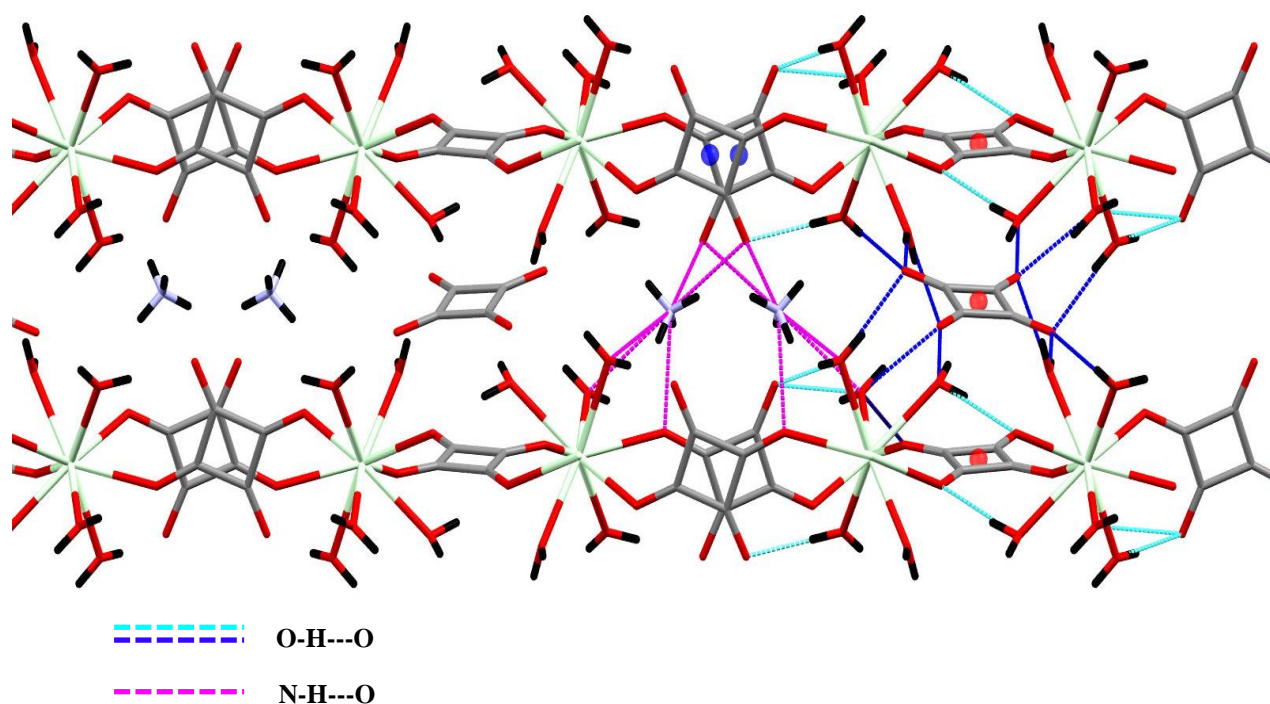
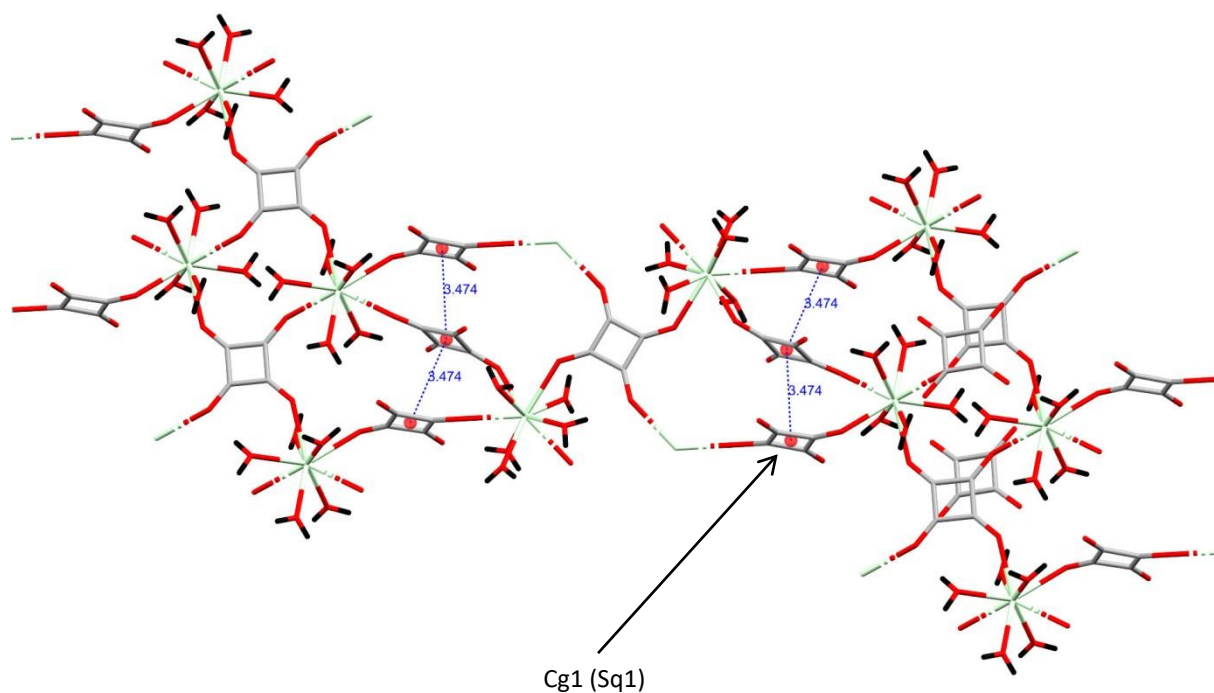


Figure II.10 : liaisons hydrogènes intra et inter monomères de type O-H...O et de N-H...O.

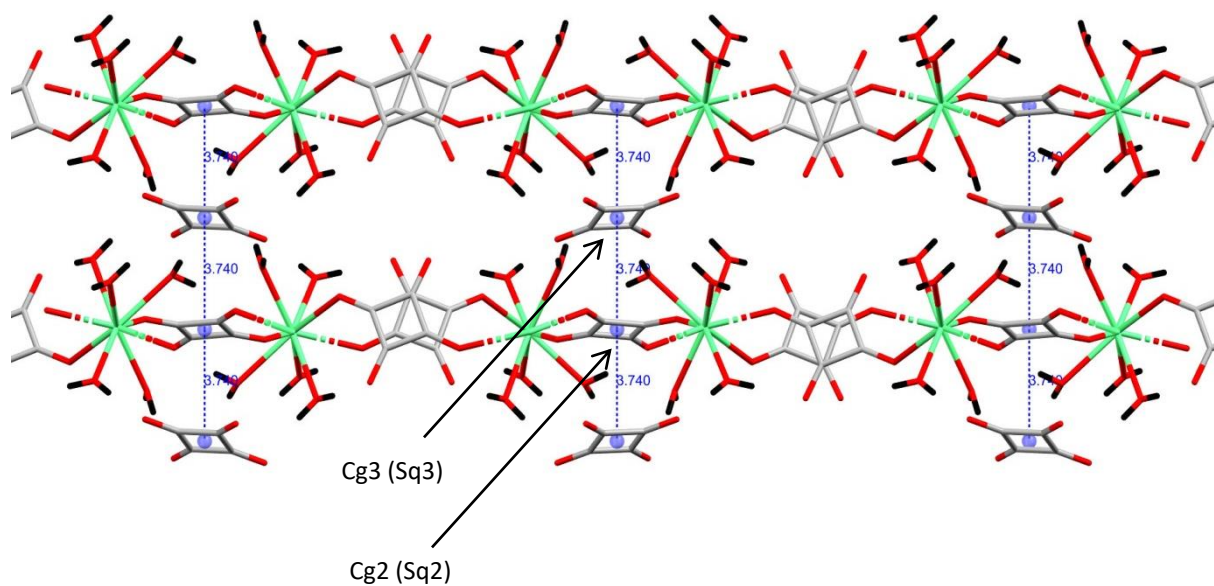
Les cations d'ammonium et anions squarate libres mis en sandwich entre les chaînes polymériques Ln-MOF jouent un rôle très important pour former et stabiliser le réseau bidimensionnel parallèlement au plan (ac) en reliant les chaînes Nd-MOF entre elles via les liaisons hydrogène intermoléculaires de type :

- 1) N-H...O entre les ions d'ammonium et les oxygènes des groupements squarate coordonnés aux centres métalliques Nd(III).
- 2) O-H...O entre molécules d'eaux coordonnées aux Nd(III) et les oxygènes des groupements squarate libres.

Et en plus, l'architecture structurale bidimensionnelle du complexe est également stabilisée par les interactions de type $\pi \dots \pi$ entre les deux groupements squarates ; d'une part entre les deux groupements squarates Sq1-Sq1 avec une distance Cg1-Cg1 de 3,474 (1) Å. et d'autre part : entre les deux groupements squarates Sq2-Sq3 (libre) avec une distance centroïde-centroïde Cg2-Cg3 de l'ordre de 3,740 (1) Å. (Figure II.10 (a) et (b), Tableau II.3).



(a)



(b)

Figure II.11 : Représentation des interactions $\pi \dots \pi$ stacking (a) entre les deux groupements squarates Sq1-Sq1 avec une distance Cg1-Cg1 de 3,474 (1) Å. (b) entre les deux groupements squarates Sq2-Sq3 (libre) avec une distance Cg2-Cg3 de 3,740 (1) Å.

II.5. Analyse thermique

Pour étudier la stabilité thermique de $([\text{Nd}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}(\text{C}_4\text{O}_4)_3],(\text{NH}_4)_2(\text{C}_4\text{O}_4))_n$, nous avons effectué l'analyse thermogravimétrique ATG, couplée à l'analyse thermique différentielle ATD, qui nous ont permis de suivre et de mettre en évidence les phénomènes thermiques qui se produisent durant de la caractérisation thermique.

L'analyse ATG/ATD (figure II.12), a été réalisée à l'aide d'un analyseur thermogravimétrique (SETSYS 16, SETARAM, France) fonctionnant sous atmosphère d'azote dans le domaine de la température de 30 jusqu'à 1200 °C, avec une vitesse de chauffe de 10°C/min. L'acquisition et le traitement des données sont réalisés sur une masse initiale d'expérience de $m_0=8,488$ mg.

La courbe ATG/ATD présente trois processus principaux de la perte de masse de $([\text{Nd}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}(\text{C}_4\text{O}_4)_3],(\text{NH}_4)_2(\text{C}_4\text{O}_4))_n$.

Le premier processus s'effectue dans le domaine thermique de $T=100^\circ\text{C}$ jusqu'à 235°C , présente une perte de masse expérimentale de 18,96% (calculé: 18,90%), correspond clairement au départ de dix molécules d'eau coordonnées. Cette étape s'accompagne d'un pic endothermique intense à $T=137,4^\circ\text{C}$ correspondant au phénomène de déshydratation.

La deuxième étape, dans la plage thermique ($270 - 550^\circ\text{C}$), la perte de masse et de 38,03 % (calculé: 36,55%), présente la décomposition des groupes ammonium et squarate donnant un composé intermédiaire $\text{Nd}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2$ [18], suivie par une deuxième perte de masse concerne la décarbonatation de composé intermédiaire. La courbe ATD montre deux pics exothermiques fortes ($\text{ADT}_{\text{max}} = 391,29^\circ\text{C}$ et $404,14^\circ\text{C}$) en raison de la décomposition de la partie organique. La perte de masse de ces deux décompositions consécutives se termine autour 715°C , la proportion est de (trouvé 44,64%, calculé: 45,79%). Enfin, on a un effet endothermique ($\text{ATD}_{\text{max}} = 661,43^\circ\text{C}$) correspond à la décarbonatation du composé intermédiaire, conduisant à la formation de dioxyde de néodyme Nd_2O_3 .

La décomposition a été achevée à 730°C avec une perte de masse globale de 63,60% est en bon accord avec la perte de masse totale calculée de 64,69%. Le produit final est seulement l'oxyde de néodyme (Nd_2O_3) avec une proportion de 36,40% (calculé: 35,31%) est plus stable thermiquement jusqu'à 1200°C . La perte de masse totale est en bon ajustement avec la formule chimique déterminée à partir de l'analyse par diffraction des rayons X.

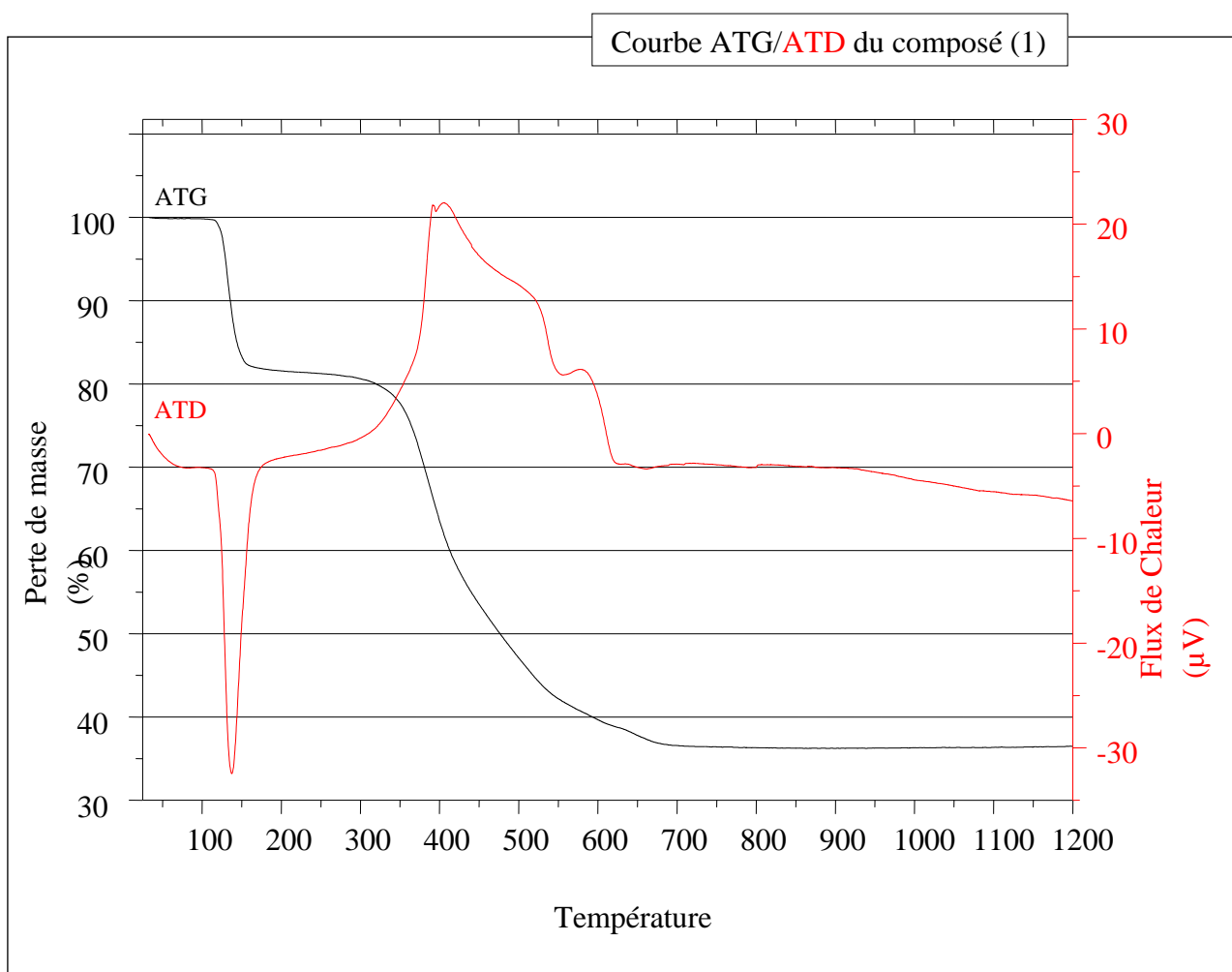


Figure II.12 : Analyse thermogravimétrique (ATG) et analyse thermique différentiel (ATD) de la décomposition de (1) sous flux de nitrogène (régime thermique : $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ entre 30°C et 1200°C).

II.6. Etude spectroscopique par IR

Le spectre infrarouge du composé présenté contient deux fortes larges bandes (Figure II.12). Le premier est environ 3413 cm^{-1} présente une mode d'étirement des liaisons O-H des molécules d'eau, suivi par une bande faible autour de 2942 cm^{-1} attribuée à l'étirement des liaisons N-H d'ammonium. Le deuxième bande située entre 1385 et 1635 cm^{-1} , où 1385 et 1406 cm^{-1} sont liés aux modes de torsion du cation ammonium [15], alors que la vibration de 1507 cm^{-1} peut être affecté au mode d'étirement de la liaison C-C du cycle aromatique.

Les pics proches de 705 cm^{-1} , 1095 cm^{-1} et 2214 cm^{-1} sont attribués à l'absorption des anions squarate [16, 17]. Enfin, l'étirement Nd-O donne lieu à des pics à 393 cm^{-1} .

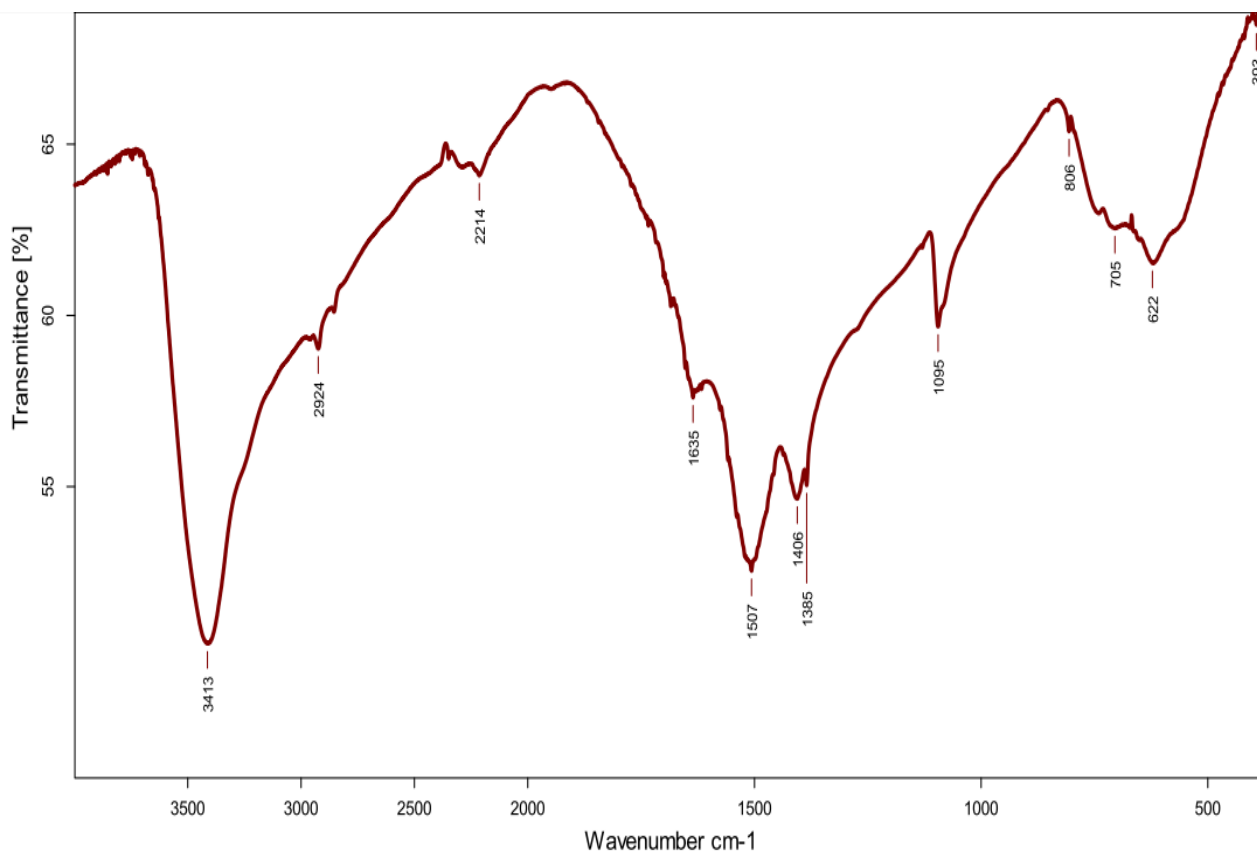


Figure II.13 : Le spectre IR de (1)

II.7. Application

II.7.1. La catalyse hétérogène

Les MOFs en général ont un grand potentiel dans le domaine de la catalyse. Actuellement, les catalyseurs sont utilisés dans la préparation de la plupart des produits chimiques les plus utilisés dans le monde. La surface spécifique et la porosité du MOFs, sont des caractéristiques les rendent parfaitement adaptés à une utilisation en tant que catalyseur. Les composés de coordination à base des lanthanides sont des catalyseurs attractifs de type acides de Lewis en synthèse organique. Leurs liaisons labiles entre le lanthanide et l'oxygène favorisent une dissociation facile des substrats, permettant une catalyse avec des taux de rotation élevés. Plus précisément, les MOFs de lanthanides sont considérés comme une classe prometteuse de catalyseurs verts car ils sont très stables dans l'eau et on peut les récupérer facilement à la fin de la réaction sans aucune déformation [19]. Ces catalyseurs sont très

efficaces dans plusieurs réactions organiques telles que : Fridel-Crafts, Diel-Alder, aldol, allylation et aza-Michael...etc. Dans cette dernière, le MOF-199 de formule chimique $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ est utilisé tel quel comme catalyseur [20]. Les Ln-MOFs agissent comme des catalyseurs acides de Lewis efficaces pour la cyanosilylation d'aldéhydes produisant des cyanohydrines avec un bon rendement dans un temps de réaction le plus court. La catalyse a été également effectuée par la cyanosilylation de substrats moins réactifs, tels que les cétones à température ambiante, en outre les Ln-MOFs pourraient être recyclés et réutilisés sans perte de leur cristallinité et de leur activité [21-23]. Les cyanohydrines sont des intermédiaires importants dans la production de produits pharmaceutiques, agrochimiques et autres composés biologiquement actifs utiles [24-26]. Toutes ces applications sont dans le domaine de la catalyse hétérogène. A cet égard, notre expérience consiste essentiellement sur cette directive à utiliser nos produits de type Ln-MOFs notamment le produit (1), synthétisé auparavant, comme catalyseur hétérogène. Dans ce sens, on a fait des tests catalytiques de la réaction de cyanosilylation des aldéhydes et des cétones, à température ambiante ($T=25^\circ\text{C}$).

II.7.2. Mode opératoire

Dans la réaction de la cyanosilylation, on utilise le catalyseur hétérogène Nd-MOF (1) à l'état solide (0,005 mmol), en ajoutant notre composé à un mélange contenant le benzaldéhyde correspond (0,5 mmol) et le cyanure de triméthylsilyle TMS-CN (0,6 mmol). Ensuite, le mélange a été dilué avec le dichlorométhane (4,5 ml), sous atmosphère d'argon et à la température ambiante (environ 25°C). Les conversions de réaction ont été déterminées et contrôlées (voir tableau ci-dessous) par l'analyse des spectres RMN du proton après 4 h et 20 h de réaction.

La réaction avec le benzaldéhyde est réussie avec le catalyseur (1), malgré le faible pourcentage du catalyseur (1 mol%), en obtenant après quatre heures un taux de 83% de conversion du benzaldéhyde en produit final qui est le 2-phényl-2-(triméthylsilyloxy) éthane nitrile comme indiquée dans le schéma réactionnel de la figure II.14

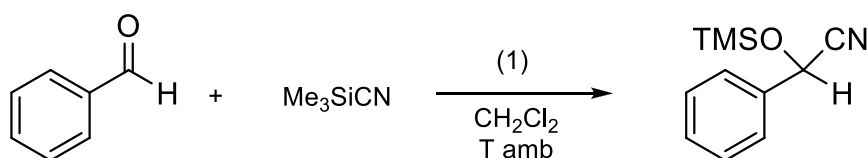


Figure II.14 : Schéma réactionnel de conversion du benzaldéhyde en présence du composé $([\text{Nd}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}(\text{C}_4\text{O}_4)_3], (\text{NH}_4)_2(\text{C}_4\text{O}_4))_n$ (1).

Tableau II.4 : Résultat de la cyanosilylation catalytique d'aldéhyde en présence du composé $([\text{Nd}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}(\text{C}_4\text{O}_4)_3], (\text{NH}_4)_2(\text{C}_4\text{O}_4))_n$ (1).

Entrée	Catalyseur	Concentration (mol %)	Solvant	Temps (h)	Conversion(%)
1	-	-	CH_2Cl_2	4	59
2	(1)	1	CH_2Cl_2	4	83
3	-	-	CH_2Cl_2	20	61
4	(1)	1	CH_2Cl_2	20	93

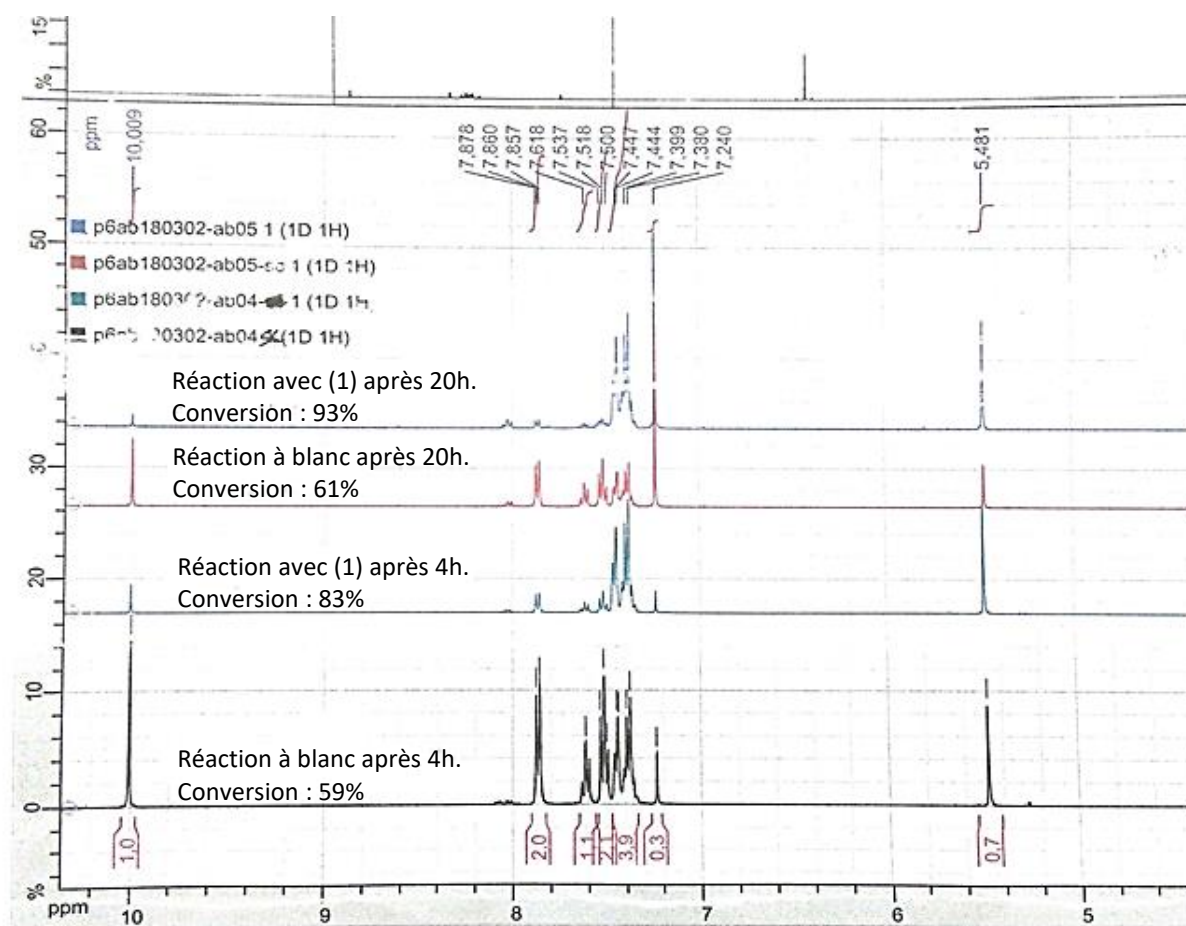


Figure II.14 : Spectres RMN ^1H de la réaction de cyanosilylation de benzaldéhyde en présence du catalyseur $([\text{Nd}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}(\text{C}_4\text{O}_4)_3], (\text{NH}_4)_2(\text{C}_4\text{O}_4))_n$ (1).

II.7.3. Interprétation des résultats

La cyanosilylation du benzaldéhyde a été choisie comme réaction modèle pour optimiser les conditions réactionnelles et confirmer l'activité catalytique du composé (1).

Les résultats de cette étude ont montré que le mélange du benzaldéhyde et un excès du TMSCN dont le rapport molaire est de 1:1,2 respectivement, en présence du composé (1) comme catalyseur hétérogène, il a été utilisé dans la réaction test, pour obtenir le 2-phényl-2-(triméthylsilyloxy) éthanenitrile, qui est le seul produit final attendu de cette réaction. La réaction du benzaldéhyde en présence de 1 mol% de (1) s'est achevée avec un taux de conversion atteignant les 83% après 4 h d'agitation à température ambiante (Tableau II.4, entrée 2). Inversement, la réaction à blanc (sans aucun catalyseur) et dans des conditions identiques a entraîné une conversion de 59% durant la même période (Entrée 1). Il est clair d'après ces deux essais que la réaction de cyanosilylation est fortement rentable en présence du catalyseur même en introduisant un pourcentage très faible de 1 mol% seulement, et ce par comparaison avec la réaction à blanc. Le résultat confirme évidemment l'activité catalytique élevée du composé (1) pour la réaction de cyanosilylation.

Dans un troisième essai, lorsqu'on a abandonné la réaction à blanc sous agitation à température ambiante pendant 20 h, une très faible amélioration a été enregistrée en termes de conversion (Entrée 3). Par ailleurs, après 20 h, la réaction avec 1 mol% du catalyseur a donné un résultat meilleur se traduisant par un taux de conversion de 93% (Entrée 4).

Si on compare ces résultats avec ceux obtenus avec le $[\text{Gd}(\text{BTB})(\text{H}_2\text{O})](\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})_n$ [27] comme catalyseur de la réaction de cyanosilylation d'aldéhydes, sachant que ce catalyseur a été employé à un pourcentage de 10 mol% dépassant déjà le pourcentage généralement connu dans ce genre des réactions qui ne doit pas être supérieur à 9 mol%, on trouve que la conversion après 12 h était de 96% pour la réaction en présence du catalyseur, et 12% dans la réaction à blanc [27]. Dans notre cas, les conversions sont beaucoup plus élevées que celles obtenues par les Ln-MOFs compte tenu de la concentration du catalyseur et le temps de réactions.

II.8. Conclusion

Un nouveau complexe à base de néodyme et de squarate a été synthétisé à reflux et la structure cristalline est contrebalancée par des cations squarate incoordonnées et des cations ammonium. L'analyse structurale par la diffraction des rayons X montre que notre composé

est une structure polymérique formée par des couches liées entre elles via les liaisons hydrogène entre les anions squarate libres et les cations d'ammonium d'une part et la couche Nd-MOF d'autre part pour former un réseau bidimensionnel. Les analyses thermiques ATG-ATD et spectroscopiques IR sont en accord avec la formule chimique proposée à partir de la résolution structurale par la diffraction des rayons X.

Nous avons appliqués avec le complexe de Néodyme (1), comme catalyseur sur la réaction de cyanosilylation de benzaldéhydes avec le TMS-CN. Ce polymère de coordination a montré une activité plus élevée pour cette réaction dans pourcentage de 1 % atteignant des rendements allant jusqu'à 83 % à température ambiante en durée de quatre heures.

II.9. Bibliographie

- [1]. M. Dan, G. Cottureau, C. N. R. Rao. *Solid State Sciences*, 7, 437 (2005).
- [2]. Y.-T. Liu, Y.-Q. Du, X. Wu, Z.-P. Zheng, X.-M. Lin, L.-C. Zhu, Y.-P. Cai. *CrystEngComm*, 16, 6797 (2014).
- [3]. S. S. Massoud, F. R. Louka, F. A. Mautner. *CrystEngComm*, 17, 7604 (2015).
- [4]. A. Bensaddek, Akkari, H. & Kinzhybalov, V. . *J Inorg Organomet Polym* (2019)
- [5]. M. Sokolov, A. Virovets, W. Clegg. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 627, 119 (2001).
- [6]. A. Cousson. *Acta Crystallographica Section C*, 41, 1758 (1985).
- [7]. H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi. *Nature*, 402, 276 (1999).
- [8]. P. K. Batista, D. J. M. Alves, M. O. Rodrigues, G. F. de Sá, S. A. Junior, J. A. Vale. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 379, 68 (2013).
- [9]. O. D. L. A. CrysAlisCCD and CrysAlisRED in KM4-CCD software. England (2009)
- [10]. A.T. CrysAlisPro, Yarnton, UK (2012)
- [11]. A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M.C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, *J. Appl. Crystallogr* 27, 435 (1994)
- [12]. G. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* 71, 3 (2015)
- [13]. C.F. Macrae, P.R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G.P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van de Streek, *J. Appl. Crystallogr* 39, 453 (2006)
- [14]. J. Perles, P. Delgado-Martinez, R. Jimenez-Aparicio, J.L. Priego, M.R. Torres, F.A. Urbanos, *Acta Crystallogr. Sect. A* 67, C725 (2011)
- [15]. S.L. Georgopoulos, R. Diniz, B.L. Rodrigues, M.I. Yoshida, L.F.C. de Oliveira, *J. Mol. Struct* 753, 147 (2005)
- [16]. O.S.C. Headley, L.A. Hall, *Polyhedron* 5, 1829 (1986)
- [17]. R. West, H.Y. Niu, *J. Am. Chem. Soc.* 85, 2589 (1963)
- [18]. R.P. Turcotte, J.O. Sawyer, L. Eyring, *Inorg. Chem* 8, 238 (1969)
- [19]. C. Pagis, M. Ferbinteanu, G. Rothenberg, S. Tanase. *ACS Catalysis*, 6, 6063-6072 (2016).
- [20]. L. Nguyen, T. Nguyen, K. Nguyen, N. Phan, *Appl. Catal. A*, , 425, 44-52 (2012)
- [21]. M. Gustafsson, A. Bartoszewicz, B. Martín-Matute, J. Sun, J. Grins, T. Zhao, Z. Li, G. Zhu, X. Zou. *Chemistry of Materials*, 22, 3316-3322 (2010).

-
- [22]. C. Pagis, M. Ferbinteanu, G. Rothenberg, S. Tanase. *ACS Catalysis*, 6, 6063-6072 (2016).
- [23]. P. K. Batista, D. J. M. Alves, M. O. Rodrigues, G. F. de Sá, S. A. Junior, J. A. Vale. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 379, 68-71 (2013).
- [24]. M. Gruber-Khadjawi, M.H. Fechter, H. Griengl, Cleavage and formation of cyanohydrins, in: K. Drauz, H. Groeger, O. May (Eds.), *Enzyme Catalysis in Organic Synthesis*, third ed., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2011, pp. 947–990.
- [25]. W.-D. Fessner, Aldol reactions, in: K. Drauz, H. Groger, O. May (Eds.), *Enzyme Catalysis in Organic Synthesis (3rd)*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2011, pp. 857–917.
- [26]. R. J. H. Gregory. *Chemical Reviews*, 99, 3649-3682 (1999).
- [27]. L. Wang, G.-B. Xue. *Journal of Molecular Structure*, 1198, 126919 (2019).

Chapitre III :
Squarate de Néodyme dihydraté
 $[Nd_2(H_2O)_{11}(C_4O_4)_3].2H_2O$ (2)

III.1. Introduction

Le composé $\text{Nd}_2(\text{H}_2\text{O})_{11}(\text{C}_4\text{O}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, noté (2); de l'anion squarate de terre rare a été étudié, grâce à la capacité de ce ligand pour former des structures. Ce ligand est issu de l'acide squarique. Comme les liaisons hydrogène ou les interactions π - π , pour la construction d'une architecture supramoléculaire étendue et aussi utilisée comme ligand pontant avec divers modes de coordination (μ -2 à μ -8) [1] pour construire de nombreux polymères de coordination avec nouveaux réseaux étendus, y compris chaîne unidimensionnelle [2], couche bidimensionnelle [3], et réseau tridimensionnelle [4-6]

Dans ce chapitre nous avons présenté la synthèse, l'étude structurale, spectroscopique et la décomposition thermique de la deuxième structure obtenu, avec notre effort continu sur l'étude du système [Néodyme – squarate], dans le but de produire d'autres nouveaux structures de type Ln-MOFs, que nous avons introduit dans la partie de carboxylates de lanthanides. Ce composé a été obtenu dans un système ouvert, c'est-à-dire en s'évaporant une solution aqueuse à l'air libre.

III. 2. Préparation de l'échantillon $\text{Nd}_2(\text{H}_2\text{O})_{11}(\text{C}_4\text{O}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Le composé $\text{Nd}_2(\text{H}_2\text{O})_{11}(\text{C}_4\text{O}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a été synthétisé à partir de mélange réactionnel d'une solution d'acide chlorhydrique concentré 37% de concentration 1 molaire et une suspension du chlorure de néodyme (Fluka) (0,75 mmol / 10ml H_2O distillée). Ensuite, 1 mmol de l'acide squarique (Fluka) dissoudre dans un volume de 10 ml de H_2O distillée, puis (245 mg, 1,75 mmol) de "HMTA" a aussi été ajoutée au mélange. Le mélange maintenu à 45°C pendant deux heures a reflux avec agitation lente, la solution violette obtenu a été laissé recristalliser. Une semaine après, des monocristaux de couleur violé et de forme similaire appariaient. Les monocristaux obtenus, ont été rassemblés par filtration, lavés à l'eau distillée, et laissés sécher par évaporation lente à la température ambiante.

III.3. Affinement de la structure

III. 3.1. Collection de données et la résolution structurale

Les données de diffraction par les rayons X sur monocristal de composé : $\text{Nd}_2(\text{H}_2\text{O})_{11}(\text{C}_4\text{O}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ont été collectées avec un diffractomètre 4 cercles Agilent Technologies Xcalibur Sapphire2 (Radiation graphite monochromatique, Mo-K α : $\lambda = 0,71073\text{\AA}$), contrôlé par le logiciel CrysAlis Pro [7]. Notons que la collecte a été effectuée à la

température de (100°K). Dans la mesure du possible, il faut sélectionner un monocristal de bonne qualité et sans défaut apparent. Le cristal, choisi sous forme aiguilles de dimensions (0,09 x 0,02 x 0,01 mm) a été collé sur une tige en verre et a été placé sur la tête goniométrique. Une correction d'absorption de type multi-scan a été appliquée aux données avec l'utilisation de CrysAlisRed (Agilent Technologies) [8]. L'intégration et l'indexation des taches de diffraction ont été effectuées avec le logiciel CrysAlis [7]. La structure a été résolue par des méthodes directes avec le programme de l'interface WinGX [9], SIR92 [10] puis affinée de façon anisotropique par la méthode des moindres carrés sur F^2 en utilisant le programme SHELXL-97 [11]. Les paramètres de la collecte sont regroupés dans le (Tableau III.1), et les coordonnées atomiques affinées sont cumulées dans l'annexe A2. Les illustrations graphiques ont été réalisées à l'aide des programmes suivants : Ortep3 [9], POV-Ray inclus dans le Platon [12], Diamand [13] et Mercury [14].

Tableau III.1 : les données Cristallographiques du composé

Données Cristallographiques	
Formule brute	$C_{12}H_{26}Nd_2O_{25}$
Formule chimique	$(Nd_2(H_2O)_{11}(C_4O_4)_3).2H_2O$
Masse molaire (g/mol)	858,64
Température (K)	100°K
Système Cristallin, Groupe d'espace	Monoclinique, P2 ₁ /c (N°: 14)
Paramètres de maille Å	a = 9,5795 (1) ; b = 15,2227 (2) Å c = 16,3432 (2); β = 90,021 (1) °
Volume (Å ³), Z	2383,26 (5), 4
Diffractomètre	XCalibur
Radiation type, Longueur d'onde (Å)	Mo K α , 0,71073
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹),	4,423
Densité calc (g.cm ⁻³)	2,335
F(000)	1584
Indices limites h, k, l	-12 ≤ h ≤ 16, -25 ≤ k ≤ 25, -27 ≤ l ≤ 27
La gamme de Thêta pour la collecte de données (°)	2,804–36,917
Réflexions: Mesurées, Independent, Observées,	41505, 11065, 10027.

R_{int}	0.0415
$(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}} (\text{\AA}^{-1})$	0,719
Final R indices : $R_1(\text{all data})/ wR_2 (F^2)$	0,0405(0,0439) / 0.1190
Goodness-of-Fit on F^2	1,072
Données, paramètres, restraints	11065, 364, 6

Tableau III.2 : les distances néodyme-oxygène dans polyèdres Nd(1)O₉ et Nd(2)O₉

Polyèdre de Néodyme Nd(1)O ₉		Polyèdre de Néodyme Nd(2)O ₉	
Nd1 — O2	2,4001	Nd2 — O5	2,3848
Nd1 — O8	2,4342	Nd2 — O1	2,4188
Nd1 — OW11	2,4644	Nd2 — OW22	2,4557
Nd1 — OW15	2,4762	Nd2 — OW25	2,4826
Nd1 — OW14	2,4801	Nd2 — O12	2,4971
Nd1 — O9	2,5212	Nd2 — OW26	2,5258
Nd1 — O10	2,5373	Nd2 — OW21	2,5303
Nd1 — OW12	2,5420	Nd2 — OW23	2,5732
Nd1 — OW13	2,5971	Nd2 — OW24	2,5911

Tableau III.3 : les distances et les angles de ligands Sq1, Sq2 et Sq3

<u>Groupement de Squarate Sq1</u>			
<u>Liaisons</u>		<u>Angles</u>	
C1 — O1	1,264(3)	O1 — C1 — C4	136,1(2)
C2 — O2	1,256(3)	O1 — C1 — C2	133,1(2)
C3 — O3	1,249(3)	C2 — C1 — C4	90,75(18)
C4 — O4	1,249(3)	O2 — C2 — C3	136,0(2)
C1 — C4	1,463(3)	O2 — C2 — C1	133,5(2)
C1 — C2 \$1	1,449(3)	C1 — C2 — C3	90,42(18)
C2 — C3	1,466(3)	C2 — C3 — C4	89,47(17)
C3 — C4 \$2	1,479(3)	O3 — C3 — C2	135,2(2)
		O3 — C3 — C4	135,3(2)
		O4 — C4 — C3	135,2(2)
		O4 — C4 — C1	135,4(2)
		C1 — C4 — C3	89,36(17)

<u>Groupement de Squarate Sq2</u>			
<u>Liaisons</u>		<u>Angles</u>	
C5 — O5	1,259(3)	O5 — C5 — C8	133,8(2)
C6 — O6	1,250(3)	O5 — C5 — C6	135,3(2)
C7 — O7	1,245(3)	C6 — C5 — C8	90,90(17)
C8 — O8	1,263(3)	O6 — C6 — C7	135,7(2)
C5 — C6	1,462(3)	C5 — C6 — C7	89,49(17)
C5 — C8 \$2	1,452(3)	O6 — C6 — C5	134,8(2)
C6 — C7	1,487(3)	C6 — C7 — C8	89,15(17)
C7 — C8 \$2	1,472(3)	O7 — C7 — C6	136,3(2)
		O7 — C7 — C8	134,5(2)
		C5 — C8 — C7	90,46(17)
		O8 — C8 — C7	135,4(2)
		O8 — C8 — C5	134,1(2)
<u>Groupement de Squarate Sq3</u>			
<u>Liaisons</u>		<u>Angles</u>	
O9 — C9	1,262(3)	O9 — C9 — C10	137,0(2)
O10 — C10	1,272(3)	O9 — C9 — C12	133,5(2)
O11 — C11	1,254(3)	C10 — C9 — C12	89,56(17)
O12 — C12	1,258(3)	O10 — C10 — C9	135,1(2)
C9 — C10 \$3	1,466(3)	O10 — C10 — C11	134,4(2)
C9 — C12 \$5	1,468(3)	C9 — C10 — C11	90,48(17)
C10 — C11	1,460(3)	O11 — C11 — C12	135,0(2)
C11 — C12 \$2	1,478(3)	C10 — C11 — C12	89,39(17)
		O11 — C11 — C10	135,6(2)
		C9 — C12 — C11	89,71(17)
		O12 — C12 — C9	135,2(2)
		O12 — C12 — C11	135,0(2)

Codes de symétrie : \$1: $-x+1, y+1/2, -z+1/2$, \$2: $-x+1, y-1/2, -z+1/2$, \$3: $-x+1, -y+1, -z$, \$4: $x, -y+3/2, z+1/2$, \$5: $x, -y+3/2, z-1/2$.

III. 4. Description de la structure

III.4.1. La structure Tridimensionnelle

Grace à la diffraction des rayons X sur monocristal, l'étude structurale de composé $[(\text{Nd}_2(\text{H}_2\text{O})_{11}(\text{C}_4\text{O}_4)_3)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a montré que la structure cristallise dans le groupe d'espace centro-symétrique $P2_1/c$ du système monoclinique, avec les paramètres de mailles suivantes : $a = 9,5795 (1) \text{ \AA}$, $b = 15,2227 (2) \text{ \AA}$, $c = 16,3432 (2) \text{ \AA}$, $\beta = 90,021 (1)^\circ$ et $Z=4$, donc on a quatre entités de $[(\text{Nd}_2(\text{H}_2\text{O})_{11}(\text{C}_4\text{O}_4)_3)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ par maille. Qui consiste essentiellement de: huit atomes de néodyme, douze ligands de squarate, cinquante-deux molécules d'eau coordinés dont huit molécules non coordinés.

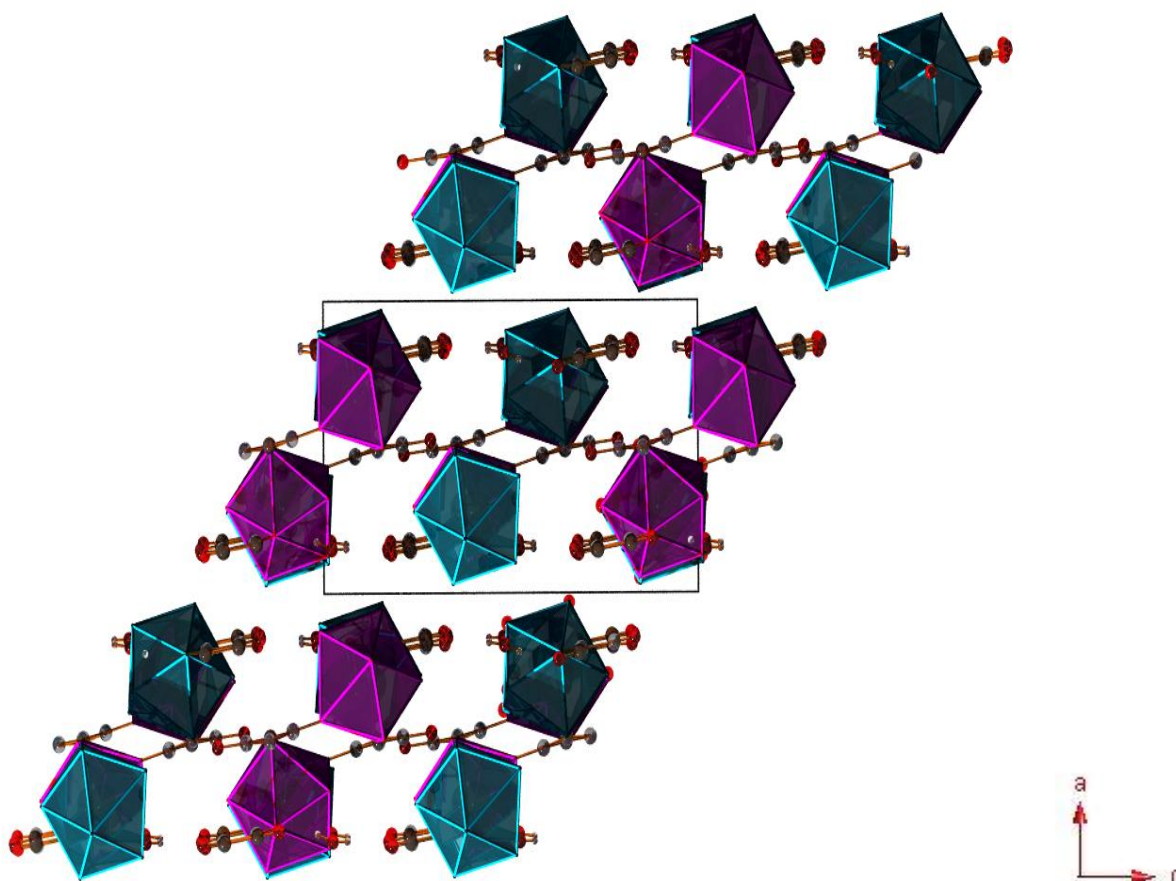


Figure III.1 : les chaînes polymériques de $[(\text{Nd}_2(\text{H}_2\text{O})_{11}(\text{C}_4\text{O}_4)_3)]$ sur le plan ac .

La structure de $[(\text{Nd}_2(\text{H}_2\text{O})_{11}(\text{C}_4\text{O}_4)_3)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; (Figure III.1) est présentée comme un réseau unidimensionnelle binucléaires étendu selon la direction b , formant des chaînes polymériques de $[(\text{Nd}_2(\text{H}_2\text{O})_{11}(\text{C}_4\text{O}_4)_3)]$, sur le plan (-204) (Figure III.1), pareil à celle observé dans la structure de squarate du Praséodyme [15]. Par raison de clarté et pour éviter la

confusion entre les différents cycles aromatiques de ligands organiques (ion squarate), on a proposé la nomination suivante: les cycles aromatique de ligand organique, (C1, C2, C3, C4), (C5, C6, C7, C8), et (C9, C10, C11, C12) sont nommés Sq1 (μ_2), Sq2 (μ_2), et Sq3 (μ_3) respectivement.

La figure III.2, montre le projection structurale des chaines polymériques et le système d'interconnexion des polyèdres de deux types de polyèdres de néodyme Nd(1)O₉, Nd(2)O₉, ligands squarate (Sq1, Sq2, Sq3) et les molécules d'eau coordinés sur le plan *ab*. La structure cristalline unidimensionnelle est formée par l'enchaînement des entités binucléaires indépendantes de polyèdres de néodyme nonacoordinés (figure III.6 : a, b). L'atome de néodyme Nd1 est entouré par quatre ligands squarate et cinq molécules d'eau, par contre l'atome Nd2 est entouré par trois ligands squarate et six molécules d'eau.

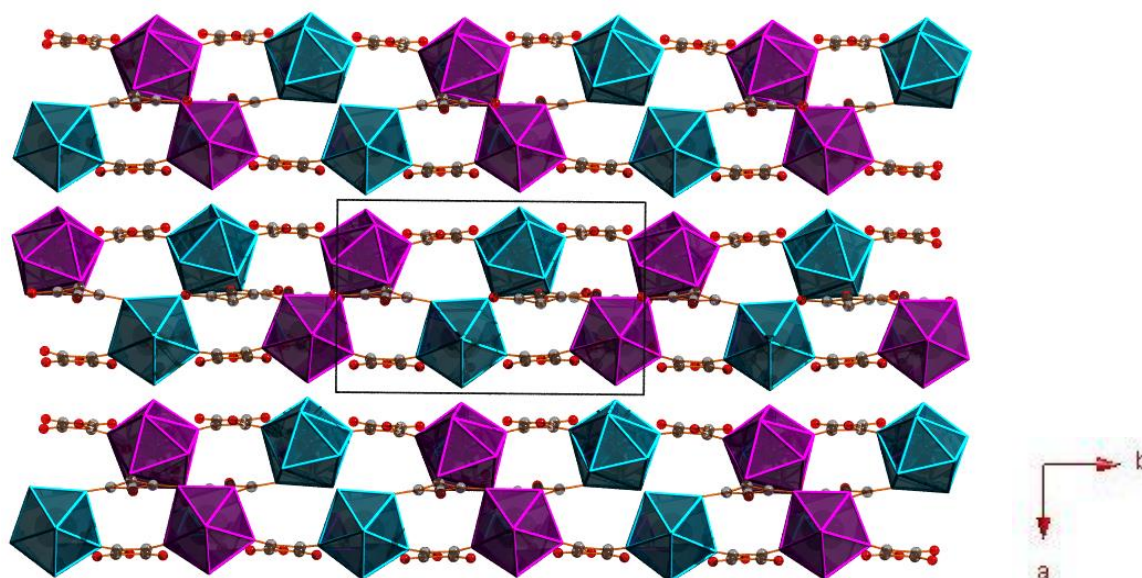
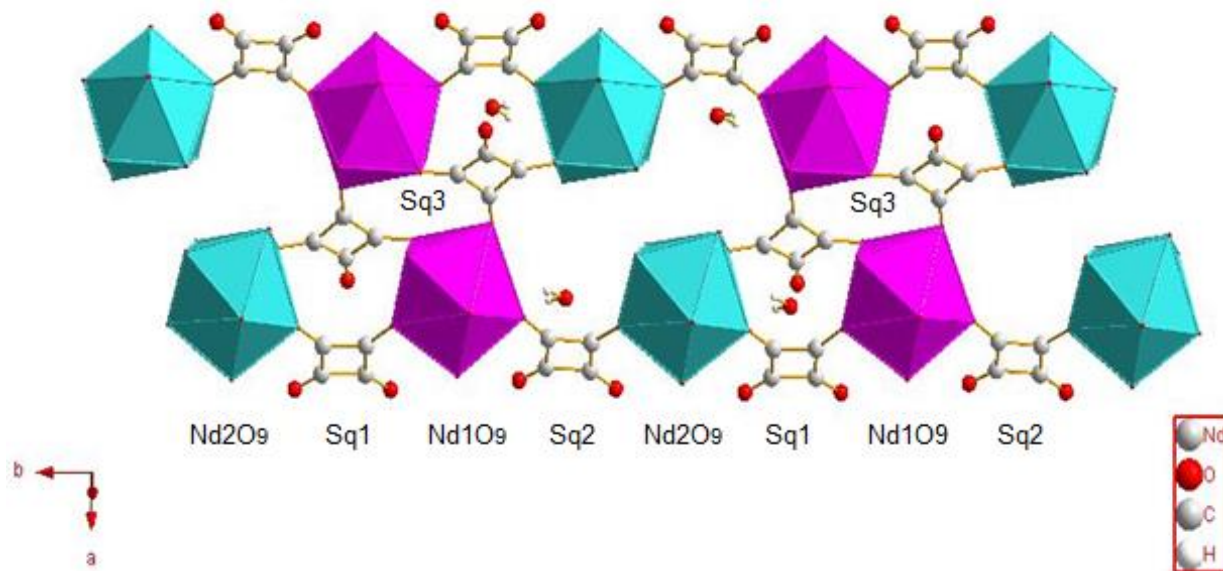


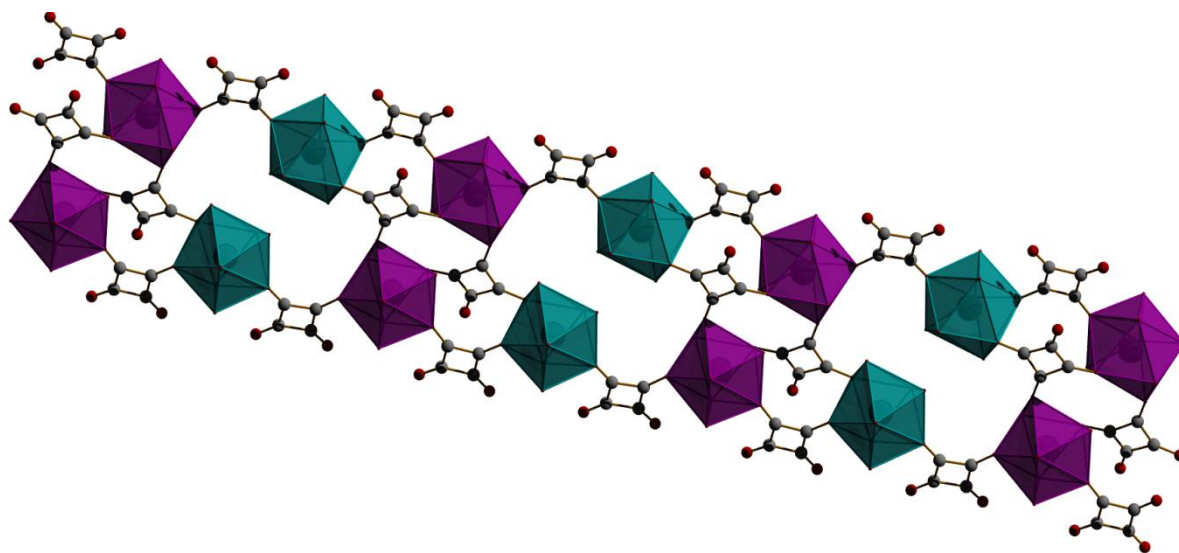
Figure III.2 : Projection structurale des chaînes polymériques du (2) sur le plan *ab* : Nd(1) : rose,
Nd(2) : vert.

Ces chaines polymériques unidimensionnelle (1D) comparable à celles de squarate de lanthanide dans la littérature, à savoir (La(1,3-tcbdc)(OAc)(DMF)₂(H₂O)_n), (La(1,3-tcbdc)(OAc)(DMA)₂(H₂O)_n) [5], (CH₃OC₆H₅C₄O₃)₃Tb(H₂O)₄(μ -CH₃OC₆H₅C₄O₃), (CH₃OC₆H₅C₄O₃)₂Tb(H₂O)₅H₂O [16]. Se composent essentiellement de l'interconnexion des deux chaines de polyèdres de néodyme via les ligands de squarate Sq1 et Sq2 en mode (μ_2) sys bimonodentate, liées entre eux par le ligand squarate Sq3 dans le mode de coordination (μ_3) trimonodentate. Dans la séquence comme suit : (...Sq1-Nd(1)O₉-Sq2-Nd(2)O₉...)-Sq3-

(...Sq1-Nd(1)O₉-Sq2-Nd(2)O₉...) (Figure III.3), formant les chaînes polymériques qui se développent suivant le plan $(\bar{2}04)$ et parallèlement à la direction b .



(a)



(b)

Figure III.3 : (a, b): système d'enchaînement des polyèdres de néodyme Nd(1)O₉ (vert bleu) et Nd(2)O₉ (rose), liées entre eux par les ligands squarate Sq1, Sq2, et Sq3 formant une chaîne unidimensionnelle (1D).

La figure III.4 montre, d'une autre façon dans la maille représentative, la chaîne polymérique unidimensionnelle générant par l'interconnexion des polyèdres de néodyme $\text{Nd}(1)\text{O}_9$ et $\text{Nd}(2)\text{O}_9$ via les trois ligands squarate Sq1, Sq2 et Sq3 selon l'axe b.

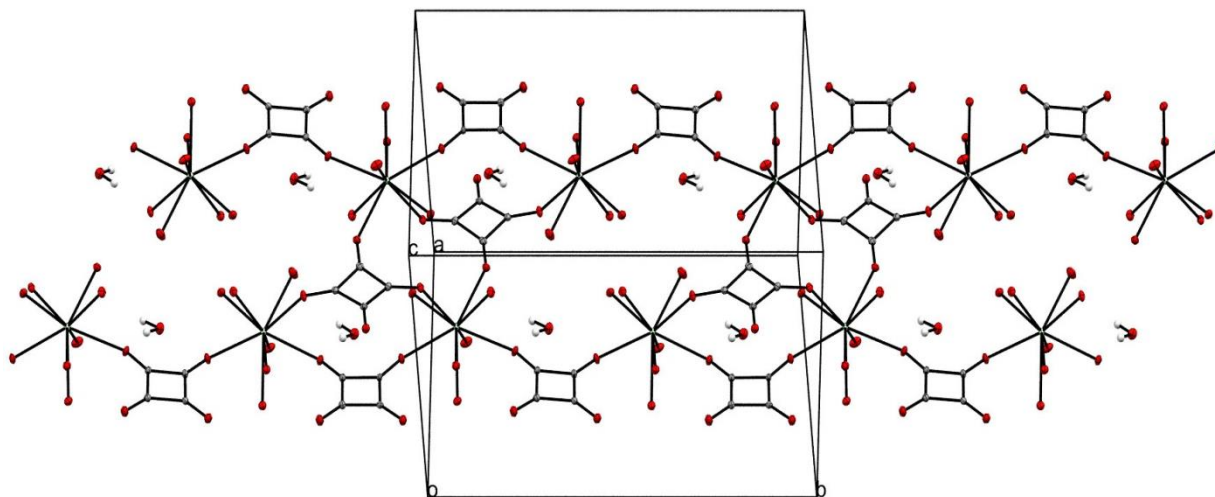


Figure III.4 : Les chaînes polymériques de $[(\text{Nd}_2(\text{H}_2\text{O})_{11}(\text{C}_4\text{O}_4)_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ sur le plan (-204) dans la maille représentative.

III.4.2. L'unité asymétrique

Dans la structure de $\text{Nd}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_{11} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: on a deux atomes de néodyme cristallographiquement non équivalents, l'atome Nd1 (III) est lié avec quatre atomes d'oxygène de ligand squarate Sq1 via (O2), Sq2 via (O8), et Sq3 via (O9, O10), et cinq atomes d'oxygène d'eau (OW11, OW12, OW13, OW14 et OW15).

Tandis que le deuxième atome Nd2(III) liée avec trois atomes d'oxygène de ligand squarate Sq1 via (O1), Sq2 via (O5), et Sq3 via (O12), et six atomes d'oxygène d'eau (OW21, OW22, OW23, OW24, OW25 et OW26). Comme contenant aussi de : Trois ligands de squarate Sq1 (C1-C4), Sq2 (C5-C8), Sq3 (C9-C12) et treize molécules d'eau (OW11-OW15, OW21-OW26), dont deux molécules libre (OW1 et OW2) (Figure III.5), le tableau III.3 rassemble la longueur des liaisons et angles.

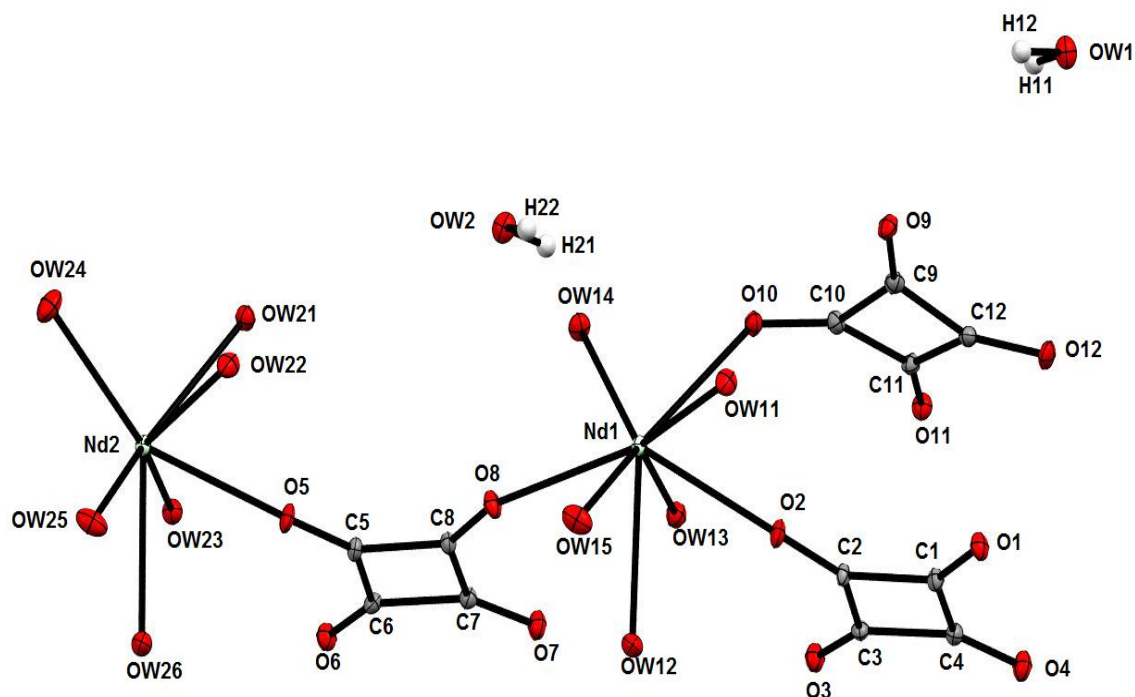


Figure III.5 : l'unité asymétrique de $\text{Nd}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_{11} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (vert : Nd, rouge : O₂, grise : C)

II.4.3. La chaîne unidimensionnelle

La chaîne unidimensionnelle 1D de $\text{Nd}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_{11} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est formée par l'enchaînement des polyèdres distordus de néodyme présentant une géométrie de type « Antiprisme triangulaire monocappé distordu » (figure III.6 : a- $\text{Nd}(1)\text{O}_9$; b- $\text{Nd}(2)\text{O}_9$), les deux atomes de néodyme sont indépendantes, et que les deux polyèdres de néodyme $\text{Nd}(1)$ et $\text{Nd}(2)$ ayant la même géométrie nonacoordinés « NdO_9 » entourées par des atomes d'oxygène de molécules d'eau et de ligand squarate. Liées entre eux par des ligands de squarate en deux modes de coordination μ -2 *syn* bimonodentate et μ -3 trimonodentate via les ligands de squarate Sq1 (μ -2) défini par les atomes de carbone (C1-C4), Sq2 (μ -2) (C5-C8) et Sq3 (μ -3) (C9-C12) respectivement. Les polyèdres sont isolés c'est-à-dire ne partagent ni face ni arête ni sommet entre eux [17], forment des chaînes polymériques infinies qui se développent sur le plan $(\bar{2}04)$ lorsque qu'on considère leurs jonctions via les groupements squarate Sq1, Sq2 et Sq3. (Figures III.3 et III.4).

Dans le premier polyèdre $\text{Nd}(1)\text{O}_9$, l'atome de néodyme liée avec quatre atomes d'oxygène de ligand squarate, Sq1(O₂), Sq2(O₈), Sq3 (O₉, O₁₀) et cinq atomes d'oxygène de molécule d'eau (OW₁₁-OW₁₅), peut présenter comme $\text{Nd}(1)\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_5$ (Figure III.6 (a)). par

contre dans le deuxième polyèdre l'atome Nd(2) liée avec trois atomes d'oxygène de squarate, Sq1(O1), Sq2(O5), Sq3(O12), et six atomes d'oxygène d'eau (OW₂₁-OW₂₆), ou Nd(2)O₃(H₂O)₆ (Figure III.6 (b)).

Dans le polyèdre Nd(1)O₉; La longueur de liaison Nd(1)-O comprise entre 2,4001 Å et 2,5971 Å, et de 2,3848 Å jusqu'à 2,5911 Å, pour le deuxième polyèdre de néodyme Nd(2)O₉. Ils sont en accord avec les valeurs rapportées dans la littérature pour les composés de lanthane des sulfates [18-20] et des dicarboxylates [21-27]. Dans les deux polyèdres de néodyme Nd(1)O₉ et Nd(2)O₉ les longueurs des liaisons de néodyme-oxygène issu du ligand squarate (Nd-O_{sq} = 2,4001 – 2,5373 Å) appariaient plus courte par rapport à les longueurs des liaisons néodyme-oxygène de molécule d'eau (Nd-O_{H₂O} = 2,4644-2,5971 Å) [24, 28]. L'environnement des deux atomes est montré sur la figure III.6. Les distances de liaisons de Nd-O_{sq} et Nd-O_{H₂O} sont rassemblées dans le tableau III.2.

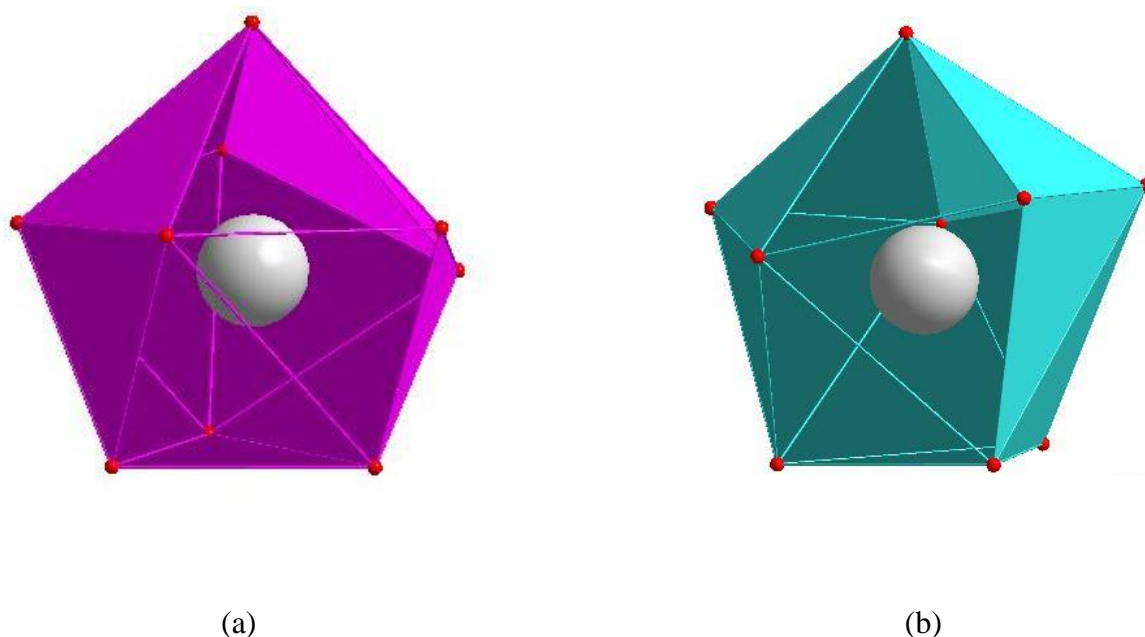
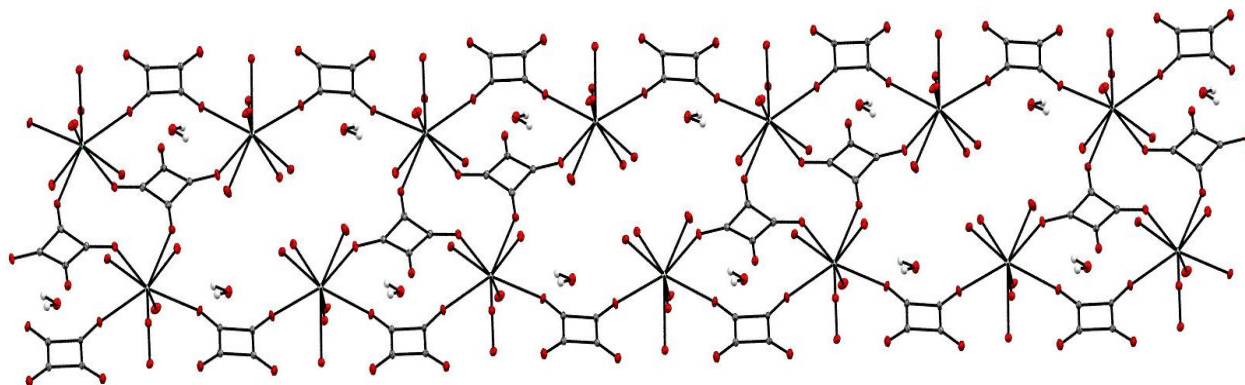


Figure III.6 : (a) et (b) les deux polyèdres Nd(1)O₉ et Nd(2)O₉ sont décrit comme un antiprisme triangulaire monocappé distordu. Cercles grise : Ndéodyme ; Cecles rouges : Oxygène.

Les polyèdres Nd(1)O₉ et Nd(2)O₉ nonacoordinées sont ensuite empilés pour former une double chaîne 1D (Figure III.3.b, Figure III.7) qui se développent en zigzag par les polyèdres et les deux ligands squarate Sq1 et Sq2, en mode de coordination sys bimonodentate, via des ponts des atomes d'oxygène de ces derniers. Les distances entre les

centres de polyèdres dans les deux sous chaînes et via Nd1-O8-C8-C5-O5-Nd2 est égale à 7,689 Å, et via Nd2-O1-C1-C2-O2-Nd1=7,539 Å, le long de l'axe *b* toujours, les deux chaînes sont alors reliées les unes par les autres par le ligand squarate Sq3 en mode de coordination trimonodentate formant une double chaîne unidimensionnelle dirigées vers la



direction *b*, comme la représentée sur la figure de la fragment (figure III.7).

Figure III.7 : fragment d'une double chaîne polymérique 1D selon l'axe *b*

La distance dans la chaîne polymérique entre les atomes Nd(1)-Nd(1) est de 5,703 Å, par contre la distance entre deux atomes de Nd(2)-Nd(2) est un peu long par rapport à la précédente, 6,083 Å, Cela est dû au ligand squarate Sq3. Ces deux valeurs sont peu courtes par rapport à la distance entre deux atomes croisées : Nd(1)-Nd(2) et Nd(2)-Nd(1) qui est égale à 7,101 Å (figure III.8).

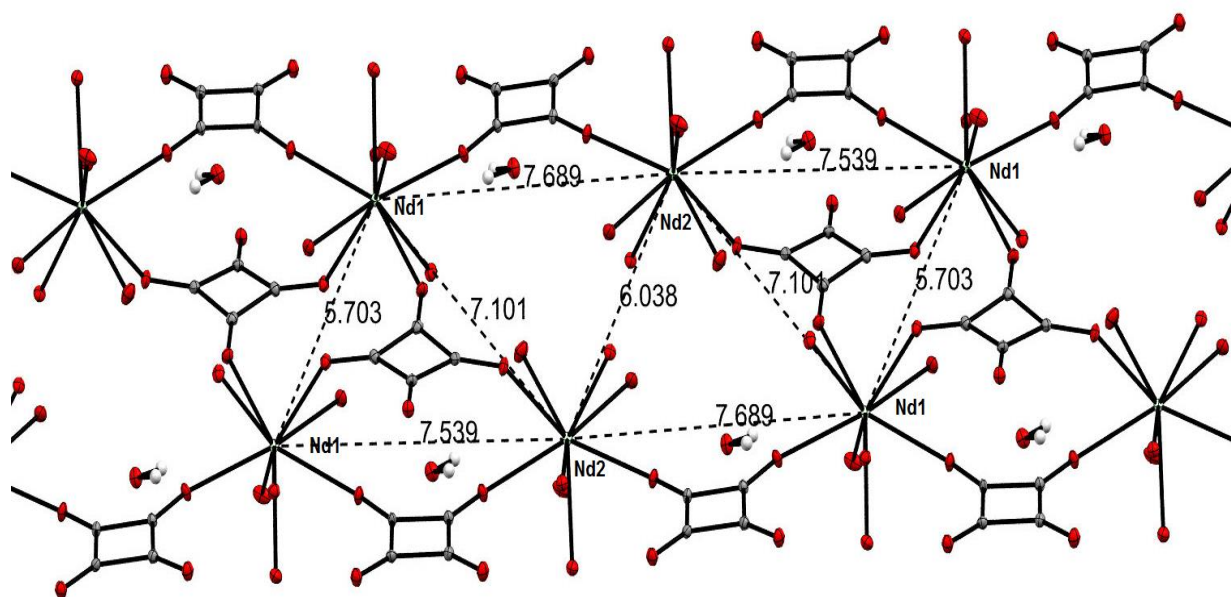


Figure III.8 : Distances entre deux atomes de néodyme Nd (1) et Nd (2) dans la chaîne 1D.

Ces chaînes sont interconnectés par de faibles liaisons hydrogènes forment la tridimensionnalité de la structure. La distance entre les plans où les chaînes unidimensionnelle approximativement est égale à 6,373 Å. (Figure III.9).

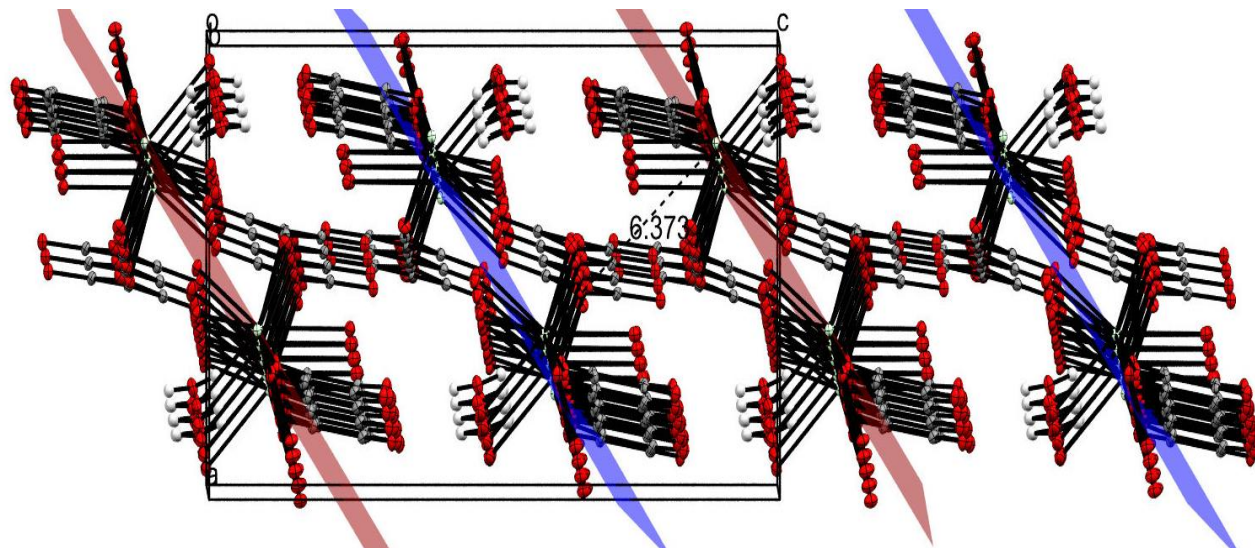


Figure III.9 : la distance entre les chaînes polymériques

II.4.4. Les ligands Squarate : Sq1, Sq2, Sq3

On a dans la structure de $\text{Nd}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_{11} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ trois groupements de ligands squarate ($\text{C}_4\text{O}_4^{2-}$) cristallographiquement indépendants : Sq1, Sq2 et Sq3. Les distances et les angles caractéristiques de ces groupements se paraissent séparément dans le (Tableau III.3), et ils sont en bon accord avec les valeurs couramment admises dans la littérature [29, 30, 3].

Le premier ligand de squarate 1, Sq1, est constitué évidemment de quatre atomes de carbone (C1, C2, C3, C4) et de quatre atomes d'oxygène (O1, O2, O3, O4). Les atomes d'oxygène O1, O2 sont liés respectivement avec les deux atomes de néodyme Nd(2) et Nd(1) avec des liaisons plus proche, O1-Nd(1), O2-Nd(2) [2,400, 2,419 Å] (Tableau III.2) (figure III.10).

On trouve aussi dans le ligand Sq1, les deux liaisons les plus longue proportionnellement sont les appartiennent aux polyèdres Nd(1)O₉ et Nd(2)O₉ : C1-O1= 1,264 (3) Å qui est lie avec Nd(2)O₉, et la longueur de C₂-O₂ égal à 1,256(3) Å, qui est relié avec Nd(1)O₉. Tandis que les deux autres : C3-O3 et C4-O4 sont égales à la même valeur de 1,249(3) Å.

Pour la planéité, le ligand squarate Sq1 est régulier et approximativement plan (Tableau III.3), l'angle moyen C-C-C de 90° est en accord avec celles dans la littérature [15, 28, 31]. Les valeurs des angles O-C-C des atomes non chélatant sont très proches à la valeur idéale de 135° . Cependant, la déformation apparaît dans les angles O1-C1-C2 et O2-C2-C1 [$133,12(2)^\circ$ et $133,50(2)^\circ$] (figure III.10).

Ce ligand est en mode de coordination, μ -2 sys bimonodentate via les deux atomes d'oxygène O1, O2, qui est très courant dans les structures de squarate des lanthanides, à savoir $\text{Er}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_8$ et $\text{Dy}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_8$ [3] comme exemple.

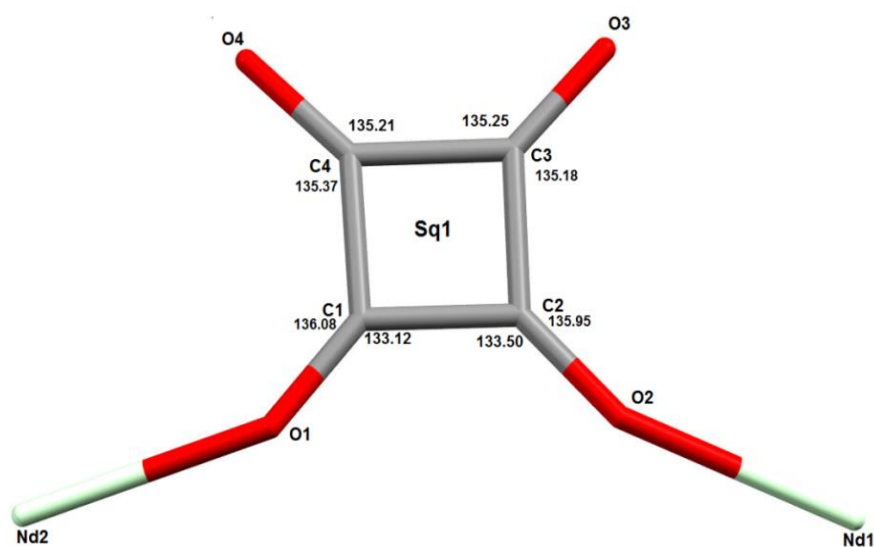


Figure III.10 : le ligand Squarate 1, Sq1

Le deuxième ligand squarate 2, Sq2, est constitué aussi des atomes de carbone (C5, C6, C7, C8) et de quatre atomes d'oxygène (O5, O6, O7, O8) (Tableau III.3).

Les deux atomes d'oxygène O5 et O8 appartiennent respectivement aux polyèdres de néodyme $\text{Nd}(2)\text{O}_9$ et $\text{Nd}(1)\text{O}_9$. La longueur de ces deux liaisons O5-Nd(1) et O8-Nd(2) sont respectivement $2,434 \text{ \AA}$ et $2,385 \text{ \AA}$. Les deux autres atomes O6, O7 sont pas liées aux polyèdres de néodyme (Tableau III.3) (Figure III.11).

Le ligand squarate Sq2 est en mode de coordination, μ -2 sys bimonodentate via les deux atomes d'oxygène O5 et O8. Ce ligand Sq2 est aussi régulier et plan (figure III.10). De la même manière que le ligand Sq1, les angles C8-C5-O5, C5-C8-O8 [$133,8(2)^\circ$, $134,1(2)^\circ$].

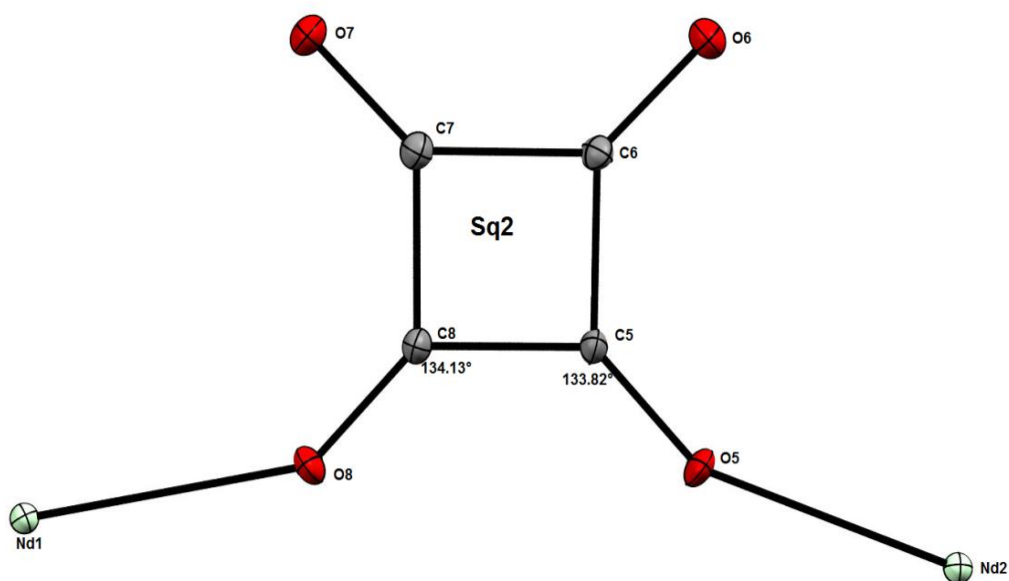


Figure III.11 : le ligand Squarate 2, Sq2

Le troisième ligand, Sq3, est constitué d'atomes de carbone (C9, C10, C11, C12) et de quatre atomes d'oxygène (O9, O10, O11, O12). Sq3 est en mode de coordination μ -3 trimonodentate à travers ses trois atomes d'oxygène O9, O10, O12. Cependant, le quatrième atome d'oxygène O11 est non lié, (Tableau III.3) (figure III-12).

Les atomes d'oxygène O9, O10 appartiennent au polyèdre Nd(1)O₉, tandis que l'atome O12 appartient au polyèdre Nd(2)O₉, les longueurs de liaisons Nd-O sont respectivement [2,521, 2,537 et 2,497].

Ces valeurs apparaissent plus longue par rapport aux liaisons Néodyme-Oxygène des deux ligands Sq1 et Sq2. Le ligand Sq3 apparaît distordu par rapport aux autres ligands Sq1 et Sq2, l'atome C12 est légèrement incliné par rapport au plan de cycle quadratique de Sq3.

Il est possible de relier la présence ou l'absence de distorsion aux interactions exercées par les atomes ou les molécules voisines au niveau des liaisons squarate C-O.

Les ligands Sq1 et Sq2 ne présentent pas de distorsion notable comme dans le ligand Sq3 (Figure III.13) [15].

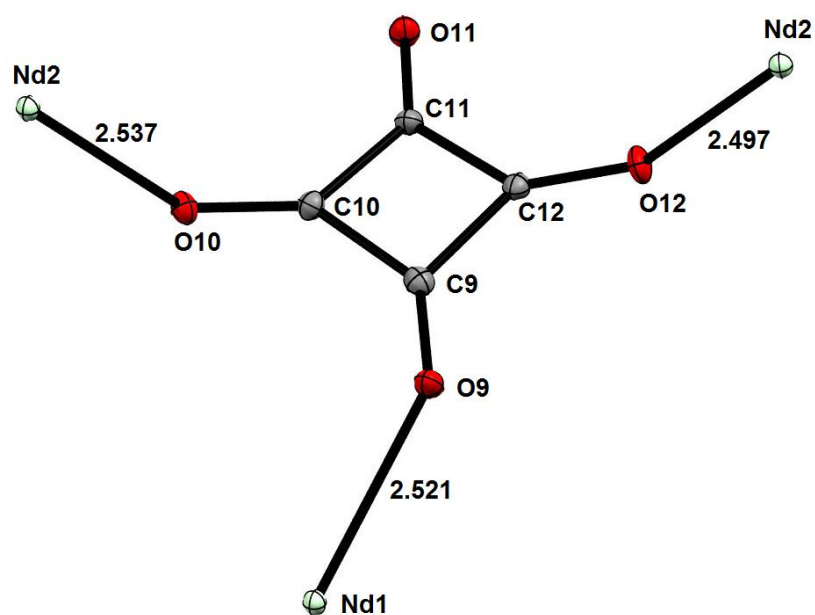


Figure III.12 : le ligand squarate Sq3

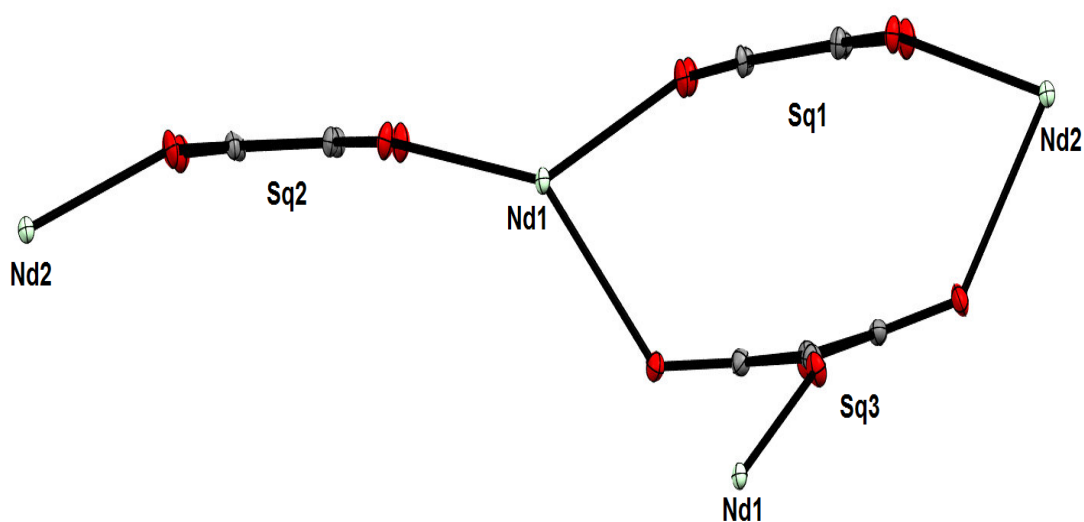


Figure III.13 : illustration de planéité des ligands Sq1, Sq2 et Sq3

III.4.5. Les molécules d'eau non coordonnées

Les deux molécules d'eau jouent un rôle important dans le réseau d'interactions intermoléculaires. Elles assurent la cohésion et la stabilité de la structure par des liaisons

hydrogène entre eux et les ligands squarate. Les molécules d'eau s'enchaînent en zigzag et en position opposées le long de l'axe a à $b=1/4$ et $b=3/4$ (Figure III.14)

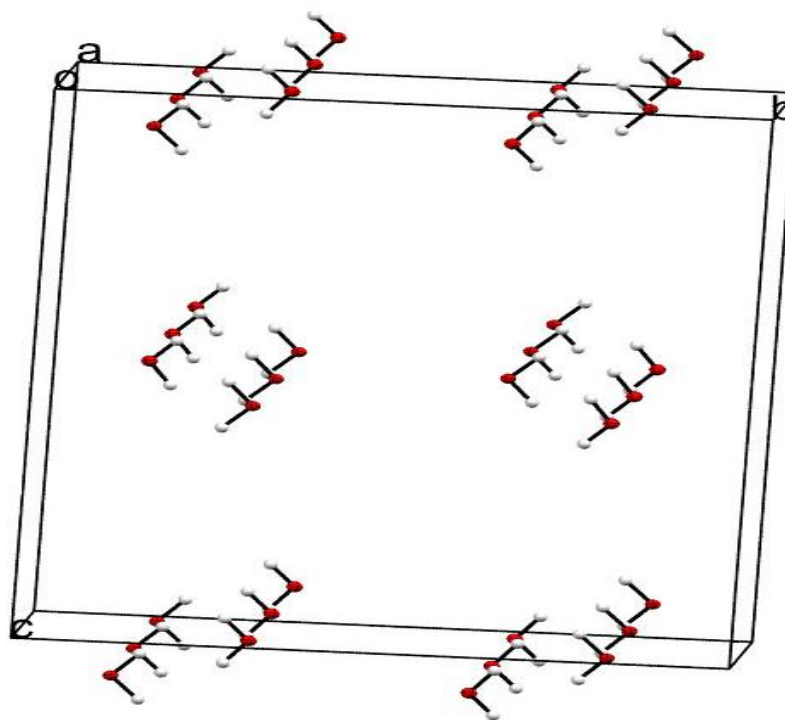


Figure III.14 : Projection des molécules d'eau non-coordinées suivant l'axe a .

Les caractéristiques géométriques des molécules d'eau non coordinées sont les suivantes :

Pour la première molécule d'eau (H12-OW1-H11), une distance entre l'atome d'oxygène OW1 et les deux atomes d'hydrogène, H11, H12 sont égales à 0,836(1) et 0,867(1) Å. Pour chacune de ces deux liaisons un angle égal à 102,54°.

Pour la deuxième molécule d'eau (H22-OW2-H21), la distance oxygène-Hydrogène H21, H22 sont 0,915 (1), 0,895 (1) Å respectivement. L'angle H21-OW2-H22 est égal à 98,14°.

Les valeurs des angles est inférieure à l'angle conventionnel de la molécule d'eau environ 104,5°, ce qui est expliqué par les interactions forte avec le groupement squarate de l'entité $[\text{Nd}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_{11}]$ et les molécules d'eau plus proche.

Ces molécules contribuent à la cohésion cristalline inter chaînes également de cet édifice, par des liaisons hydrogène du type Ow(1)-H---O et Ow(2)-H---O (Figure III.15), avec une distance donneur-accepteur (Ow – O) égal de 2,767(3) à 2,814(3).

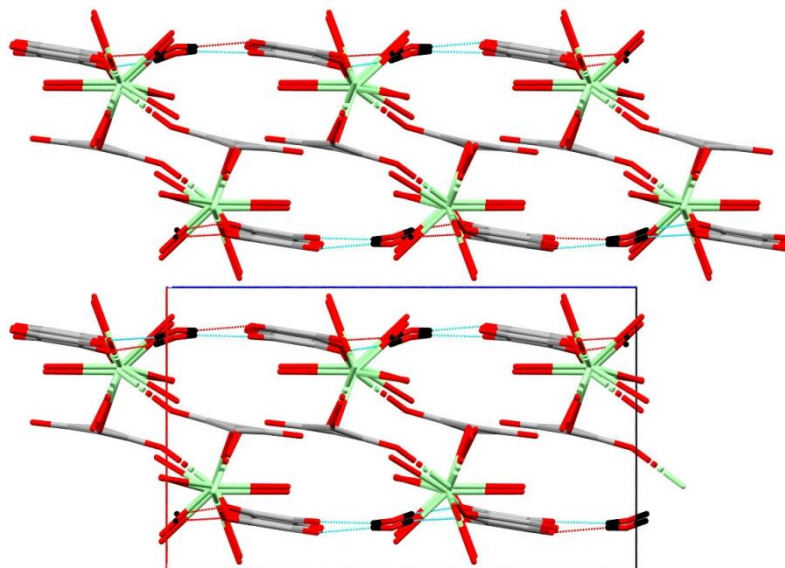


Figure III.15 : les liaisons hydrogènes de type OW1-H---O, OW2-H---O existent dans le composé (2).

En formant des couches Nd-MOF bidimensionnelle bi-nucléaires tendent sur le plan *bc*.

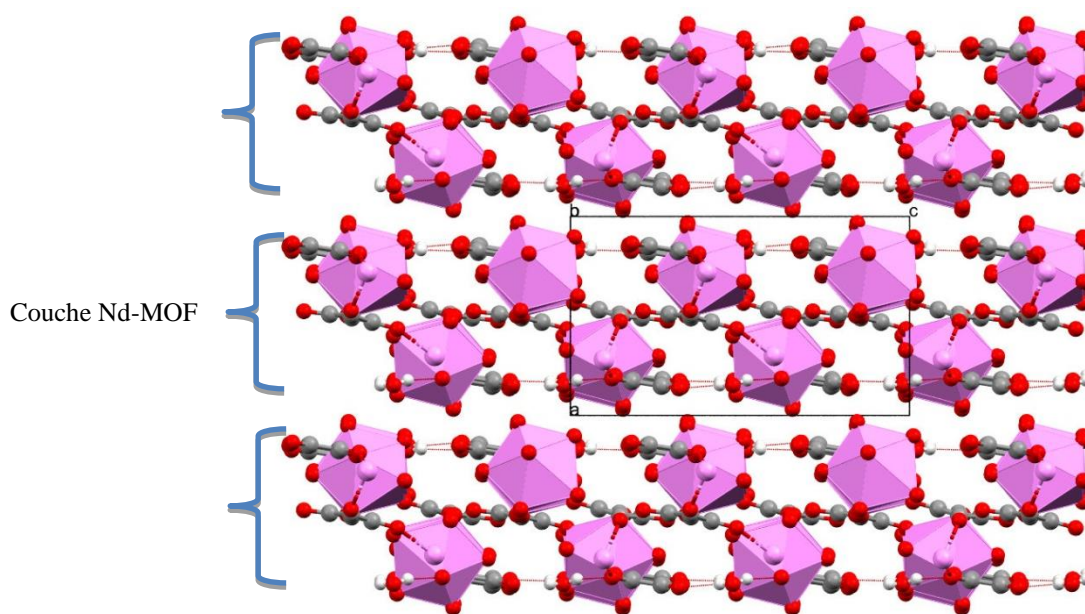


Figure III.16 : les couches bidimensionnelles se déploient sur le plan *bc*. Polyèdres de Néodyme : rose ; cercles rouges : atomes d'oxygène.

L'ensemble des liaisons hydrogènes et les angles observés dans cette structure ont été générés grâce à le programme PLATON et sont résumées dans le tableau III.3.

Tableau III.3 : liaisons hydrogènes

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
Ow1-H11...O7	0.92(4)	1.95(3)	2.767(3)	146(4)
Ow1-H12...O8	0.90(4)	1.94(4)	2.814(3)	165(4)
Ow2-H21...O4	0.84(5)	2.02(5)	2.777(3)	150(4)
Ow2-H22...O1	0.87(4)	1.93(4)	2.779(3)	165(4)

III.5. Décomposition Thermique ATG/ATD

L'étude thermique du composé $\text{Nd}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_{11} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a été réalisée grâce à l'analyse thermogravimétrique (ATG) couplée par l'analyse thermique différentielle, ATG/ATD (SETSYS 16, SETARAM, France). L'analyse est effectuée sous un flux d'azote et les températures balayées variant entre 30°C et 1200°C avec une vitesse de chauffage de 10 °C.min⁻¹.

La courbe d'analyse thermogravimétrique de ce composé présenté sur la (Figure III.15) montre que la perte de masse est due en deux étapes principales, la première perte de masse associée de la déshydratation qui s'effectue en une seule étape, dans un large domaine de température allant de 70 à 320°C. La perte expérimentale de 27,16%, est comparable à la perte théorique de 27,27%, correspond à le départ de deux molécules d'eau non coordonnés et onze molécules d'eau coordonnés. La déshydratation se manifeste sur la courbe ATD par deux pics endothermique à T=135,99°C et à T=167,22°C.

La deuxième perte concernant la partie de composé totalement déshydraté, c'est la partie anhydre. La déshydratation complète, suivie par la décomposition de la partie de squarate anhydre, la perte expérimentalement était 33,63%, (par calcul était : 33,55%). Cette décomposition présente un pic exothermique majeure sur la courbe ATD, à T= 454°C. Puis, le composé anhydre subit une dégradation suivie d'une combustion pour aboutir à la destruction totale de la structure en laissant l'oxyde de néodyme Nd_2O_3 apparu.

Afin de calculer le pourcentage de perte de masse totale associé à la déshydratation et à la décomposition globale de la structure qui correspond au perte de masse totale expérimentalement de 60.79% (devant une perte de 60.82% par calcul).

La masse restante correspond à l'oxyde de néodyme (la masse expérimentale est de : 39,21%, devant une masse théorique de : 39,18%). Avec un accord très satisfaisable entre les résultats obtenu et calculé.

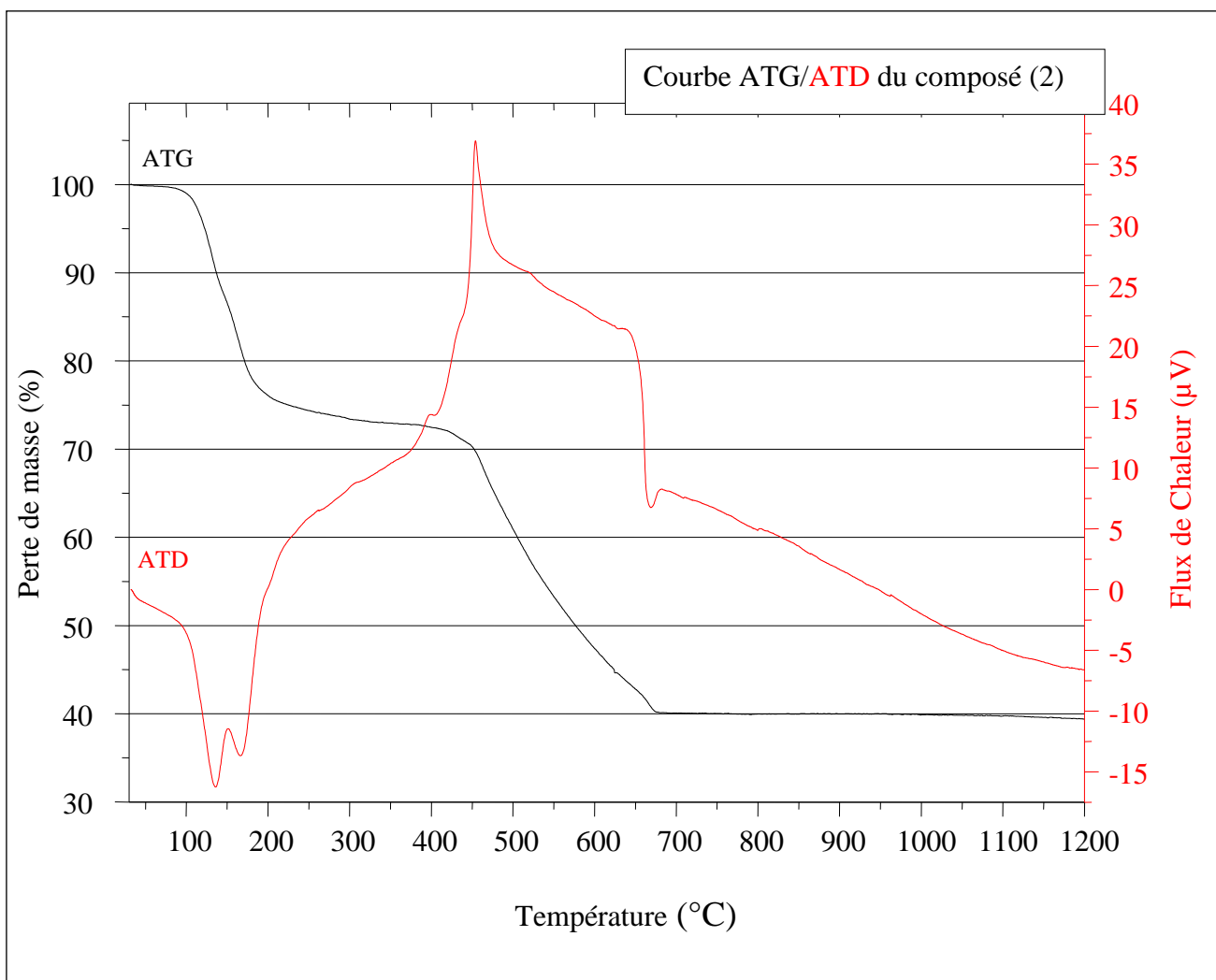


Figure III.17 : Analyse thermogravimétrique couplée avec ATD de $\text{Nd}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_{11.2}\text{H}_2\text{O}$ (2), sous flux d'azote (régime thermique : $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ entre 40°C et 1200°C).

III.6. Etude spectroscopique par IR

L'étude par la spectroscopie infrarouge du composé qui a été enregistré par des pastilles contenant le produit à analyser bien broyé et dispersé dans une matrice de KBr

(environ 1% en masse) à la température ambiante. Les bandes d'absorptions caractéristiques du composé sont présentées sur la (figure III.16).

Le spectre infrarouge montre les bandes caractéristiques de l'acide squarique, où les trois pics d'absorptions de 696 cm^{-1} , 1087 cm^{-1} , et 2224 cm^{-1} sont riche en informations structurales et attribués à l'absorption des anions squarate [32, 33].

La présence d'une large bande dans l'intervalle $3451 - 3625\text{ cm}^{-1}$ est attribuée aux molécules d'eau H_2O , coordonnés et non coordonnés. Une bande vers 1523 cm^{-1} correspond à la vibration des liaisons $\text{C}=\text{C}$ du cycle aromatique.

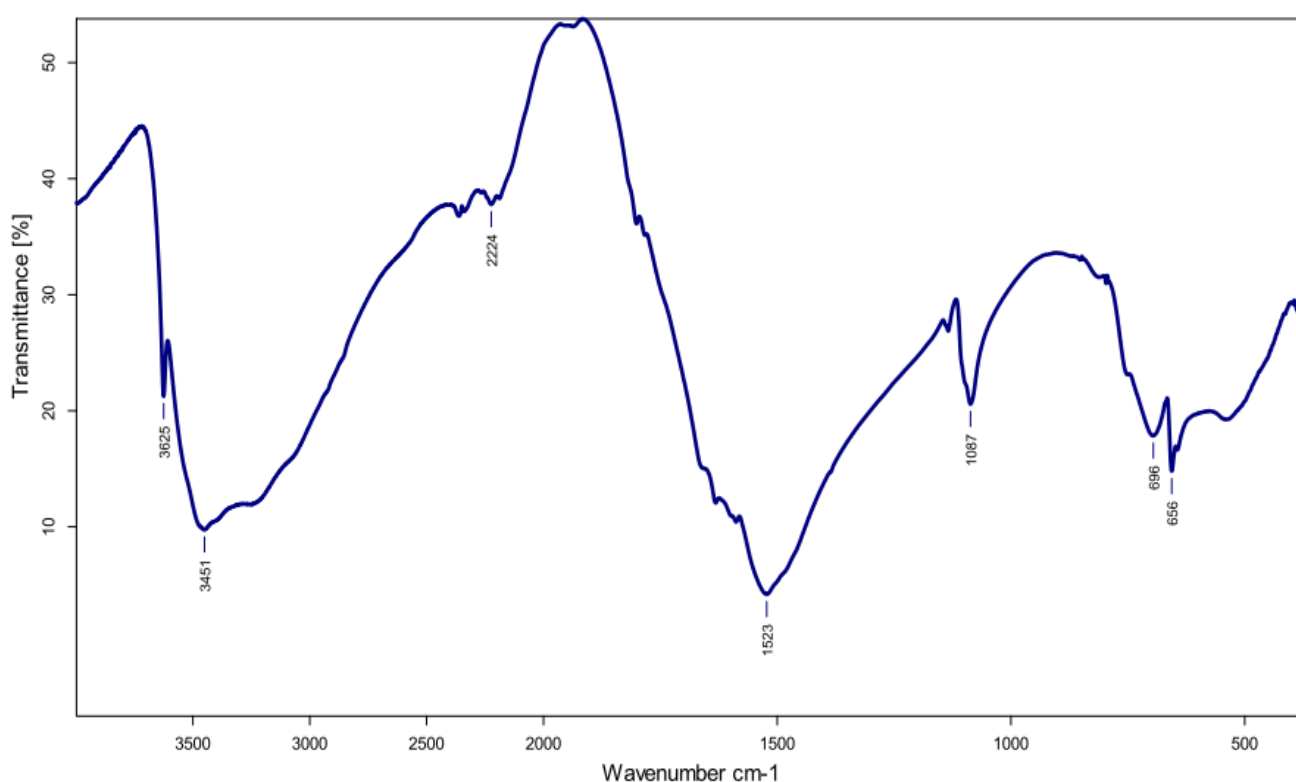


Figure III.18 : Spectre Infra Rouge du composé $\text{Nd}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_{11} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

II.7. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montrés le résultat de la synthèse, la structure et l'étude thermique de la deuxième structure binucléaire, de squarate de néodyme dihydraté $\text{Nd}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_{11} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Trois groupements squarate dont deux bimonodentates ($\mu-2$), dans la structure assurent l'interconnexion des polyèdres de néodyme distordus, où la troisième Sq_3 , assure la formation des chaines parallèles aux plans (010). L'analyse thermique

ATG/ATD a permis de montrer la formation l'oxyde de néodyme avant 700 °C, après le départ successif de molécules d'eau coordinés, non coordinés et la décomposition des groupements squarate en deux étapes. La cohésion cristalline est également assurée par des liaisons hydrogène O-H...O.

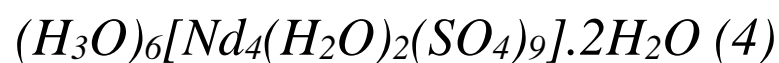
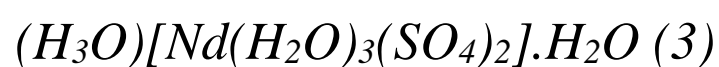
III.8. Bibliographie

- [1]. S. S. Massoud, F. R. Louka, F. A. Mautner. *CrystEngComm*, 17, 7604-7617 (2015).
- [2]. H. Erer, O. Z. Yeşilel, O. Büyükgüngör. *Polyhedron*, 29, 1163-1167 (2010).
- [3]. L. Wang, W. Gu, X.-J. Deng, L.-F. Zeng, S.-Y. Liao, M. Zhang, L.-Y. Yang, X. Liu. *Australian Journal of Chemistry*, 64, 1373-1382 (2011).
- [4]. S. Biswas, H. S. Jena, A. Adhikary, S. Konar. *Inorganic Chemistry*, 53, 3926-3928 (2014).
- [5]. S.-C. Chen, A.-Q. Dai, K.-L. Huang, Z.-H. Zhang, A.-J. Cui, M.-Y. He, Q. Chen. *Dalton Transactions*, 45, 3577-3589 (2016).
- [6]. L.-X. You, B.-B. Zhao, H.-J. Liu, S.-J. Wang, G. Xiong, Y.-K. He, F. Ding, J. J. Joos, P. F. Smet, Y.-G. Sun. *CrystEngComm*, 20, 615-623 (2018).
- [7]. O. D. L. A. CrysAlisCCD and CrysAlisRED in KM4-CCD software., England, 2009.
- [8]. A. T. CrysAlisPro, Yarnton, U.K., 2012.
- [9]. L. Farrugia. *Journal of Applied Crystallography*, 45, 849-854 (2012).
- [10]. A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli. *Journal of Applied Crystallography*, 27, 435 (1994).
- [11]. G. Sheldrick. *Acta Crystallographica Section C*, 71, 3-8 (2015).
- [12]. A. Spek. *Acta Crystallographica Section D*, 65, 148-155 (2009).
- [13]. W. Pennington. *Journal of Applied Crystallography*, 32, 1028-1029 (1999).
- [14]. C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van de Streek. *Journal of Applied Crystallography*, 39, 453-457 (2006).
- [15]. J.-F. Petit, A. Gleizes, J.-C. Trombe. *Inorganica Chimica Acta*, 167, 51-68 (1990).
- [16]. P. M. T. Piggot, L. A. Hall, A. J. P. White, D. J. Williams. *Inorganic Chemistry*, 42, 8344-8352 (2003).
- [17]. A. Bensaddek, H. Akkari, V. Kinzhybalov. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 29, 302-307 (2019).
- [18]. T. Bataille, D. Louër. *Journal of Materials Chemistry*, 12, 3487-3493 (2002).
- [19]. P. Bénard-Rocherullé, H. Tronel, D. Louër. *Powder Diffraction*, 17, 210-217 (2012).
- [20]. S. Govindarajan, K. C. Patil, H. Manohar, P.-E. Werner. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 119-123 (1986).
- [21]. T. Bataille, M. Louër, J. P. Auffrédic, D. Louër. *Journal of Solid State Chemistry*, 150, 81-95 (2000).

-
- [22]. M. Dan, G. Cottureau, C. N. R. Rao. *Solid State Sciences*, 7, 437-443 (2005).
- [23]. F. Fourcade-Cavillou, J.-C. Trombe. *Solid State Sciences*, 4, 1199-1208 (2002).
- [24]. E. Huskowska, T. Glowiak, J. Legendziewicz, G. Oremek. *Journal of Alloys and Compounds*, 179, 13-25 (1992).
- [25]. R. Janicki, A. Mondry, P. Starynowicz. *Coordination Chemistry Reviews*, 340, 98-133 (2017).
- [26]. J.-C. Trombe, P. Thomas, C. Brouca-Cabarrecq. *Solid State Sciences*, 3, 309-319 (2001).
- [27]. Y.-P. Yuan, J.-L. Song, J.-G. Mao. *Inorganic Chemistry Communications*, 7, 24-26 (2004).
- [28]. J.-C. Trombe, J.-F. Petit, A. Gleizes. *Inorganica Chimica Acta*, 167, 69-81 (1990).
- [29]. Y.-S. Liu, M.-F. Tang, K.-H. Lii. *Dalton Transactions*, 9781-9786 (2009).
- [30]. N. Mahé, T. Bataille. *Inorganic Chemistry*, 43, 8379-8386 (2004).
- [31]. J. C. Trombe, J. F. Petit, A. Gleizes. *Nouveau Journal de Chimie*, 12, 197-200 (1988).
- [32]. O. S. C. Headley, L. A. Hall. *Polyhedron*, 5, 1829-1831 (1986).
- [33]. R. West, H. Y. Niu. *Journal of the American Chemical Society*, 85, 2589-2590 (1963).

Chapitre IV :

Synthèse et caractérisation de :



IV.1. Introduction

Ces dernières années, les matériaux inorganiques à base d'anion sulfate ont suscité un grand intérêt en raison non seulement de leurs fascinantes diversités structurales, mais aussi de leurs diverses applications potentielles telles que les propriétés magnétiques et les propriétés de luminescence [1-3].

L'anion sulfate présente une variété de mode de coordination et présente une excellente affinité pour les ions de transition et les terres rares. Jusqu'à présent, un certain nombre de sulfates de métaux de transition et de terres rares ont été préparés et caractérisés [4]. Comparés aux métaux de transition, les éléments des terres rares adoptent des nombres de coordination plus variés de 8 à 12 et des longueurs de liaison Ln-O flexibles pour donner des sulfates de lanthanides avec de nouvelles topologies [5].

Par conséquent, il est crucial de concevoir de nouveaux sulfates de lanthanides avec une variété intrigante de structures pour explorer leurs propriétés optiques et comprendre le mécanisme de formation [6]. Un grand nombre de ces structures à base de sulfates de lanthanides ont été rapportées dans la revue publiée par Wickleder en 2002 qui ressemble la majorité des composés inorganiques de lanthanides avec des anions complexes (Sulfates, Silicates, Sélénates, Nitrates...), [7].

Dans ce chapitre, nous allons décrire la synthèse, l'analyse structurale, l'étude de la stabilité thermique (ATG/ATD), et l'étude spectroscopique de deux nouvelles structures hydratées de sulfate de néodyme, $(\text{H}_3\text{O})[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SO}_4)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (3) et $(\text{H}_3\text{O})_6[\text{Nd}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)_9]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4).

IV.2. Hydronium, Sulfate de néodyme monohydraté

$(\text{H}_3\text{O})[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SO}_4)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (3)

IV.3. Préparation de l'échantillon (3)

Les monocristaux du composé $(\text{H}_3\text{O})[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SO}_4)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (3), et ont été synthétisées à reflux dans l'eau distillée (10 mL) à partir d'un mélange de NdCl_3 (0,125 g, 0,5 mmol), d'hexaméthylènetétramine (2,8 g, 20 mmol) et quelques gouttes de l'acide sulfurique H_2SO_4 (96%).

La solution résultante après une demi-heure à température ambiante a été chauffée à reflux à 353 K pendant 6 heures. Après quelques jours, des monocristaux de couleur rose sous forme d'aiguilles ont été obtenus, collectés par filtration, lavés par l'eau distillée puis on les laisse sécher à température ambiante.

IV.4. Collecte des données et la résolution structurale

Les structures (3) et (4), sont cristallisées dans le système monoclinique avec les groupes d'espace $P2_1/c$ (No.14); et C_2/c (No.15), respectivement. L'atome de Néodyme a été localisé par les méthodes directes grâce au programme SHELEXS-97. Les atomes restants, des atomes d'hydrogène, et de l'eau ont été localisés par examen des cartes de Fourier successives effectuées à l'aide du programme SHELXL-97.

Les atomes d'hydrogène liés à l'oxygène ont été localisés sur la carte de Fourier par différence et ont été affinés avec des restrictions de la longueur de la liaison O-H [$0,85(1) \text{ \AA}$] et distances H - H ($1,39 \text{ \AA}$) et avec $U_{iso}(\text{H}) = 1,5 U_{eq}(\text{O})$ puis leurs coordonnées ont été introduites dans l'affinement structural. Les derniers cycles d'affinement ont inclus les positions atomiques et les paramètres de déplacement atomique anisotropes pour tous les atomes, à l'exclusion de ceux d'hydrogène. La géométrie des molécules d'eau ont été contrainte en fixant la valeur de la longueur de liaison O-H à $0,85 \text{ \AA}$ et la distance H-H à $1,39 \text{ \AA}$, afin que l'angle H-O-H se rapproche de la valeur idéale $109,28^\circ$.

Les détails de la résolution et l'affinement structural sont regroupés dans le tableau IV.1. Les coordonnées atomiques et les paramètres de déplacement atomiques isotropes équivalents sont consignés dans l'annexes A3 et A4. Le tableau IV.2 regroupe les valeurs significatives des distances de liaison et angles. Les liaisons hydrogène possibles sont consignées dans le tableau IV.3. Les illustrations graphiques ont été réalisées à l'aide des programmes de dessin : Ortep3 [8], POV-Ray inclus dans le Platon [9], Diamand [10] et Mercury [11].

Les autres atomes que les hydrogènes dans les deux structure, ont été affinés anisotropiquement, alors que les atomes d'hydrogène ont été placés sur des positions idéales calculées avec des paramètres d'agitation thermique isotrope compris entre 1,2 et 1,5 fois celui de l'atome auquel il est lié. La correction d'absorption n'a pas été faite.

Tableau IV.1 : Données cristallographiques des composés (3) et (4).

<u>Données des monocristaux</u>	(3)	(4)
Formule chimique	(H ₃ O)[Nd(H ₂ O) ₃ (SO ₄) ₂].H ₂ O	(H ₃ O) ₆ [Nd ₄ (H ₂ O) ₂ (SO ₄) ₉].2H ₂ O
Masse molaire (g/mole)	427,47	1595,71
System cristallin,	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	P2 ₁ /c	C2/c
Température (K)	293	293
a, b, c (Å)	6,6357(8); 18,792(2) ; 8,772(1)	9,109(5), 18,634(5), 21.646(5)
β (°)	97,629 (7)	94,878 (5)
V (Å ³)	1084,1 (2)	3661 (2)
Z	4	4
Type de radiation, λ (Å)	Mo Kα, 0,71073	Mo Kα, 0,71073
Coefficient d'absorption μ (mm ⁻¹)	5,237	6,23
dimensions du monocristal (mm)	0,03 × 0,02 × 0,01	0.19 × 0.15 × 0.09
<u>Collection des données</u>		
Diffractomètre	Bruker APEX-II CCD	Bruker APEX-II CCD
Correction de l'absorption	Pas de correction	Pas de correction
Réflexions mesurées,	9355	15802
Independent et	1916	3988
Observées [I > 2σ(I)]	1876	3690
R _{int}	0,018	0,021
(sin θ/λ) max (Å ⁻¹)	0,596	0,639
<u>Affinement</u>		
R ₁ (all data), wR ₂ (F ²), S	0,026(0.0268) ; 0.0614 ; 1,08	0,019(0.0216) ; 0.0447 ; 1,063
reflections	1916	3988
paramètres	189	289
contraintes	18	21
Δρmax, Δρmin (e Å ⁻³)	2,921, -1,467	0.73, -1.18

Tableau IV.2 : Les distances et les angles des liaisons sélectionnées Å de (3).

Polyèdre de Néodyme Nd(1)O ₉			
Nd — O1W	2,477(4)	OW1 — Nd — O2 ⁱ	143,2(1)
Nd — O2W	2,444(4)	O3W — Nd — O4	55,6(1)

Nd — O3	2,538(4)	O3 — Nd — O5	117,6(2)
Nd — O3W	2,533(4)	O3 — Nd — O8	69,2(1)
Nd — O4	2,516(4)	O2W — Nd — O4	139,7(1)
Nd — O5	2,542(4)	O2W — Nd — O5	72,6(2)
Nd — O6	2,513(4)	O2 ⁱ — Nd — O6	75,2(1)
Nd — O8	2,408(4)	O5 — Nd — O8	148,2(1)
Nd — O2 ⁱ	2,392(4)	O2 ⁱ — Nd — O4	76,8(1)
		O1W — Nd — O2 ⁱ	135,4(2)
		O1W — Nd — O5	89,4(2)
		O2 ⁱ — Nd — O2W	140(1)
Tétraèdres des Sulfate S(1)O ₄ et S(2)O ₄			
S1 — O1	1,461(4)	O1 — S1 — O2	110,0(2)
S1 — O2	1,464(4)	O1 — S1 — O3	111,6(2)
S1 — O3	1,480(4)	O1 — S1 — O4	111,0(2)
S1 — O4	1,483(4)	O2 — S1 — O4	109,0(2)
S2 — O5	1,493(5)	O2 — S1 — O4	109,0(2)
S2 — O6	1,483(4)	O3 — S1 — O4	105,3(2)
S2 — O7	1,434(6)	O5 — S2 — O6	103,8(2)
S2 — O8 ⁱⁱ	1,455(4)	O5 — S2 — O7	107,9(4)
		O5 — S2 — O8 ⁱⁱ	109,2(2)
		O6 — S2 — O7	114,5(3)
		O6 — S2 — O8 ⁱⁱ	109,5(2)
		O7 — S2 — O8 ⁱⁱ	111,6(3)

Codes de symétrie : (i) $x, -y+1/2, z+1/2$; (ii) $x+1, y, z$;

Tableau IV.3 : Liaisons hydrogènes dans la structure (3)

D—H...A	d(D...H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O1W—H1...O7 ^v	0,85(4)	2,01(6)	2,806(8)	155(6)
O1W—H2...O1 ⁱⁱⁱ	0,85(8)	1,91(7)	2,736(5)	162(8)
O2W—H3...O5 ^v	0,77(4)	1,92(4)	2,688(7)	175(5)
O2W—H4...O5W ^{vi}	0,76(6)	2,02(6)	2,765(6)	166(6)

O3W—H5...O1 ⁱ	0,84(6)	1,91(5)	2,744(5)	173(4)
O3W—H6...O7 ^{vii}	0,85(7)	2,59(10)	3,106(8)	120(8)
O5W—H9...O6 ^{iv}	0,85(4)	1,93(4)	2,773(6)	170(7)
O5W—H10...O7 ^{vii}	0,85(7)	1,93(7)	2,738(7)	159(7)
O4W—H11...O5W ⁱⁱⁱ	0,90(6)	1,99(5)	2,890(7)	175(6)
O4W—H12...O4 ^{iv}	0,88(5)	2,42(8)	3,000(6)	124(5)
O4W—H12...O6 ^{iv}	0,88(5)	2,45(4)	3,273(7)	156(7)
O4W—H13...O3 ⁱ	0,90(5)	1,98(5)	2,860(6)	169(5)

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

IV.5. Description de la structure

IV.5.1. La structure Tridimensionnelle

La structure étudiée $(\text{H}_3\text{O})[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SO}_4)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (3) (Figures IV.1-3), est semblable à celle des autres structures de sulfate de terre rare hydratées [12-16], ou anhydratées [17]. L'analyse par La diffraction des rayons X sur monocristal, montre que le composé $(\text{H}_3\text{O})[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SO}_4)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ cristallise dans le groupe d'espace centro-symétrique $P2_1/c$ (N°:14) du système monoclinique, avec les paramètres de mailles suivants : $a= 6,6357(8) \text{ \AA}$, $b= 18,792(2) \text{ \AA}$, $c= 8,7718(11) \text{ \AA}$, $\beta= 97,629(7)^\circ$.

La molécule est constituée par deux atomes de néodyme, quatre anions sulfate, huit molécules d'eau ; la charge totale du composé est contrebalancée par deux cations d'oxonium. La structure étudiée est formée donc par des polyèdres de néodyme, des tétraèdres de sulfate S(1)O4, S(2)O4 et trois molécules d'eau coordonnées (OW1, OW2, et OW3) pour former une alternance de couches inorganiques bidimensionnelles de type $[\text{Nd}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n^{n-}$ (Figure IV.4) qui se développent de manière ondulatoire le long du plan bc ; avec une distance entre deux atomes de néodyme est de l'ordre de $10,596 \text{ \AA}$.

Ces couches reliées entre eux pour former un réseau tridimensionnel via des liaisons hydrogènes de type O-H...O. Les figures IV.1-3 représentent des projections de cet enchainement sur les trois plans cristallographiques ab , ac et bc .

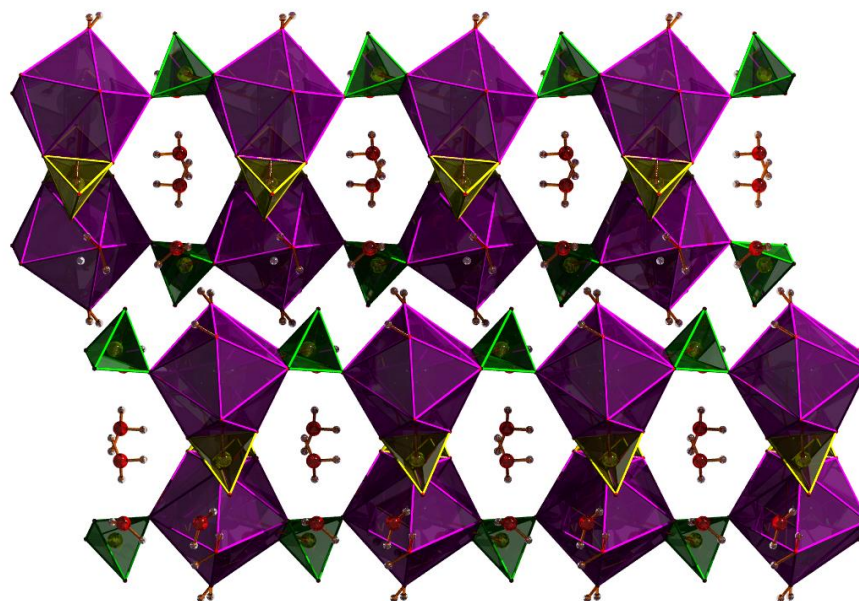


Figure IV.1 : projections sur le plan cristallographique ab .

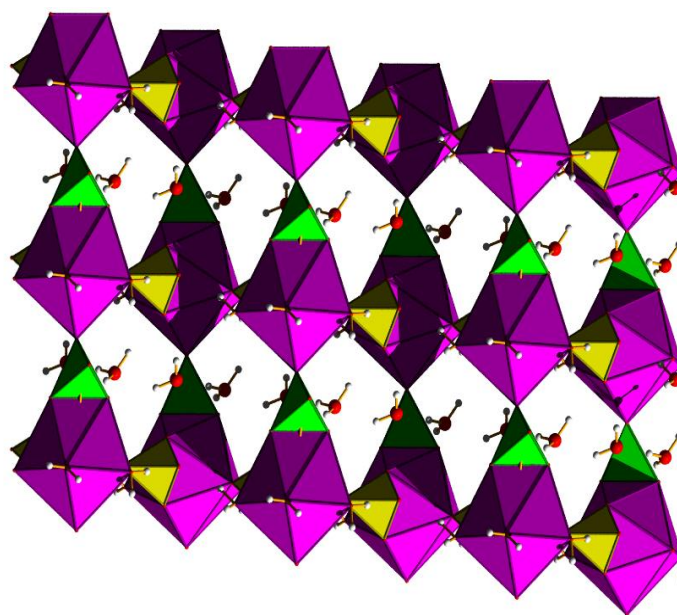


Figure IV.2 : projections sur le plan cristallographique ac .

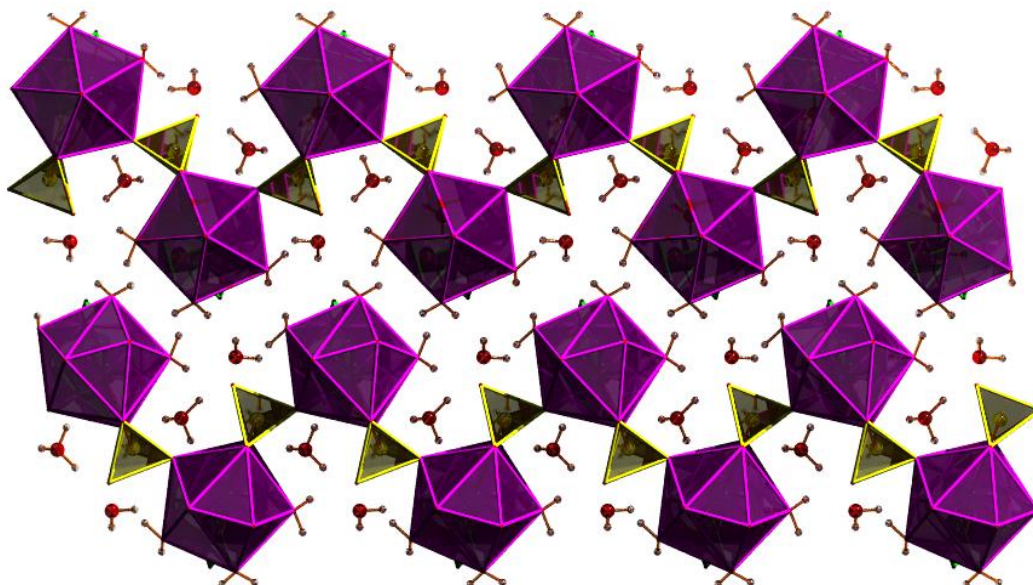


Figure IV.3 : Projections sur le plan cristallographique bc

L'agencement cristallin pour cette structure se développe sous forme des couches inorganiques polymérique s'étendus sur le plan ac , et disposées de manière ondulatoire parallèle au plan cristallographique (010), à $b = \frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$. Un fragment de la structure cristalline est illustré sur la figure IV.4.

La couche de cette structure est bâtie principalement sur la base d'un enchaînement de polyèdres de néodyme nonacoordinées NdO_9 , adoptant une géométrie déformée de anti prisme carré monocapé [18] et de deux tétraèdres de sulfate $\text{SO}_4(1)$; $\text{SO}_4(2)$ reliés par des sommets (O2 de S1 et O8 de S2) et des arrêtes communs (O3, O4 de S1 et O5, O6 de S2) dans les deux directions a et c , constituant des couches inorganiques polymériques bidimensionnelles.

Les longueurs de liaison Nd-O varient entre 2,392(4) et 2,542(4) Å. Ces valeurs sont en bon accord avec celles trouvées dans la littératures, formant ainsi des angles de liaison O-Nd-O entre 55,6 (1) et 148,2(1) ° [18, 7].

Il existe deux atomes sulfate cristallographiquement indépendants : ils établissent quatre liaisons S – O – Nd et relient deux atomes adjacents de néodyme Nd par le biais de quatre atomes μ_2 -O (ponts Nd – O – S) pour générer une couche inorganique qui se déploie en zigzag le long de [001].

La couche inorganique peut être considérée comme constituée de huit anneaux à membres $[-\text{Nd}-\text{S}(1)-\text{Nd}-\text{S}(2)-\text{Nd}-\text{S}(1)-\text{Nd}-\text{S}(2)-]$ formant quatre polyèdres NdO_9 et quatre tétraèdres SO_4 liés par des sommets, des chaînes en zigzag $[\text{Nd}-\text{O}-\text{S}-\text{O}]_n$.

Tous les atomes de sulfate sont coordonnés de façon tétraédrique par quatre atomes oxygène avec les distances $\text{S}-\text{O}$ varient de 1,434 (5) à 1,493 (6) Å, ce qui est similaire aux sulfates des lanthanides déjà rapportés dans la littérature [19, 15].

Cette couche est constituée d'un enchainement de polyèdres de néodyme NdO_9 et de tétraèdre de sulfate $\text{S}(1)\text{O}_4$ à l'aide des atomes d'oxygènes $\mu\text{-O}_2$ formant des chaînes polymérique unidimensionnelle, en zigzag parallèles à l'axe c . Les neuf atomes d'oxygènes de polyèdre de néodyme sont associés à trois molécules d'eau (OW_1 , OW_2 et OW_3) intervenants uniquement dans la construction des polyèdres NdO_9 , et six atomes d'oxygène (O_2 , O_3 , O_4 , O_5 , O_6 , et O_8) intervenants en commun au polyèdre NdO_9 et au tétraèdre de sulfate $\text{S}(1)\text{O}_4$ dont trois sont des ligands comme agents ponteurs (O_2 , O_3 et O_4). L'interconnexion entre chaque polyèdre NdO_9 et son voisin dans la même chaîne polymérique est de l'ordre de 6.516 Å. elle est assurée par les groupements sulfates $\text{S}(1)\text{O}_4$ via les deux atomes d'oxygène O_3 et O_4 où le polyèdre de néodyme et le tétraèdres de sulfates $\text{S}(1)\text{O}_4$ sont en commun avec les arêtes d'une part, et via l'atome d'oxygène O_2 d'autre part, à sommet commun formant la chaîne $\text{NdO}_9\text{-SO}_4(1)$ allonger suivant l'axe c .

La distance entre deux chaîne est égale à 6,636 Å, elles sont liées entre elles parallèlement à l'axe a par les oxygènes du groupements sulfate $\text{S}(2)\text{O}_4$ de forme régulière à travers les atomes d'oxygène ponteurs constitués les arêtes (O_5 , O_6) et les sommet O_8 , qui provient du rôle chélateur et ponteurs du groupement sulfate $\text{S}(2)\text{O}_4$ constituants la couche bidimensionnelle polymériques ondulées étendu dans le plan ac , parallèle aux plans (010), (040) (figure IV.4). La distance entre deux atomes de néodyme via deux couches voisines est de 10.596 Å.

La cohésion entre ces couches est assurée par des liaisons hydrogène inter-couche par le biais des trois cations d'oxonium (Tableau IV.3) qui conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel comme la montre sur les figures IV.1, IV.2, et IV.3.

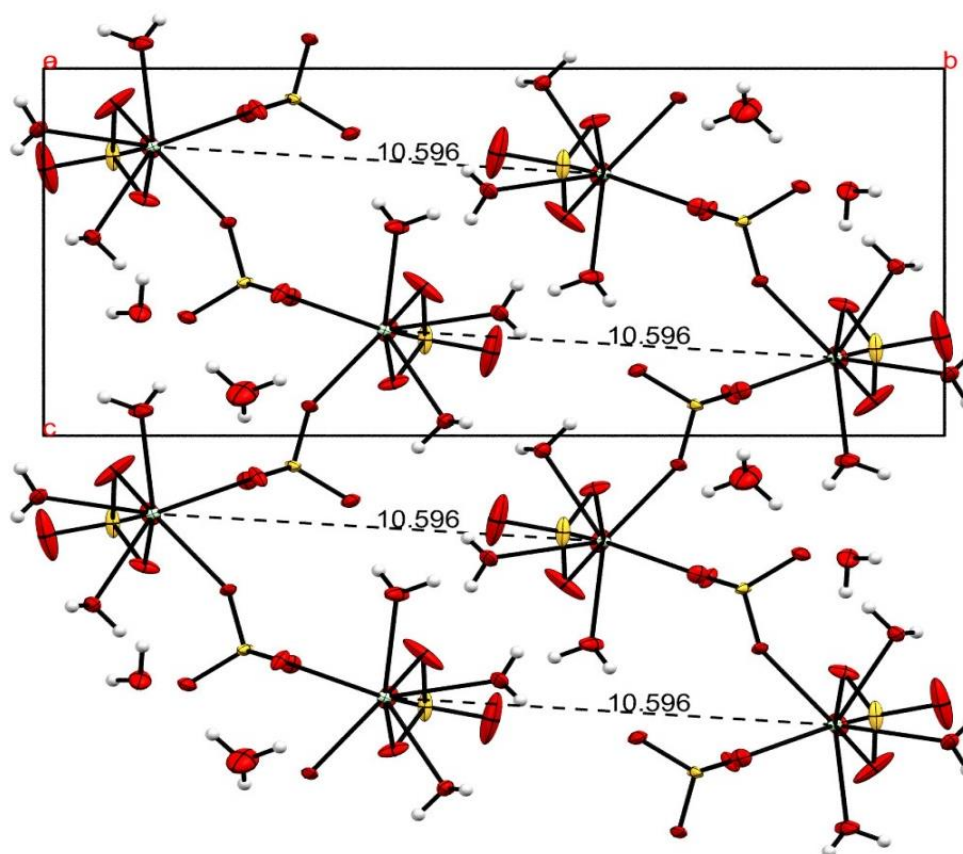


Figure IV.4 : Alternance de couches inorganiques bidimensionnelles parallèlement au plan *bc*.

IV.5.2. L'unité asymétrique

L'unité asymétrique de $(\text{H}_3\text{O})[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SO}_4)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (figure IV.5), est constituée principalement par un polyèdre de néodyme NdO_9 , deux tétraèdres de sulfate SO_4 , une molécule d'hydronium et quatre molécules d'eau dont une molécule d'eau non liée. L'atome de néodyme est lié avec trois molécules d'eau (OW1 , OW2 , OW3), et six atomes d'oxygène (O2 , O3 , O4 , O5 , O6 , et O8). Les longueurs des liaisons de l'atome de néodyme et les atomes d'oxygène dans le polyèdre NdO_9 est de 2,393 (2) à 2,541 (2) Å (Tableau IV.2).

Ces atomes d'oxygènes dernier sont intervenant aussi à la construction de deux tétraèdres de sulfate $\text{S}(1)\text{O}_4$ et $\text{S}(2)\text{O}_4$. Où S1 est lié par les atomes d'oxygènes (O1 , O2 , O3 , et O4) et S2 lié par les atomes (O5 , O6 , O7 , et O8). Tous ces atomes d'oxygènes intervenant à la chélation du réseau sauf (O1 et O7) sont libres. Le Tableaux IV.2 et IV.3 rassemblent la longueur des liaisons et angles.

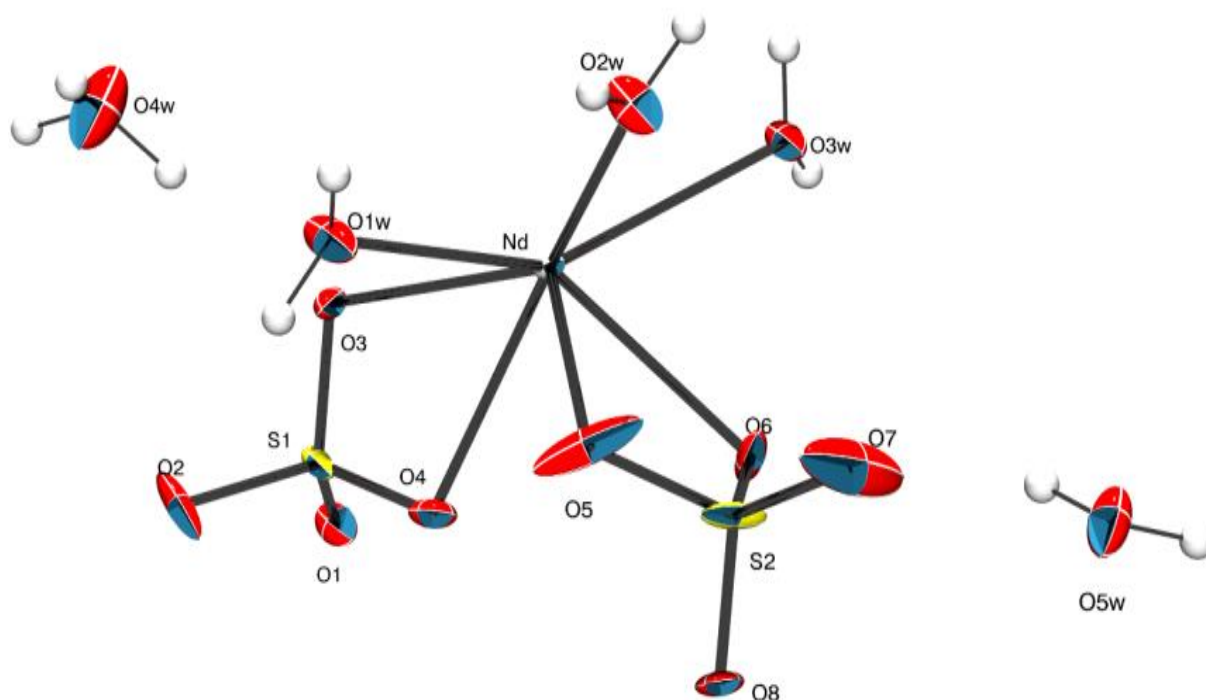


Figure IV.5 : Représentation de l'unité asymétrique du $(\text{H}_3\text{O})[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SO}_4)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$. Les ellipsoïdes d'agitation thermique englobent 50% de la densité électronique.

IV.5.3. Les polyèdres de coordination NdO_9

Dans l'unité asymétrique on a un atome de néodyme entouré par trois atomes d'oxygène provient de trois molécules d'eau (OW1, OW2, OW3) et six atomes d'oxygène de deux groupements de sulfate, le premier sulfate $\text{S}(1)\text{O}_4$ par les atomes (O2, O3, O4) et le deuxième sulfate $\text{S}(1)\text{O}_4$ par les atomes (O5, O6, et O8) (Figure IV.6.a).

Le polyèdre de coordination de néodyme NdO_9 adopte une forme géométrique déformée d'antiprisme d'Archimède monocapé (Figure IV.6.b).

Cette géométrie est souvent trouvée dans la littérature dans les structures de sulfate de néodyme [7]. la position capée est occupé par un oxygène d'un groupement sulfate $\text{S}(1)\text{O}_4$ avec une distante Nd-O égale à $2,538(3)\text{\AA}$.

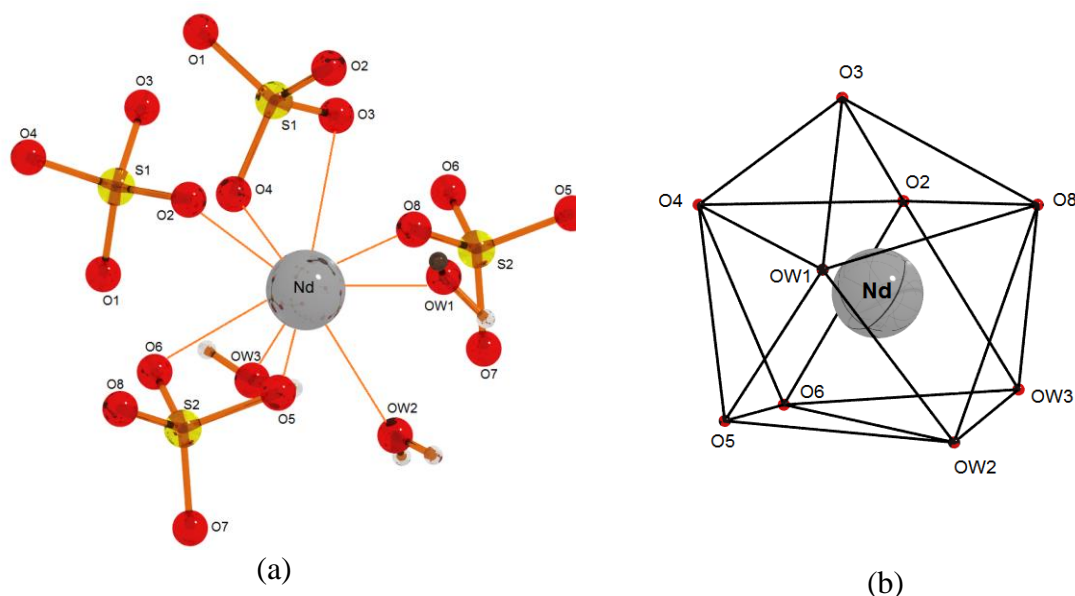


Figure IV.6 : (a) Environnement de l'atome Nd dans la structure de $(\text{H}_3\text{O})[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SO}_4)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$; (b) Forme du polyèdre de néodyme, anti prisme d'Archimède mono-capé.

Les distances Nd–O sont comprises entre 2,392 (4) Å et 2,538 (4) Å avec une incertitude moins large ($\Delta \text{Nd-O} = 0,182 \text{ \AA}$) (Tableau IV.2).

Les distances entre quatre polyèdres de néodyme dans la même couche étendue sur le plan ac sont 6,636 Å suivant la direction a et de 6,516 Å suivant l'axe c . L'angle de zigzag de la couche Nd-S1-Nd-S1-Nd veut dire entre trois polyèdres de néodyme enchainés grâce au groupement de sulfate $\text{S}(1)\text{O}_4$ selon l'axe c est de $84,62^\circ$.

IV.5.4. Les tétraèdres de Sulfate : $\text{S}(1)\text{O}_4$, $\text{S}(2)\text{O}_4$

Dans l'unité asymétrique de $(\text{H}_3\text{O})[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SO}_4)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$, il y a deux atomes de soufre S(1) et S(2), ou chaque atome de soufre est entouré par quatre atomes d'oxygènes indépendants. L'atome de S(1) est entouré par quatre atomes d'oxygène (O1, O2, O3, O4) et les atomes d'oxygène (O5, O6, O7, O8) pour S2, formant deux groupements de sulfate $\text{S}(1)\text{O}_4$ et $\text{S}(2)\text{O}_4$, qui adoptent une géométrie tétraédrique. Les distances S(1)–O sont comprises entre 1,460(4) Å et 1,483(4) Å, et entre 1,434(5) Å et 1,494(5) Å pour S(2)–O (Tableau IV.2), ce qui montre une légère déformation du groupement sulfate $\text{S}(2)\text{O}_4$ par rapport au $\text{S}(1)\text{O}_4$. Les distances moyennes S–O sont respectivement 1,472 Å et 1,476 Å pour S(1) et S(2) (l'angle moyen de O–S(1)–O est de $109,2^\circ$). Ces valeurs sont en bon accord avec celles observées généralement dans les sulfates du lanthanides et de métaux de transition; $\text{H}_3\text{O}\cdot\text{La}(\text{SO}_4)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

[15] ; $\text{Ho}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Tm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [20] ; et des sulfates de métaux, $\text{Zr}(\text{OH})_2\text{SO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [21] ; $\text{Cd}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ [22-25].

Le première groupement sulfate $\text{S}(1)\text{O}_4$ est un ligand pontant et il partage trois atomes (O_2 , O_3 , et O_4) d'oxygène parmi ses quatre atomes d'oxygène (O_1 - O_4), avec deux atomes de néodyme Nd voisins avec mode de coordination monodentate ($\text{Nd}-\text{O}_2$) et bidentate (O_3 -Nd- O_4). Il agit comme un ligand bidenté de coté à travers l'arête O_3 - O_4 , l'arête commune entre un polyèdre NdO_9 et un tétraèdre $\text{S}(1)\text{O}_4$, et d'autre coté un ligand monodenté à travers le sommet O_2 entre un polyèdre NdO_9 et un tétraèdre $\text{S}(1)\text{O}_4$, qu'il a présente la distance la plus courte de l'ordre de $2,393(2)$ Å parmi les neuf distances Nd-O. De plus, il renforce la connexion entre les polyèdres du néodyme de la chaîne inorganique suivant l'axe c . On constate aussi que l'oxygène O_1 du groupement sulfate, qui occupe la position apicale (sommet libre) du tétraèdre $\text{S}(1)\text{O}_4$, a la distance la plus longue avec l'atome de sulfate S1 avec $1,483(2)$ Å. Les centres métalliques sont liés entre eux via les anions sulfates avec la géométrie μ -3 pour donner la naissance d'une structure tridimensionnelle.

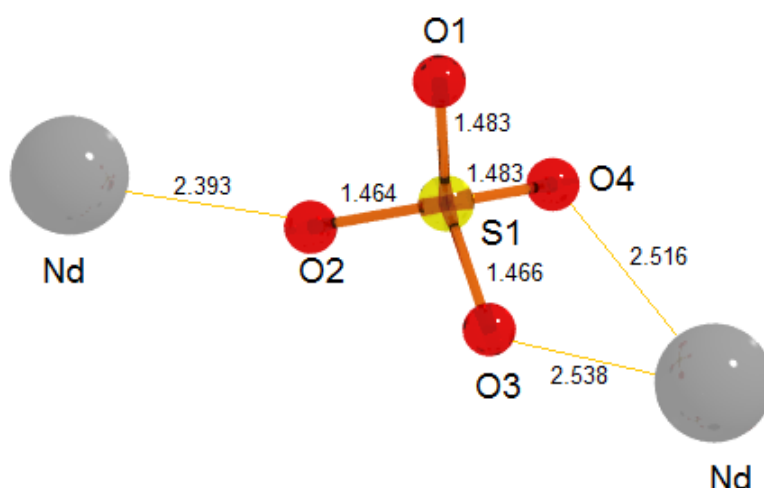


Figure IV.7 : Coordination tétraédrique du groupement sulfate $\text{S}(1)\text{O}_4$ dans la structure de $(\text{H}_3\text{O})[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SO}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Le deuxième groupement du sulfate $\text{S}(2)\text{O}_4$, est similaire au premier groupement sulfate. Il adopte un mode de coordination monodentate avec O_8 et bidentate via les atomes d'oxygène O_5 et O_6 . Ces deux types de coordination permettent la connexion entre deux polyèdres de néodyme. De plus, il joue le rôle essentiel grâce à sa fonction pour participer directement à la construction de la couche inorganique bidimensionnelle étendue sur le plan ac , grâce à l'interconnexion des chaînes ondulées adjacentes ; formées par les polyèdres de

néodyme NdO_9 et les tétraèdres de sulfate $\text{S}(1)\text{O}_4$, $\text{NdO}_9\text{-S}(1)\text{O}_4\text{-NdO}_9$. De même façon que la précédente, l'atome oxygène O7 qui se trouve en position apicale du tétraèdre $\text{S}(2)\text{O}_4$, avec une longueur de liaison la plus courte S2-O7 de l'ordre de 1.434 Å.

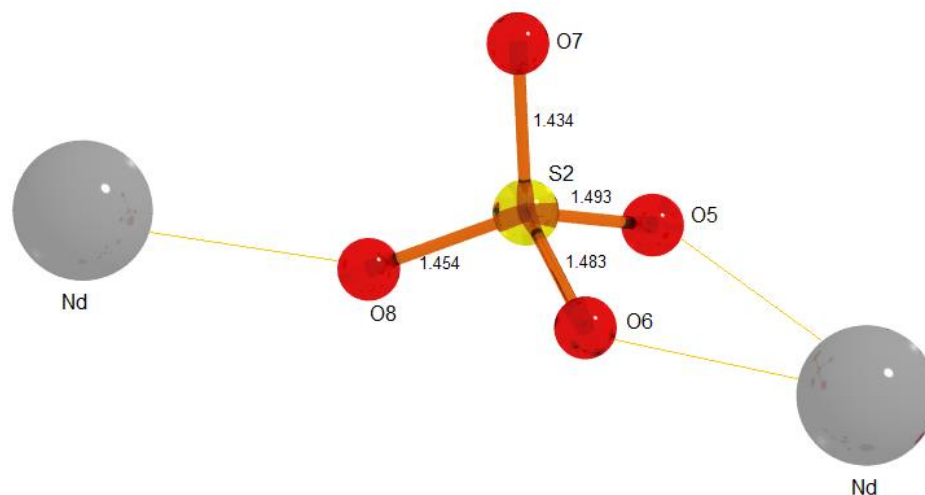


Figure IV.8 : Coordination tétraédrique du groupement sulfate $\text{S}(2)\text{O}_4$ dans la structure de $(\text{H}_3\text{O})[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SO}_4)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$

IV.6. Analyse thermique ATD/ATG

L'analyse thermogravimétrique ATG/ATD (figure IV.9), a été réalisée dans les mêmes conditions que les composés précédents (1) et (2).

La courbe ATG/ATD présente quatre étapes principales de perte de masse, on peut expliquer que le premier et le dernier avec des calculs précis. La première étape effectuée dans le domaine thermique de $T=110$ °C jusqu'à 240 °C, présente une perte de masse expérimentalement égale à 16,54% (calculée: 16,85%), correspond clairement au départ des molécules d'eau dont trois sont coordonnées.

Cette perte s'accompagne par un pic endothermique dans le spectre ATD à $T=168$ °C correspond au phénomène de déshydratation. La décomposition totale est achevée à 1200 °C avec une perte de masse globale de 58,95%, cette perte trouvée est très proche à celle calculée théoriquement (60,15%), conduisant à la formation d'un produit final qui est l'oxyde de néodyme Nd_2O_3 avec une proportion de 41,05% (calculée: 39,85%) plus stable thermiquement jusqu'à 1200 °C.

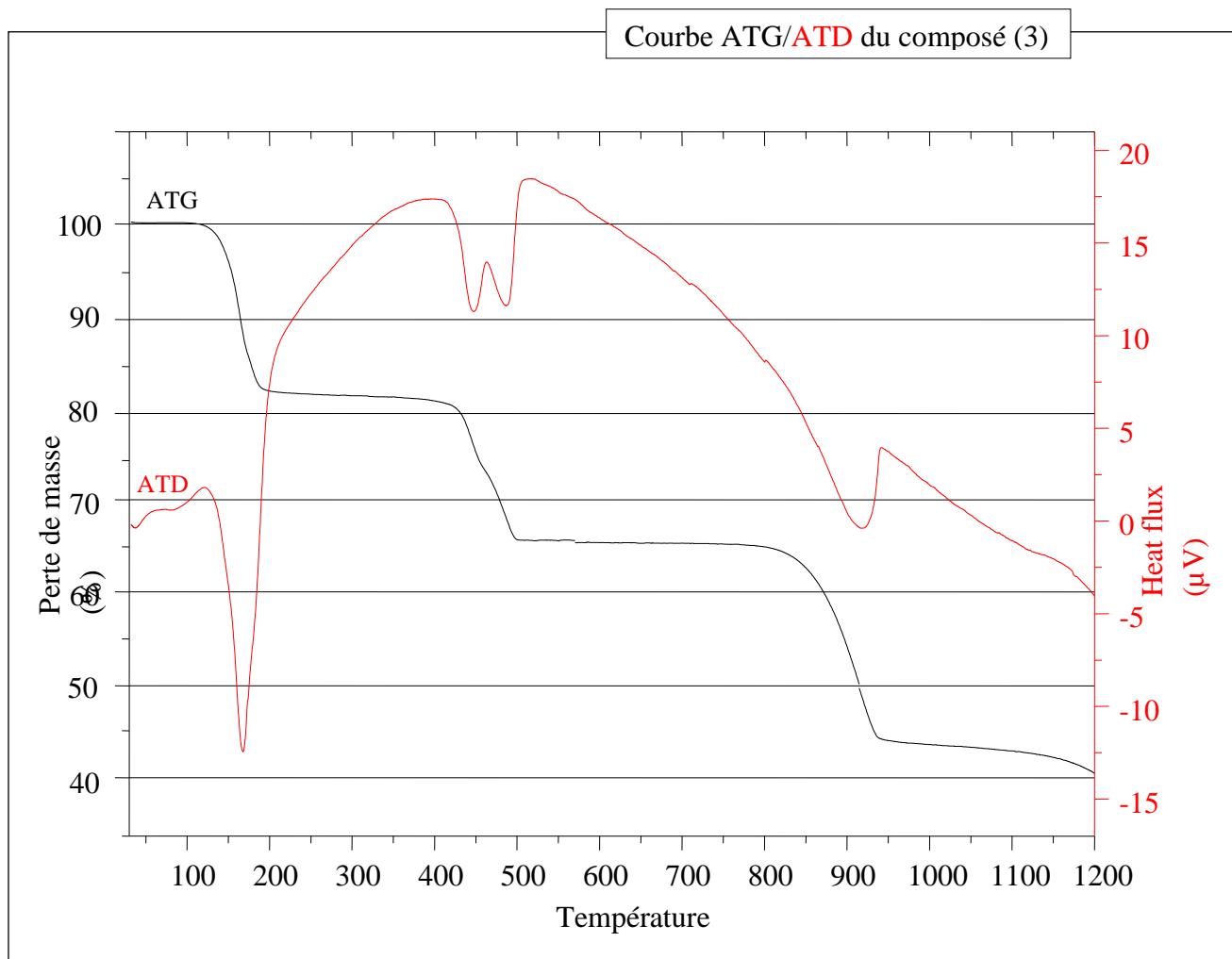


Figure IV.9 : Analyse thermique (ATG/ATD) de la décomposition de composé
(H_3O)[Nd(H_2O)₃(SO_4)₂]. H_2O (3)

IV.7. Synthèse et caractérisation de : (H_3O)₆[Nd₄(H_2O)₂(SO_4)₉],2 H_2O (4)

La structure du composé (H_3O)₆[Nd₄(H_2O)₂(SO_4)₉],2 H_2O (4) a été obtenue de même manière que la structure précédente (3), sauf que la température de travail est de 333 °K, est la suite de nos investigations de synthèse d'autres structures dans le domaine de la chimie inorganique à base de sulfate et de lanthanides.

IV.8. Description de la structure

IV.8.1 La structure Tridimensionnelle

La structure inorganique de ce composé (H_3O)₆[Nd₄(H_2O)₂(SO_4)₉],2 H_2O (4) (Figure IV.10) est étudiée par l'analyse structurale par la diffraction des rayons X sur monocristal, qui montre que ce composé (H_3O)₃[Nd₄(H_2O)₂(SO_4)₉],2 H_2O cristallise dans le groupe d'espace

centrosymétrique $C2/c$ ($N^{\circ}:15$) du système monoclinique, avec les paramètres de mailles suivants : $a= 9,1090(5)$ Å, $b= 18,6340(5)$ Å, $c= 21,6460 (5)$ Å, $\beta= 94,878 (5)^{\circ}$. La structure de ce composé $(H_3O)_6[Nd_4(H_2O)_2(SO_4)_9]\cdot 2H_2O$ est tridimensionnelle provient de l'interconnexion des polyèdres de Néodyme et des tétraèdres de sulfate.

En appliquant les éléments de symétrie, l'unité asymétrique obtenue, nous a permis de générer un complexe binucléaire centrosymétrique dont la formule est la suivante : $(H_3O)_3[Nd_2(H_2O)(SO_4)_{9/2}]\cdot H_2O$. Ce composé est formé essentiellement par deux atomes centraux de valence égale à trois (NdIII (1) et NdIII (2)), cinq groupements du sulfate SO_4 , deux molécules d'eau l'une liée directement au centre métallique Nd(1) et l'autre libre comme solvant, trois cations oxonium (Figure IV.11). Les cations oxonium ont été localisés et leur présence a permis d'assurer l'électronéutralité de l'édifice cristallin.

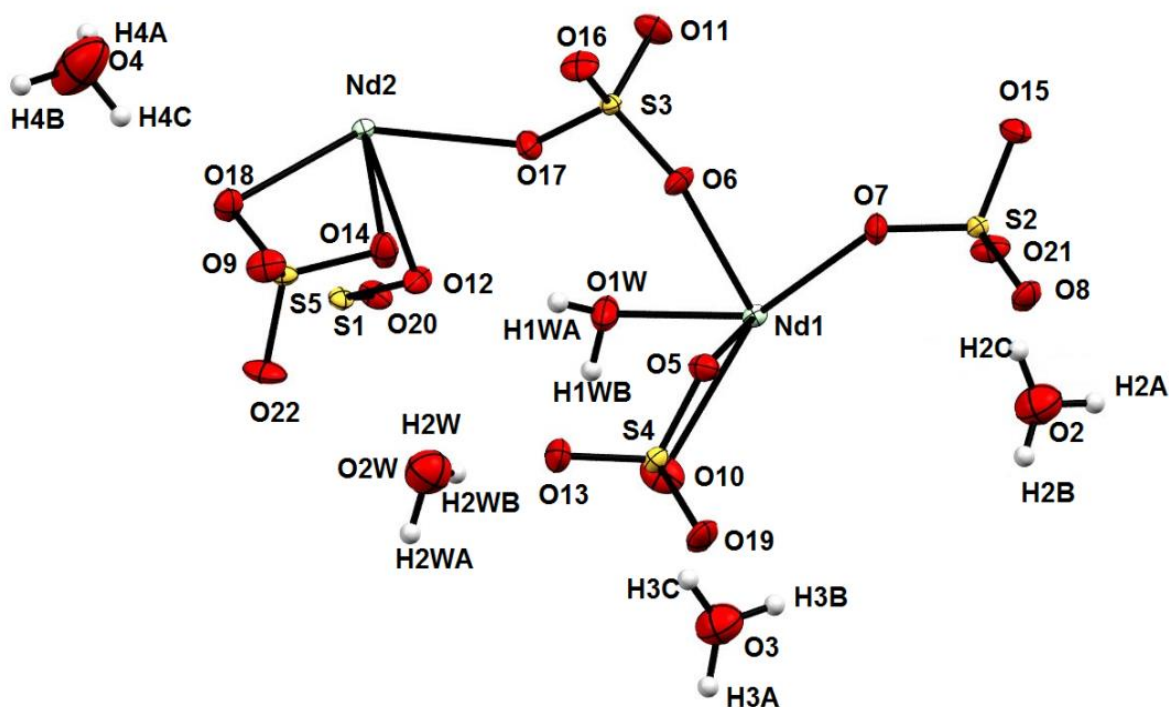


Figure IV.11 : l'unité asymétrique de composé $(H_3O)_6[Nd_4(H_2O)_2(SO_4)_9]\cdot 2H_2O$

La structure étudiée est formée par un réseau des entités inorganiques liées entre eux, formant une charpente tridimensionnelle. Ce type de structures sont rapportés dans la littérature comme $[NaEu(H_2O)(SO_4)_2]$ [26], β - $Ce_2(SO_4)_3\cdot 8H_2O$, $Ce_2(SO_4)_3\cdot 4H_2O$ [27]. Où sa structure cristalline tridimensionnelle est formée par l'enchaînement des polyèdres de néodyme, des oxygènes des tétraèdres de sulfate, et de molécules d'eau. La Figure IV.10

montre le mode d'interconnexion des entités inorganique tridimensionnelle mentionnées ci-dessous.

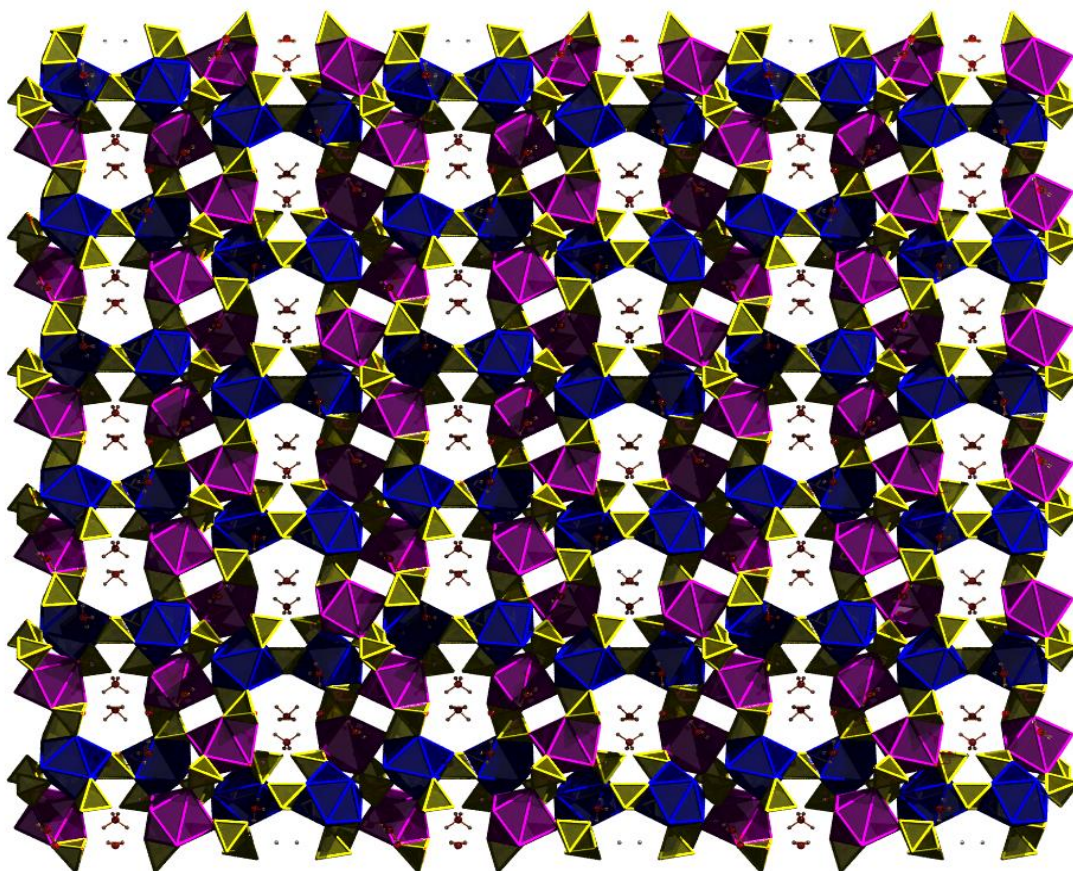


Figure IV.10 : projection de la structure tridimensionnelle sur le plan bc

L'enchaînement tridimensionnel de la structure cristalline est dû par la coordination de deux types de polyèdres de néodyme, l'un est octacoordinés $Nd(1)O_8$ et l'autre $Nd(2)O_9$ est nonacoordinées et de cinq tétraèdres du sulfate SO_4 .

Le premier atome de néodyme $Nd1$ est entouré par huit atomes d'oxygène : sept oxygène (de $O5$ à $O11$), fournis par les quatre groupements sulfate: (de $S(2)O_4$ à $S(5)O_4$), et le huitième provient de la molécule d'eau liée $O1W$. Tous les atomes d'oxygène du sulfates contribuent avec un atome que le groupement $S(4)O_4$ pontant avec deux atomes ($O5$ et $O10$).

Le deuxième atome central de néodyme $Nd2$ est entouré par neuf atomes d'oxygène vient de cinq groupements sulfate (de $S(1)O_4$ à $S(5)O_4$). Cette jonction se fait soit par la contribution d'un atome d'oxygène c'est-à-dire bidentée pontant par trois atomes d'oxygène de deux groupements sulfate ($O16$ et $O17$) de $S(3)O_4$ et $O19$ de $S(4)O_4$, soit bidentate chélate

pontant par deux atomes oxygène du même groupement sulfate, S(1)O₄, S(2)O₄ et S(5) par les atomes O12- O20, O15-O21, O14-18 , respectivement.

D'après la Figure IV.12, on peut voir clairement que la structure tridimensionnelle est constituée des couches parallèles au plan *ab* contenant essentiellement des entités binucléaires de néodyme (pontées des arrêtes (O2–O2^l) et elles sont attachées l'une à une autre au moyen de groupements du sulfate S(1)O₄ via les atomes d'oxygènes O12 et O20.

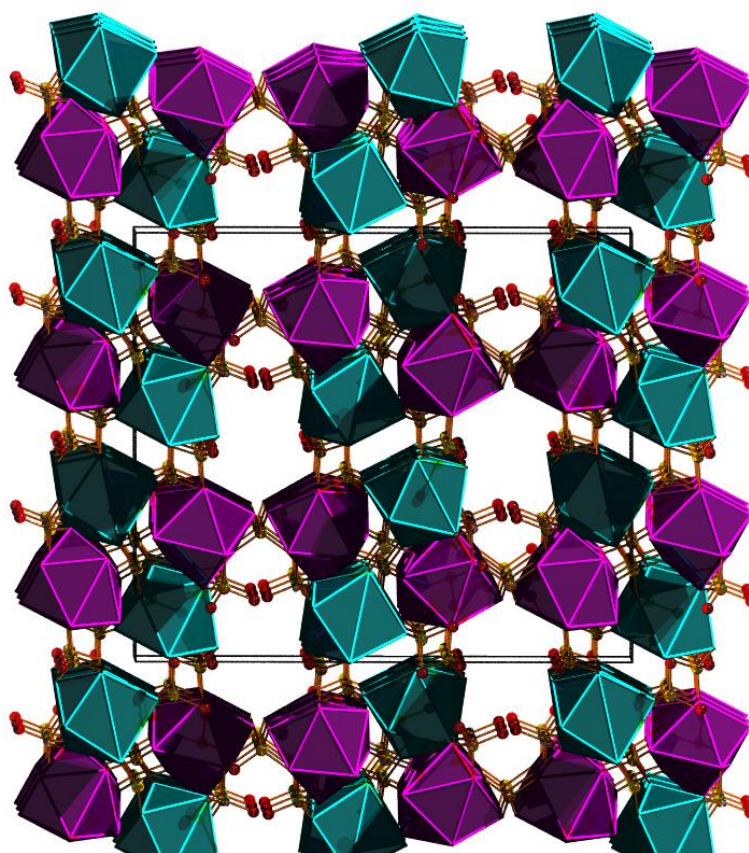


Figure IV.12 : L'enchaînement 3D des polyèdres de Nd1 (vert), Nd2(rose) et de tétraèdres SO₄ le long de l'axe a, Les oxoniums ne sont pas représentés.

Dans la couche bidimensionnelle de polyèdres Nd1 et Nd2 sur le plan *ab*, nous constatons que les deux types de polyèdres de néodyme Nd1O₈ et Nd2O₉ sont isolés, et ils sont pas liés entre eux soit par sommet, arrête ou face, mais l'agent de coordination c'est les

groupements du sulfate (de $S(2)O_4$ à $S(5)O_4$) avec différents modes de coordination comme illustré dans la figure IV.13.

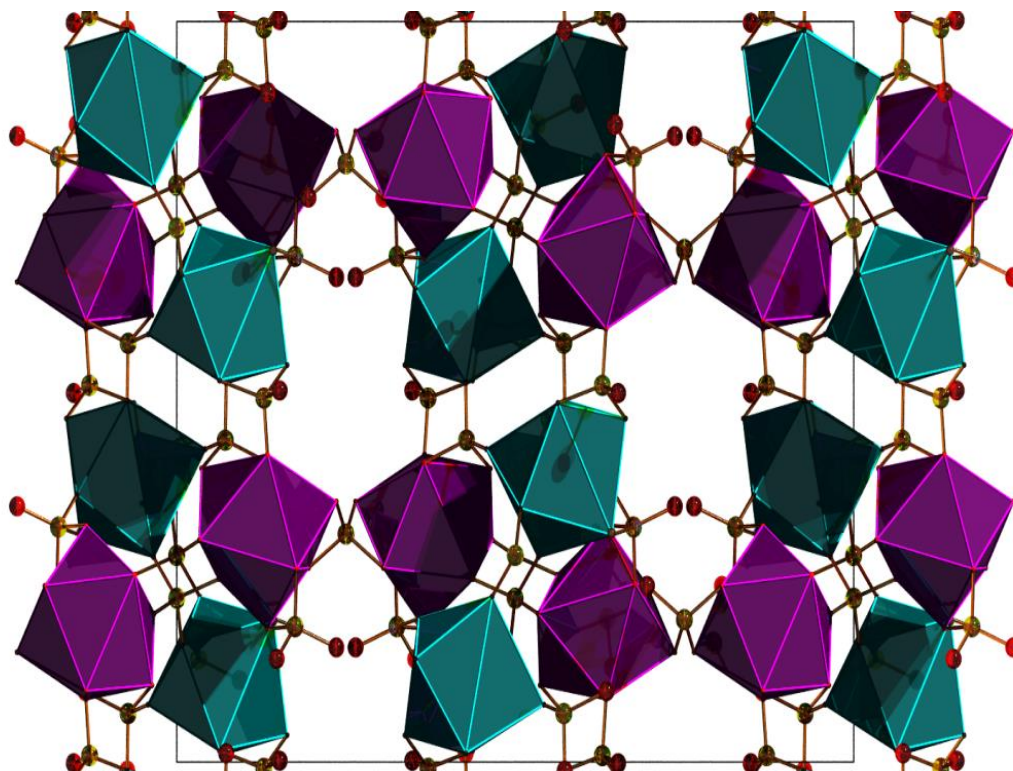


Figure IV.13 : Enchaînement des polyèdres de néodyme sur le plan bc .

En revanche, les polyèdres de néodyme $Nd2$ sont également séparés et la distance entre deux atomes $Nd2-Nd2$ suivant le diagonal de plan (001) est de l'ordre de $10,371(2) \text{ \AA}$; Les polyèdres de néodyme $Nd1$ forment des chaînes infinies par la jonction de deux groupements sulfate $S2$ et $S3$ en mode de coordination bimonodentate $\mu-2$ pontant respectivement via les atomes d'oxygène $O7-O8$, $O6-O11$, qui se développent selon le diagonale de la même face (001) (Figure IV.14).

les distances $Nd1---Nd1$ liés par les groupements $S(2)O_4$ et $S(3)O_4$ sont très proche ($6,129(1) \text{ \AA}$ et $6,017(1) \text{ \AA}$). D'un autre côté, les polyèdres de néodyme $Nd2$ jouent le rôle crucial dans l'interconnexion entre ces chaînes infinies suivant la rangée $[110]$ via la séquence $---Nd1-S2-Nd1-S3-Nd1---$ par les groupements sulfates $S(2)O_4$ à $S(5)O_4$. La Figure IV.14 montre l'enchaînement de deux vues des polyèdres $Nd1$.

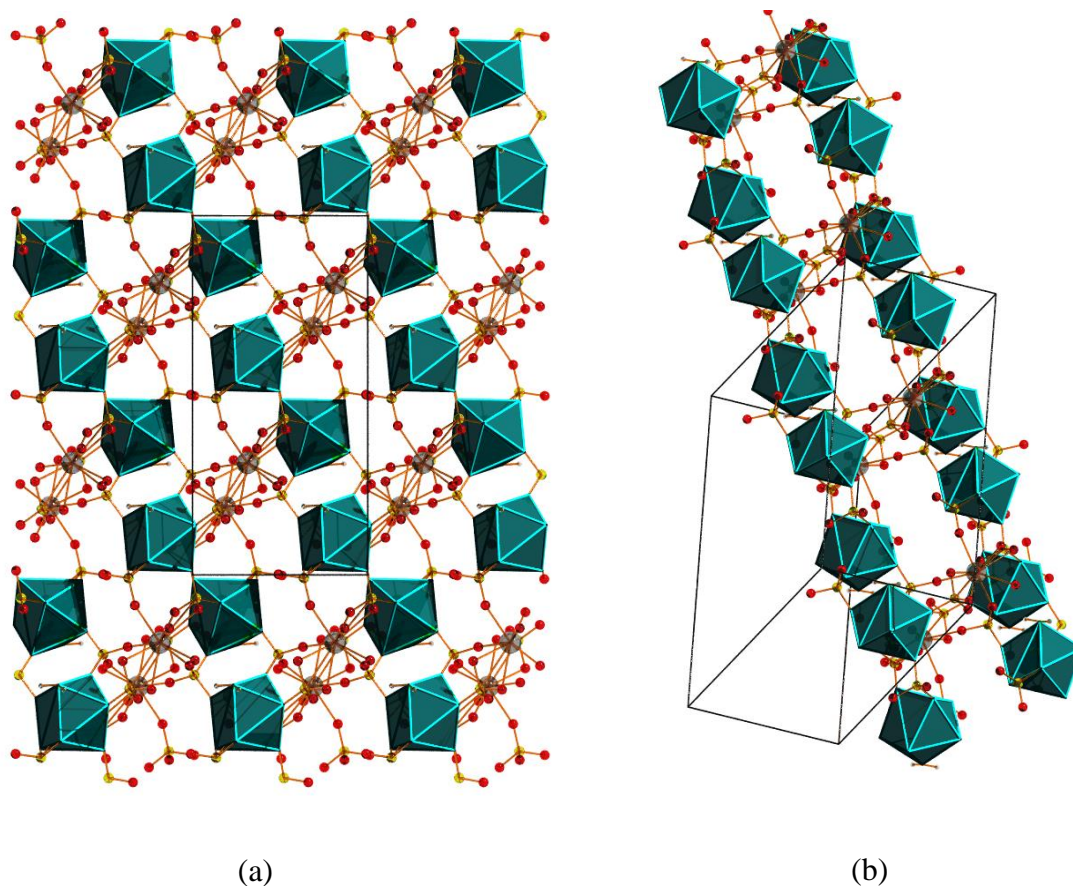


Figure IV.14 : (a) Enchaînement des polyèdres Nd1 le long le diagonal ou la rangée [110],
(b) vue partielle de même enchaînement suivant la rangée [111].

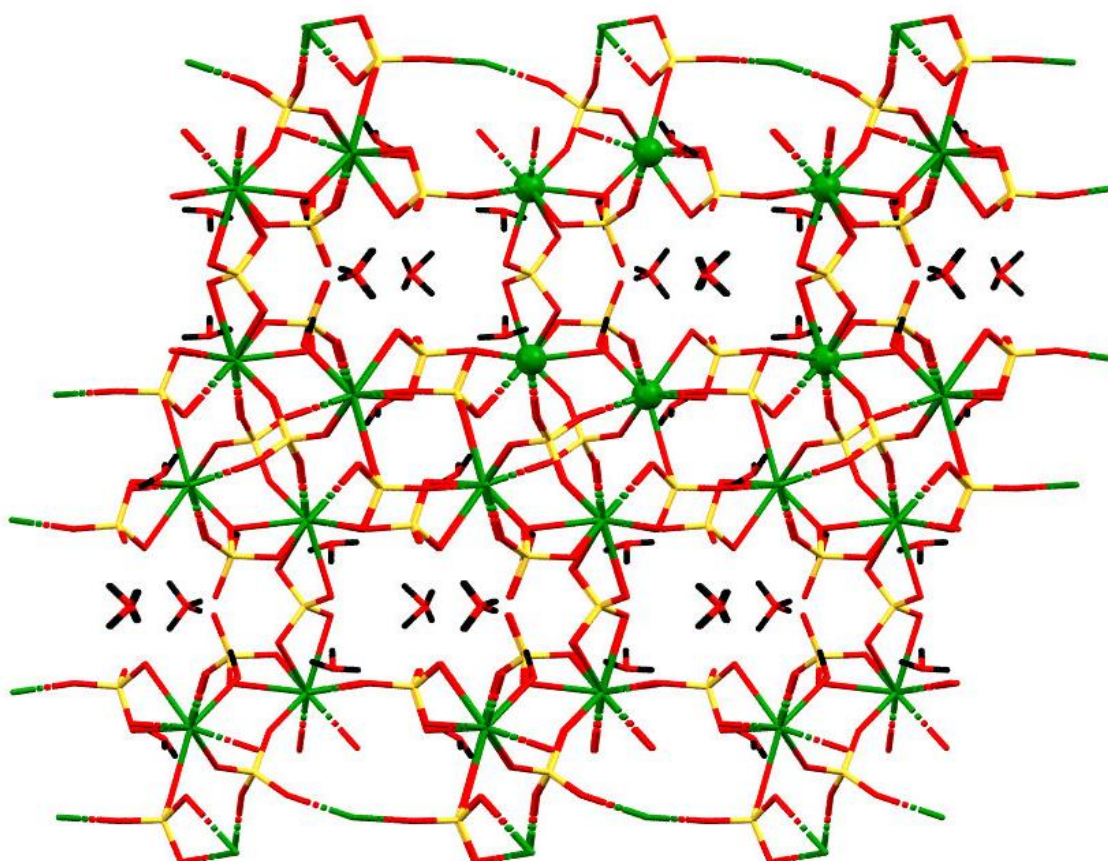
Ces deux types de polyèdres s'enchainent en mettant en commun les tétraèdres de sulfate S2, S3, S4 et S5 dans le mode de coordination comme suit :

- S(2)O₄ : bimonodentate pontant avec Nd1 (O8, O7) et bidentate chélate pontant avec Nd2 (O15, O21)
- S(3)O₄ : tetramonodentate pontant Nd1(O6, O11) et Nd2 (O16, O17)
- S(4)O₄ : monodentate pontant avec Nd2 (O19) et bidentate chélate pontant avec Nd1 (O5, O10)
- S(5)O₄ : monodentate pontant avec Nd1 (O9) et bidentate chélate pontant avec Nd2 (O14, O18).

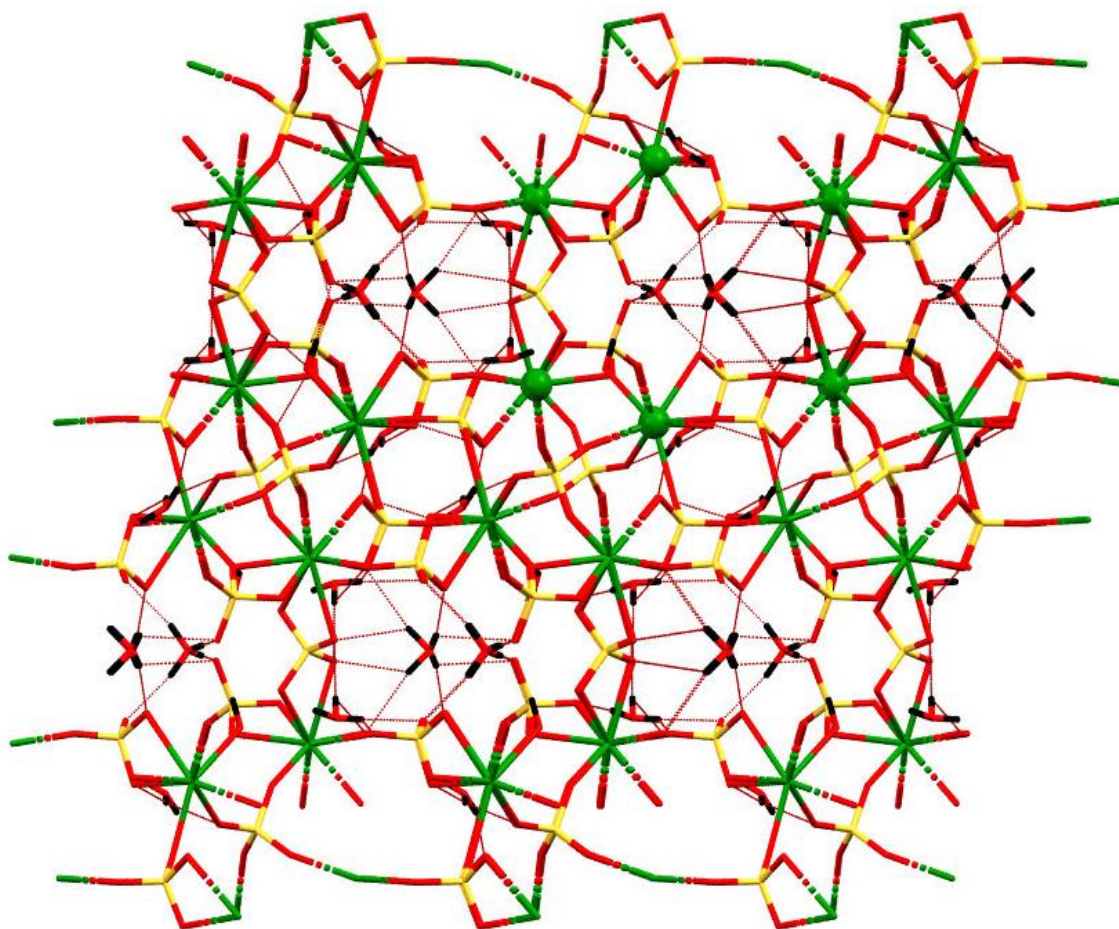
Cet enchaînement de polyèdres Nd1 et Nd2 obtenue par la mise en commun des sommets des tétraèdres des groupements sulfate (deux sommets S2 par O7, O8 ; deux sommets S3 par O6, O11 ; et une seule en S5 par O9, ça c'est pour le polyèdre Nd1, et pour Nd2 on a deux sommets S3 par O17, O16 ; et une seule à S4 par O19) ; et par la mise en

commun des arrêtes (l'arrête O5-O10 de tétraèdre S4 avec le polyèdre Nd1 et les deux arrêtes O15-O21, O14-O18 de S2, S5 avec le polyèdre Nd2) forme des couches bidimensionnelles situées approximativement à $(c = 0, \frac{1}{2})$ (Figure IV.13). Ces couche sont liées entre elles grâce a le groupent sulfate $S(1)O_4$ via les deux atomes d'oxygène (O12 et O20) formant un réseau tridimensionnelle, rappelons que la distance entre deux atomes S2 suivant la direction b , à la même valeur que la distance Nd2-Nd2 (10,3706(25)).

Dans l'ensemble, la structure du composé peut être construite à partir des unités de construction structurales Nd_6 (Figure IV.15 (a), dans lesquelles les unités (SO_4) relient les centres de néodyme adjacents pour former les anneaux le long de l'axe a . Dans la même direction, la structure laisse apparaitre des pores résidés par les cations d'oxonium, ces derniers jouent un rôle très important dans la stabilité de réseau tridimensionnel en reliant ces cations libres et la couche bidimensionnelle via les liaisons hydrogène de type O-H...O .



(a)



(b)

Figure IV.15 : (a) Les unités de construction structurales Nd_6 ; (b) les liaisons hydrogène de type O-H---O dans le composé (4)

Les couches sont maintenues ensemble par douze liaisons hydrogène : dont dix de type O-H---O et deux de type Ow-H---Ow entre les oxygènes des molécules d'eau et les oxygènes des groupements sulfates d'une part et entre les molécules d'eau elles même.

La stabilisation de la couche polymérique est assurée par une liaison hydrogène à trois centres formant entre la molécule d'eau coordonnées O1W et les oxygènes O12, O17 et O22 pour générer les liaisons hydrogène O1W-H1WA---O12 ; O1W-H1WA---O17 et O1W-H1WB---O22 (Figure IV.15 .(b)).

Tableau IV.4 : Liaisons hydrogènes, Å ; Angles ° pour la structure (4).

D-- H...A	D - H	H...A	D...A	D - H...A
O1W— H1WA... O12	0.8900	2.1300	2.710(4)	122.00
O1W— H1WA... O17	0.8900	2.3800	2.928(4)	120.00
O1W— H1WB... O22	0.8800	1.8800	2.766(4)	175.00
O2— H2A... O6	0.88(3)	2.51(6)	3.240(4)	140(6)
O2— H2B... O7	0.90(5)	2.43(5)	3.118(4)	134(5)
O2— H2C... O21	0.89(5)	1.87(6)	2.738(4)	165(6)
O3— H3C... O10	0.92(5)	1.99(7)	2.876(3)	161(7)
O4— H4A... O13	0.90(4)	2.16(4)	3.055(5)	175(5)
O4— H4B... O15	0.91(6)	2.55(6)	3.012(5)	112(5)
O4— H4B... O20	0.91(6)	2.28(6)	3.182(6)	170(5)
O4— H4C... O18	0.91(5)	2.01(5)	2.896(5)	165(5)

La cohésion entre ces derniers est assurée par des liaisons hydrogène inter-couche (Tableau IV.4) qui conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel comme la montre sur la figure IV.15 : (a) et (b).

IV.8.2. Les polyèdres de coordination Nd(1)O₈, Nd(2)O₉

Dans l'unité asymétrique, on distingue deux atomes de néodyme, Nd1 et Nd2 avec deux types de polyèdre et des géométries différentes.

Le premier atome de néodyme Nd1 est entouré par huit atomes d'oxygène : sept atomes d'oxygène de O5 à O11 sont fournis par les quatre groupements du sulfate: l'atome d'oxygène O7, O8 du groupement S(2)O₄, l'atome O6, O11 du groupement S(3)O₄, l'atome O5, O10 de groupement S(4)O₄, et le septième atome d'oxygène du groupement S(5)O₄, le huitième atome provient de la molécule d'eau liée O1W.

Le polyèdre de coordination est octacoordinés de type Nd(1)O₈. Il adopte la géométrie d'un prisme à base triangulaire bicapée (Figure IV.15.b) ou les deux positions capée sont occupés respectivement par deux atomes d'oxygène O6 et O10 des groupements sulfate S(3) et S(4), avec une distance Nd(1)-O égale à 2,590(2) Å. La géométrie du polyèdre Nd(1)O₈ est légèrement distordue par rapport à la symétrie idéale. Cet écart à la géométrie

idéale provient d'une coordinence élevée ou elle constituée par des oxygènes de sulfate et de la molécule d'eau présentant plusieurs modes de coordination.

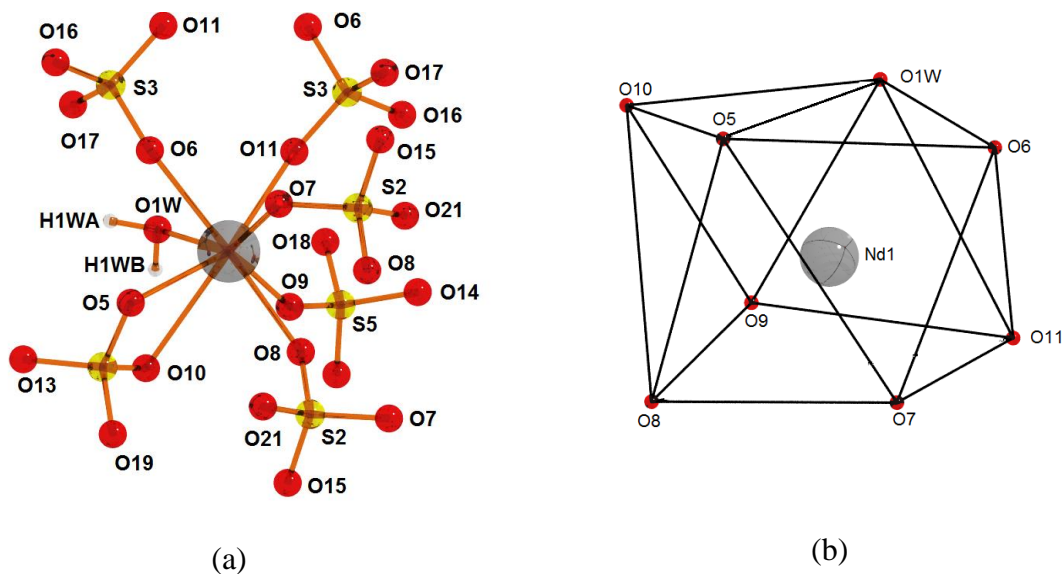


Figure IV.16 : (a) Environnement de Nd1 dans la structure (4) ; (b) Forme du polyèdre de Néodyme, prisme à base triangulaire bi-capée.

Les distances Nd–O sont comprises entre 2,501(2)–2,708(2) Å (distance moyenne de 2,571(2) Å) avec une dispersion moins large ($\Delta \text{Nd}(1) = -0,207\text{\AA}$) par rapport à la structure homologue de sulfate décrite dans la partie A de ce chapitre ($\Delta \text{Nd}(1)\text{-O} = 0,258\text{\AA}$). Elles ont le même ordre de grandeur que celles rapportées pour les composés de néodyme avec les sulfates [22-24] ou avec les dicarboxylates [28-32].

En fait, les deux atomes d'oxygène de S1 (O1, O4) chélates (la pince du ligand) donnent deux distances beaucoup plus longues que les autres, (2,708(2) Å et 2,667(2) Å); ces deux atomes d'oxygène créent deux ponts doubles non-centrosymétriques Nd(1)–O2–Nd(1). Cette observation sur les distances Nd(1)–O des sulfate chélatants a été rapportée dans les composés de squarate de lanthanide peu hydratés [33].

Le deuxième atome central de néodyme Nd2 adopte une géométrie d'anti prisme carré monocapé (Figure IV.15.b), ou il est entouré par neuf atomes d'oxygène vient de cinq groupements sulfate (de S(1)O₄ à S(5)O₄). Cependant, cette jonction se fait soit par la contribution d'un atome d'oxygène c'est-à-dire bidentée pontant par trois atomes d'oxygène de deux groupements sulfate (O16 et O17) de S(3)O₄ et O19 de S(4)O₄, soit bidentate chélate

pontant par deux atomes oxygène du même groupement sulfate, S(1)O₄, S(2)O₄ et S(5) par les atomes respectivement O12- O20, O15-O21, O14-18.

Tous les atomes d'oxygène du sulfates contribuent avec un atome que le groupement S(4)O₄ pontant avec deux atomes (O5 et O10).

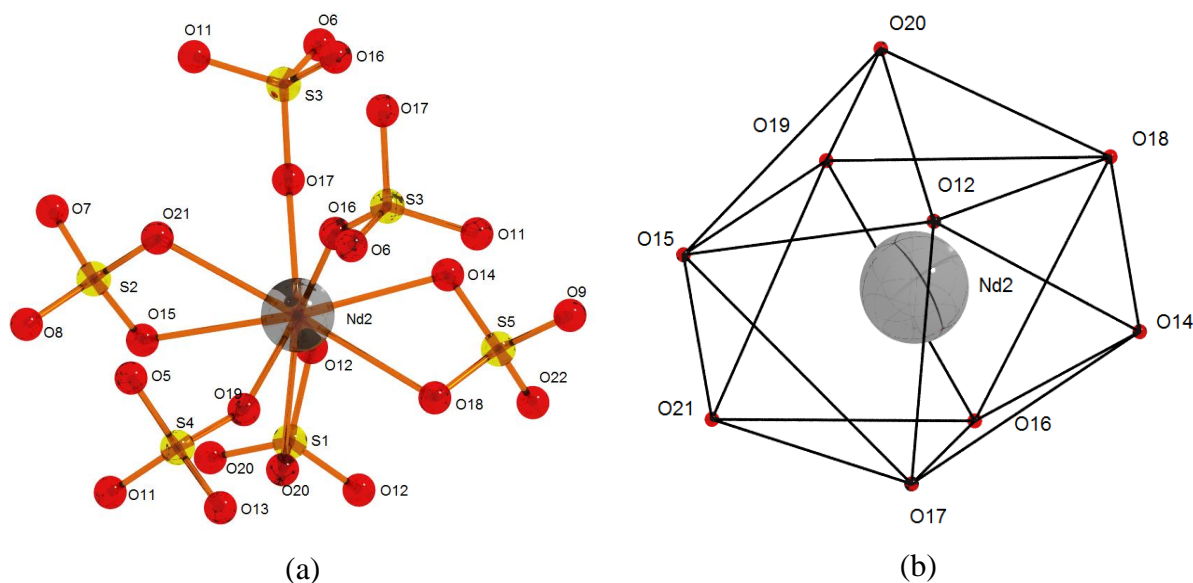


Figure IV.17 : (a) Environnement de Nd2 dans la structure (4); (b) Forme du polyèdre de Néodyme, anti prisme carré monocapé.

IV.8.3. Les tétraèdres de sulfate : S(1)O₄, S(2)O₄, S(3)O₄, S(4)O₄, S(5)O₄

Dans l'unité asymétrique de $(\text{H}_3\text{O})_6[\text{Nd}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)_9] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, on a cinq atomes de soufre S(1), S(2), S(3), S(4), et S(5), est entouré par quatre atomes d'oxygène indépendants formants ainsi une géométrie tétraédrique, dont une atome de soufre S(1) est entouré par deux atomes d'oxygènes (O12 et O20). Pour S(2) on a les atomes d'oxygène (O7, O8, O15, O21), les atomes d'oxygène (O6, O11, O16, O17) pour S(3), pour S(4) on a les atomes d'oxygène (O5, O10, O19, O13), et enfin pour S(5), on a les atomes d'oxygène (O9, O14, O22, O18). formant quatre groupements de sulfate S(2)O₄-S(5)O₄, avec une géométrie tétraédrique. Les distances S-O dans les cinq tétraèdres sont comprises entre 1,437(4) Å de S(1) et 1,491(4) Å de S(5) (Annexe A4), notons que les distances S(5)-O dans le cinquième groupement du sulfate montre une grande différence dans la longueur des liaisons S-O (de 1,454 Å à 1,491 Å) ce qui montre une déformation dans ce groupement sulfate S(5)O₄ par rapport aux autres. La distance moyenne pour tous les groupements sulfate est de 1,464 Å, (l'angle moyen de

O–S(1)–O est de $109,2^\circ$), ces valeurs sont observées généralement dans les sulfates du lanthanides trouvés dans la littérature.

Le premier groupement sulfate qui est entouré par deux atomes d'oxygènes (O12 et O20), est un ligand pontant et il partage deux atomes d'oxygène, avec un atome de néodyme Nd(2) voisin avec mode de coordination bidentate (S1-O12-Nd(2)-O20-S1), et pour un deuxième atome de Nd(2) par symétrie (Figure IV.18). La distance entre deux tétraèdres de sulfate S(1)O₄ suivant la direction *b* est de 10,3706 Å. De plus, il joue le rôle essentiel grâce à sa fonction pour participer directement à la construction de la couche inorganique tridimensionnelle étendue sur le plan *bc*, grâce à l'interconnexion de deux rubans adjacents via deux polyèdres Nd(2)O₉ par le tétraèdre S(1)O₄ (Figure IV.18.a).

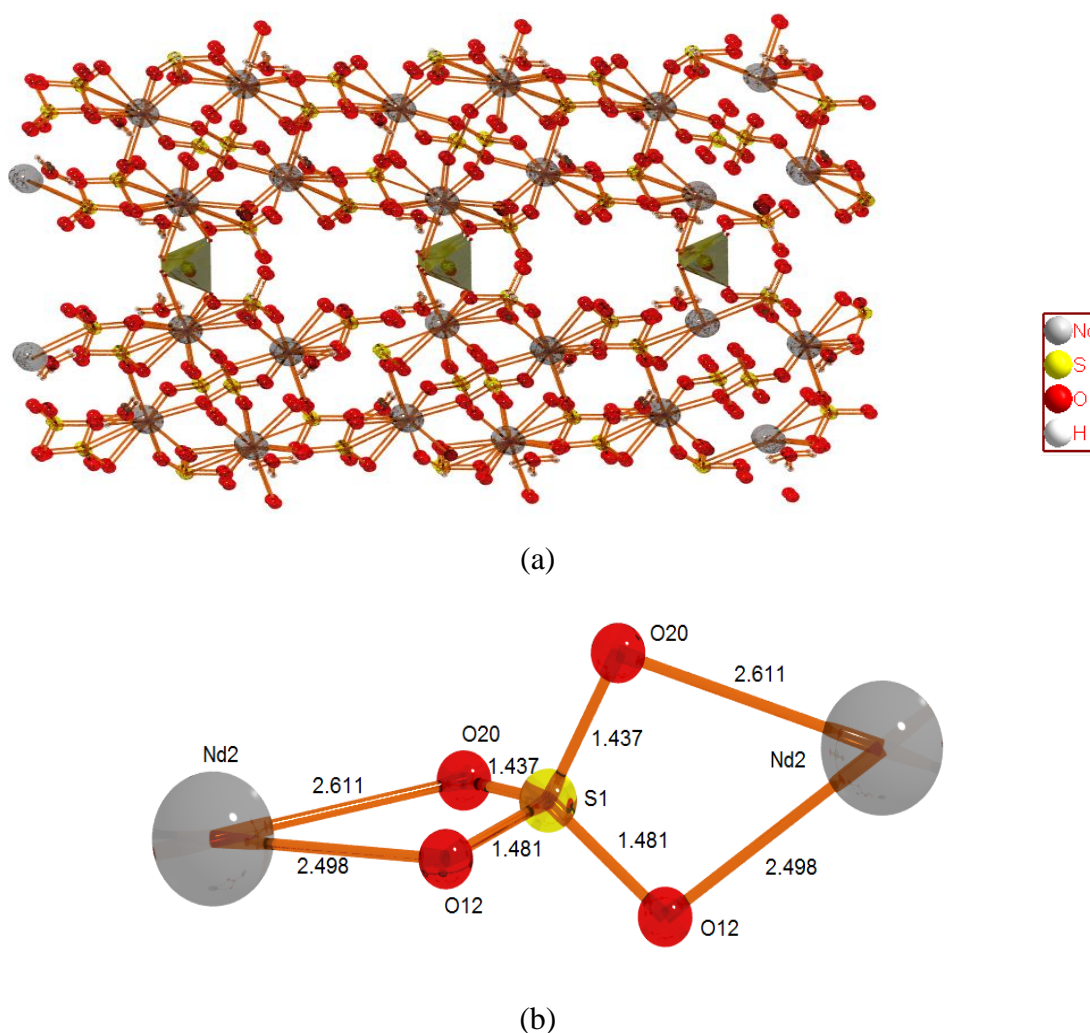


Figure IV.18 : (a) Jonction entre de rubans grâce à le tétraèdre S(1)O₄ (en jaune) ; (b) Environnement de l'atome du sulfate S(1)O₄ dans la structure (4)

Le deuxième groupement du sulfate $S(2)O_4$, a les atomes d'oxygène (O7, O8, O15, O21) (Figure IV.19.b). Il adopte un mode de coordination bimonodentate avec O7 et O8 et bidentate via les atomes d'oxygène O15 et O21, notons que les longueurs de liaisons de ce derniers type de coordination sont de 2,572 et 2,649 Å, plus longue que le cas de bimonodentate où les liaisons sont 2,407 et 2,475 Å.

Ces deux types de coordination permettent la connexion entre les deux polyèdres de néodyme $Nd(1)O_8$ et un autre de $Nd(2)O_9$. Ce tétraèdre, avec les deux autres tétraèdres $S(3)O_4$ et $S(4)O_4$ jouent le rôle essentiel pour participer directement à la construction de la couche inorganique tridimensionnelle étendue sur le plan ac , grâce à l'interconnexion des polyèdres adjacentes; $Nd(1)O_9$, $Nd(2)O_9$ et les tétraèdres de sulfate (Figure IV.19.a)

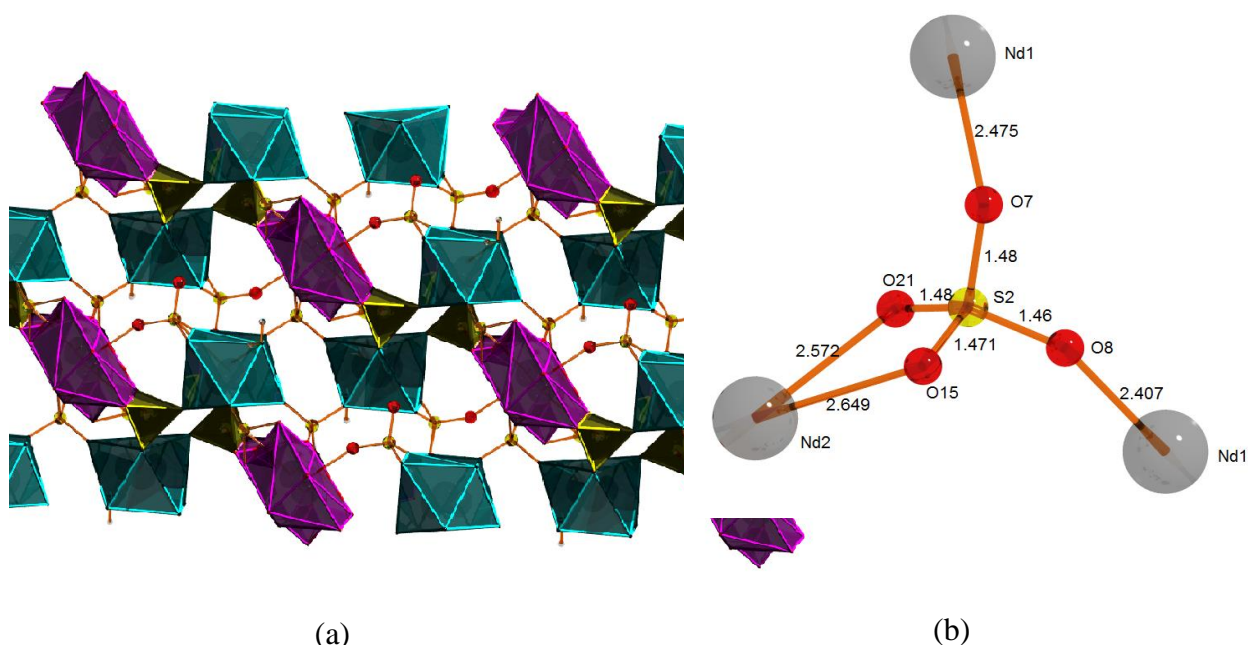


Figure IV.19 : (a) Interconnexion des polyèdres adjacents; $Nd(1)O_9$, $Nd(2)O_9$ et le tétraèdre de sulfate $S(2)O_4$ (en jaune); (b) Environnement de l'atome du sulfate $S(2)O_4$ dans la structure

(4)

Le troisième groupement du sulfate $S(3)O_4$ lie avec les atomes d'oxygène (O6, O11, O16, O17) (Figure IV.20.b). Il adopte un mode de coordination tétramondentate. Ce type de coordination assure la connexion entre quatre polyèdres de néodyme, deux polyèdres de $Nd(1)O_8$ et deux autres de $Nd(2)O_9$. La distance entre deux tétraèdres de sulfate $S(3)O_4$ - $S(3)O_4$ suivant la direction b est la même valeur que la distance entre deux tétraèdres de $S(1)O_4$ - $S(1)O_4$, de l'ordre de 10,3706 Å.

Ce tétraèdre, avec les deux autres tétraèdres $S(2)O_4$ et $S(4)O_4$ contribuent directement à la construction des rubans de la couche inorganique tridimensionnelle étendue sur le plan bc , grâce à l'interconnexion des polyèdres adjacentes; $Nd(1)O_9$, $Nd(2)O_9$ et les tétraèdres de sulfate (Figure IV.20.a ; en rouge).

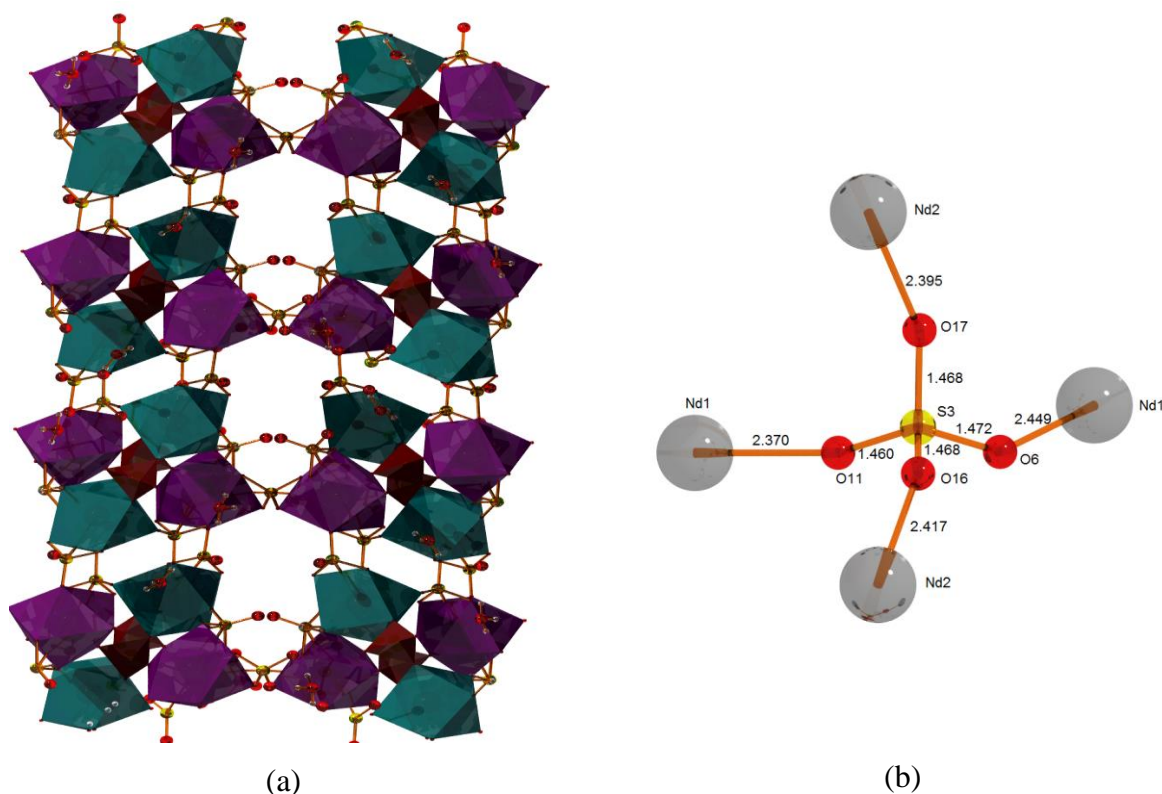


Figure IV.20 : (a) Interconnexion des polyèdres $Nd(1)O_9$, $Nd(2)O_9$ adjacentes d'un ruban; par le tétraèdre de sulfate $S(3)O_4$ (en rouge) ; (b) Environnement de l'atome du sulfate $S(3)O_4$ dans la structure (4)

Le quatrième groupement du sulfate $S(4)O_4$ (Figure IV.21.a) en vert), est lié avec les quatre atomes d'oxygène (O5, O10, O13, O19) (Figure IV.21.b). L'atome central adopte le mode de coordination monodentate via O19 avec le polyèdre de néodyme $Nd(2)O_9$ et le mode de coordination bidentate avec le polyèdre de néodyme $Nd(1)O_8$, avec des longueurs de liaisons $Nd(1)-O$ plus longue (2,518 et 2,650 Å) que celle de mode monodentate $Nd(2)-O$: 2,359 Å. Ce type de tétraèdres assure la jonction entre quatre polyèdres de néodyme adjacents, deux polyèdres de $Nd(1)O_8$ et deux autres de $Nd(2)O_9$, relie entre eux par le tétraèdres $S(3)O_4$. La distance entre deux tétraèdres de sulfate $S(4)O_4 - S(4)O_4$ suivant la direction b est de la même valeur que la distance entre deux tétraèdres de $S(1)O_4-S(1)O_4$, ou

$S(3)O_4-S(3)O_4$ est de 10,3706 Å. Malheureusement, ce n'est pas le cas selon la direction c où les valeurs sont entre 5,9862 et 8,1107 Å.

le tétraèdre représenté en vert sur la figure, assure la connexion entre chaque quatre polyèdres de néodyme (deux Nd(1) et deux Nd(2)), qui liées entre eux par le tétraèdres $S(3)O_4$ et $S(2)O_4$, formant les rubans, en connectant via le tétraèdre $S(1)$ pour construire une couche inorganique tridimensionnelle étendue.

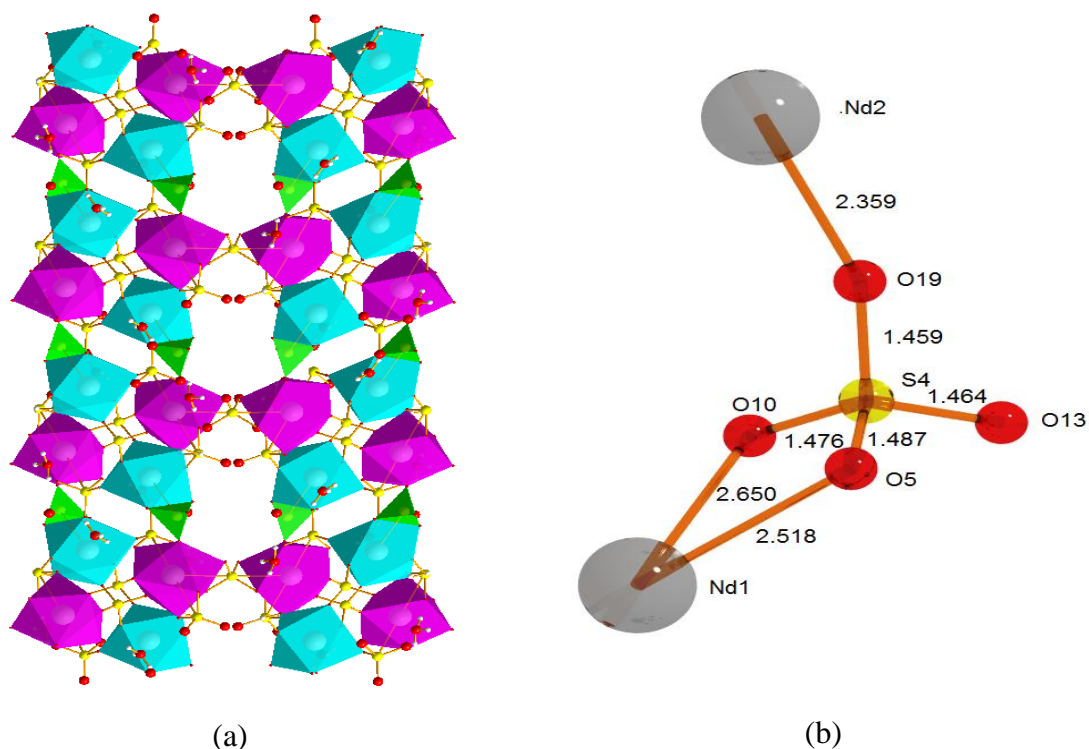


Figure IV.21 : (a) Interconnexion des polyèdres $Nd(1)O_9$, $Nd(2)O_9$ adjacentes par le tétraèdre de sulfate $S(4)O_4$ (en vert) ; (b) Environnement de l'atome du sulfate $S(4)O_4$ dans la structure (4).

Le cinquième groupement du sulfate $S(5)O_4$ présenté sur la figure IV.22, coordonnés avec les atomes d'oxygène (O9, O14, O18, O22) (Figure IV.22.b). Adopte un mode de coordination similaire que il existe dans $S(4)$, donc monodentate via O9 de polyèdre de néodyme $Nd(1)O_8$ et avec le mode de coordination bidentate avec le polyèdre de néodyme $Nd(2)O_9$ par (O14 et O18), les longueurs de liaisons dans ce tétraèdre $S(5)-O$ est 1,454 et 1,491 Å; ainsi les longueurs de liaisons entre l'atome de néodyme Nd2 et l'atomes d'oxygène commun avec le tétraèdre $S5$ en mode bidentate de l'ordre de 2,506 et 2,562 Å est plus longue que la liaison de Nd1-O9 en mode monodentate qui lie $S5$ avec le polyèdre Nd1 (2,407 Å). Ce

tétraèdre lie entre deux polyèdres de néodyme adjacents Nd1 et Nd2, par un sommet avec Nd1 et avec un arrête commun (O14-O18) avec le polyèdre contribuant à la formation des rubans. la distance entre deux tétraèdres de sulfate $S(5)O_4 - S(5)O_4$ suivant la direction a est de l'ordre de $9,109(5) \text{ \AA}$.

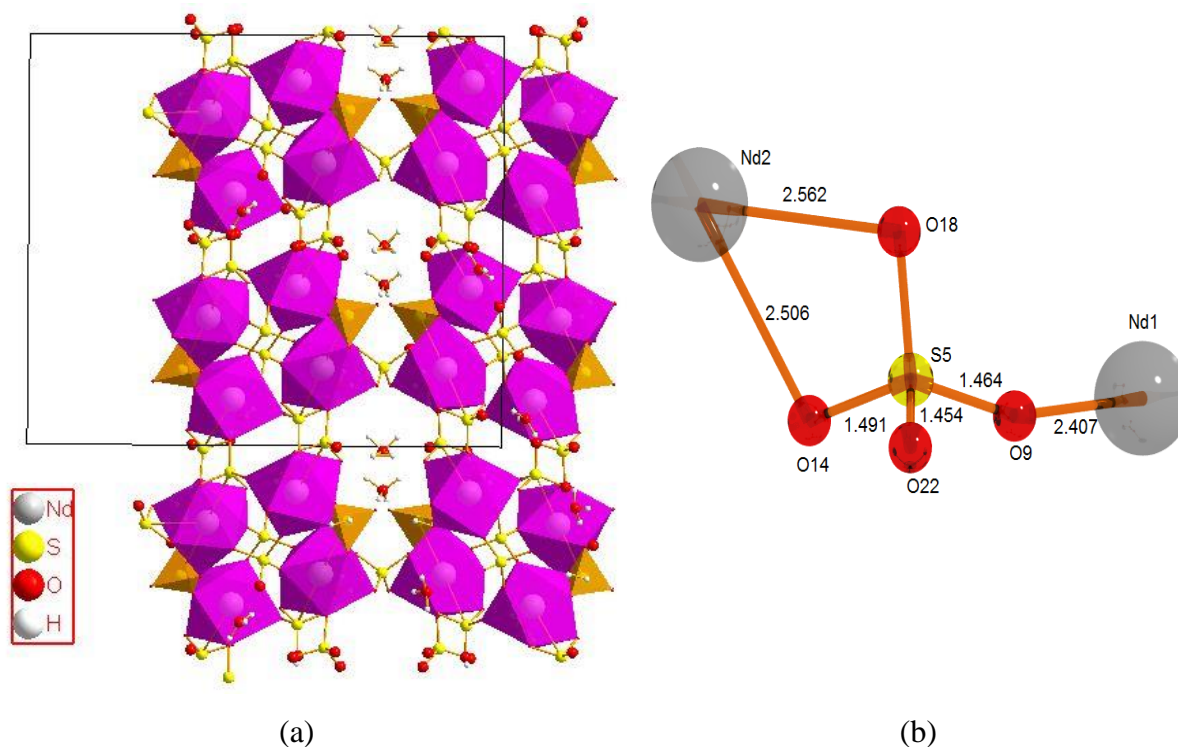


Figure IV.22 : (a) Interconnexion des polyèdres $Nd(1)O_9$, $Nd(2)O_9$ adjacentes par le tétraèdre de sulfate $S(5)O_4$ (en orange) sur le plan bc ; (b) Environnement de l'atome du sulfate $S(5)O_4$ dans la structure (4)

IV.9. Etude spectroscopique par IR de (4)

Le spectre IR du (4) présenté sur la Figure IV.23 montre des vibrations d'élongation de sulfate hydraté, de (O-H) de la molécule d'eau vers 3266 cm^{-1} et des vibrations d'étirement de (O-H) vers 1632 cm^{-1} [34]. La bande de grande intensité située à 1114 cm^{-1} est attribuée à des vibrations d'étirement type ν_3 as (S-O) [35], celui qui suivi par une vibration ν_1 du groupement de sulfate SO_4 bidentate/binucléaire à 990 cm^{-1} [36] et ceux à 652 et 608 cm^{-1} aux ν_4 as (S-O) [34].

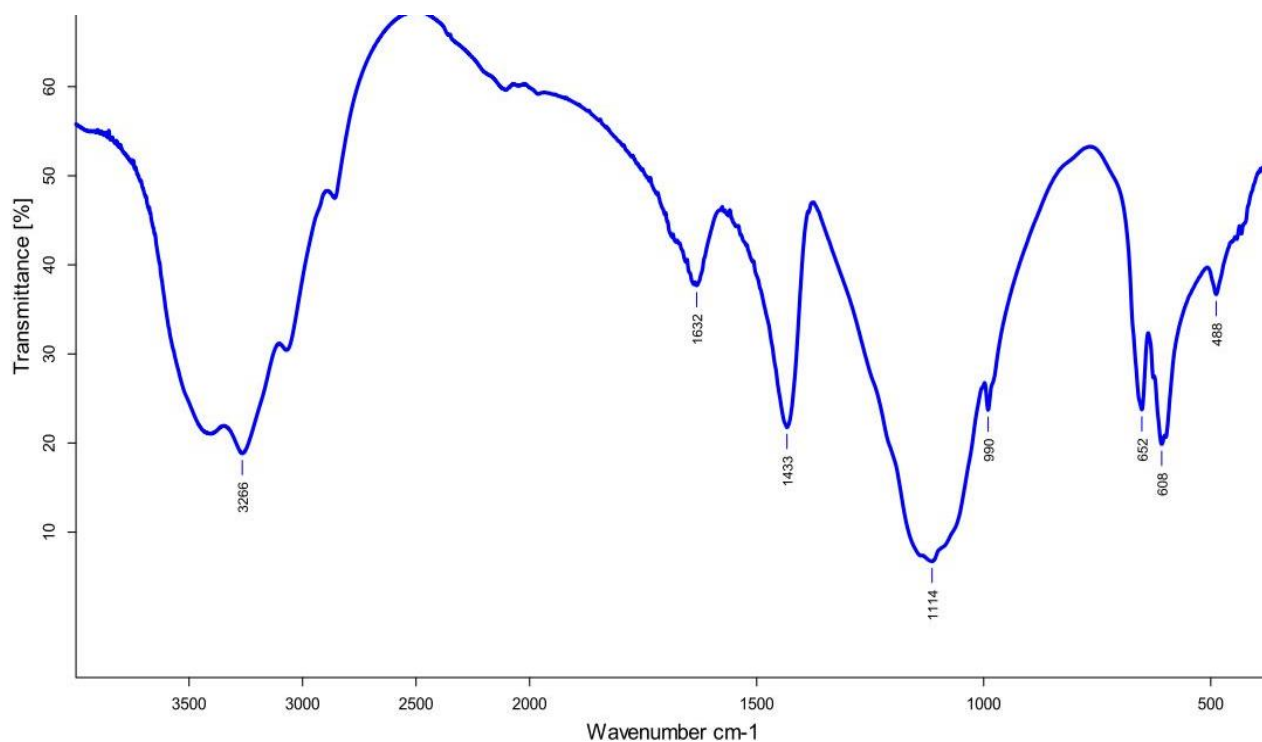


Figure IV.23 : spectre Infra rouge du composé (4)

IV.10. Conclusion

Deux nouvelles variétés des polymères inorganiques à base de sulfate et le néodyme ont été synthétisées par voie aqueuse. Ces deux nouvelles structures ont été caractérisées structurellement par la diffraction des rayons X et thermiquement par analyse thermogravimétrique TG-ATD.

L'analyse par la diffraction des rayons X montre que leurs réseaux est bi et tridimensionnelle basé sur les polyèdres de néodyme et les tétraèdres de sulfate. Ces réseaux sont renforcés par les liaisons hydrogène de type O-H---O entre les oxygène des groupements hydronium et les molécules d'eaux et les oxygènes des anions sulfate. Les atomes de néodyme dans les deux structures sont octa et nonacoordinées où ils adoptent deux géométries différentes.

Le analyse thermogravimétrique TG-ATD du première composé a permis de montrer la formation Nd_2O_3 dans la phase finale de la décomposition thermique, après le départ successif des molécules d'eau, des groupement d'hydronium et les sulfates en trois étapes.

IV.11. Bibliographie :

- [1]. M. Dan, J. N. Behera, C. N. R. Rao. *Journal of Materials Chemistry*, 14, 1257-1265 (2004).
- [2]. C. V. Subban, M. Ati, G. Rouse, A. M. Abakumov, G. Van Tendeloo, R. Janot, J.-M. Tarascon. *Journal of the American Chemical Society*, 135, 3653-3661 (2013).
- [3]. Y. Tang, M. Cui, W. Guo, S. Zhang, M. Yang, Z. He. *Crystal Growth & Design*, 15, 2742-2747 (2015).
- [4]. B. Yotnoi, A. Rujiwatra, M. L. P. Reddy, D. Sarma, S. Natarajan. *Crystal Growth & Design*, 11, 1347-1356 (2011).
- [5]. A. Choudhury, J. Krishnamoorthy, C. N. R. Rao. *Chemical Communications*, 2610-2611 (2001).
- [6]. M. B. Salah, S. Vilminot, G. André, F. Bourée-Vigneron, M. Richard-Plouet, T. Mhiri, M. Kurmoo. *Chemistry of Materials*, 17, 2612-2621 (2005).
- [7]. M. S. Wickleder. *Chemical Reviews*, 102, 2011-2088 (2002).
- [8]. L. Farrugia. *Journal of Applied Crystallography*, 45, 849-854 (2012).
- [9]. A. Spek. *Journal of Applied Crystallography*, 36, 7-13 (2003).
- [10]. K. Dr. H. Putz & Dr. K. Brandenburg GbR, 53227 Bonn, Germany.
- [11]. C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van de Streek. *Journal of Applied Crystallography*, 39, 453-457 (2006).
- [12]. M. Boujelben, M. Toumi, T. Mhiri. *Acta Crystallographica Section E*, 63, i144-i145 (2007).
- [13]. M. Jemmali, S. Walha, R. Ben Hassen, P. Vaclac. *Acta Crystallographica Section C*, 61, i73-i75 (2005).
- [14]. Y. Shan, S. D. Huang. *Acta Crystallographica Section C*, 54, 1744-1745 (1998).
- [15]. M. S. Wickleder. (2001).
- [16]. M. S. Wickleder. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 625, 474-480 (1999).
- [17]. Z. Zhang, Z. Zhang. *Acta Crystallographica Section C*, 66, i9-i11 (2010).
- [18]. A. Trzesowska, R. Kruszynski. *Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online*, 62, i169-i172 (2006).
- [19]. S. Strobel, I. Hartenbach, T. Schleid. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 632, 1927-1929 (2006).

-
- [20]. K. Kazmierczak, H. A. Höpfe. *Journal of Solid State Chemistry*, 184, 1221-1226 (2011).
- [21]. D. Gascoigne, S. E. Tarling, P. Barnes, C. F. Pygall, P. Benard, D. Louer. *Journal of Applied Crystallography*, 27, 399-405 (1994).
- [22]. T. Bataille, D. Louer. *Journal of Materials Chemistry*, 12, 3487-3493 (2002).
- [23]. P. Bénard-Rocherullé, H. Tronel, D. Louer. *Powder Diffraction*, 17, 210-217 (2002).
- [24]. S. Govindarajan, K. C. Patil, H. Manohar, P.-E. Werner. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 119-123 (1986).
- [25]. D. Louer, J. Rius, P. Bénard-Rocherullé, M. Louer. *Powder Diffraction*, 16, 86-91 (2012).
- [26]. C.-D. Wu, Z.-Y. Liu. *Journal of Solid State Chemistry*, 179, 3500-3504 (2006).
- [27]. B. M. Casari, V. Langer. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 633, 1074-1081 (2007).
- [28]. T. Bataille, M. Louer, J. P. Auffrédic, D. Louer. *Journal of Solid State Chemistry*, 150, 81-95 (2000).
- [29]. M. Dan, G. Cottureau, C. N. R. Rao. *Solid State Sciences*, 7, 437-443 (2005).
- [30]. F. Fourcade-Cavillou, J.-C. Trombe. *Solid State Sciences*, 4, 1199-1208 (2002).
- [31]. J.-C. Trombe, P. Thomas, C. Brouca-Cabarrecq. *Solid State Sciences*, 3, 309-319 (2001).
- [32]. Y.-P. Yuan, J.-L. Song, J.-G. Mao. *Inorganic Chemistry Communications*, 7, 24-26 (2004).
- [33]. J.-F. Petit, A. Gleizes, J.-C. Trombe. *Inorganica Chimica Acta*, 167, 51-68 (1990).
- [34]. L. Niinistö, M. Leskelä, *Chapter 59 Inorganic complex compounds II*, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Karl A. Gschneidner, Jr., E. LeRoy, Editors. 1987, Elsevier. p. 91-320.
- [35]. T. Pradeep, G. Suresh, V. P. M. Pillai, V. U. Nayar. *Journal of Raman Spectroscopy*, 22, 287-289 (1991).
- [36]. H. Wijnja, C. P. Schulthess. *Journal of Colloid and Interface Science*, 229, 286-297 (2000).

Conclusion générale et perspective

CONCLUSION GÉNÉRALE

Récemment, la synthèse des Ln-MOFs est devenue une technique spécifique pour préparer de nouveaux matériaux hybrides organique-inorganique avec charpente cristalline intéressante et qui utile à des applications multiples.

L'objectif principal de ce présent travail reposait sur la synthèse hydrothermale et voie douce et la caractérisation de nouveaux composés à base de squarates et de sulfates de lanthanides. Au-delà de la structure de plusieurs composés et famille, c'est bien sûr la chimie et la cristallographie de cette nouvelle famille de Ln-MOFs qui trouve sa place parmi les autres qui sont déjà connues. Les efforts ont porté sur la synthèse et l'étude structurale en utilisant les techniques de diffraction des rayons X par les monocristaux. Ainsi, la caractérisation thermique (ATG/ATD), qui est utilisée pour étudier la stabilité et la décomposition thermique, et spectroscopique IR.

Deux structures de squarates de néodyme: $([\text{Nd}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}(\text{C}_4\text{O}_4)_3],(\text{NH}_4)_2(\text{C}_4\text{O}_4))_n$ (1) et $(\text{Nd}_2(\text{H}_2\text{O})_{11}(\text{C}_4\text{O}_4)_3).2\text{H}_2\text{O}$ (2) cristallisent dans le système monoclinique ont été ainsi synthétisées, qui sont d'ailleurs, dont (1) le premier structure originale de squarate de terres rares intercalant d'une couche de sel $(\text{NH}_4^+, \text{C}_4\text{O}_4^{2-})$ libres.

Dans le nouveau complexe (1), le réseau est constitué des couches alternées de Nd-MOFs/Sel. Le résultat de l'analyse ATG/ATD et du spectre IR sont en accord avec la formule chimique proposée à partir de la résolution structurale par les rayons X. le composé (2) contient trois groupements squarate ($\mu-2$), qui ont le rôle d'assurent la connexion entre les deux polyèdres de néodyme distordus, où la troisième assure la formation des chaînes parallèles aux plans (010). L'analyse thermique ATG/ATD a permis de montrer la formation l'oxyde de néodyme avant 700 °C, après le départ successif de molécules d'eau coordinés, non coordinés, et de groupement squarate en deux étapes.

Dans le coté application, nous avons étudié l'activité catalytique de ce composé, en présence du composé (1) comme catalyseur hétérogène dans la réaction de cyanosilylation, le TMSCN excessif dont le rapport molaire est de 1:1.2 (benzaldéhyde : TMSCN) a été utilisé pour la réaction d'essai, pour obtenir du 2-phényl-2-(triméthylsilyloxy) éthanenitrile qui est le produit unique de cette réaction. Le taux de conversion du benzaldéhyde pour un pourcentage de 01 % de (1) s'est bien marché avec le temps, atteignant 83% en durée de 04 H.

Inversement, la réaction à blanc et dans des conditions identiques n'a entraîné qu'une transformation de 59% durant la même période.

Dans un troisième essai, lorsqu'on a abandonné la réaction à blanc sous agitation à température ambiante pendant 20 h, une très faible amélioration a été enregistrée en termes de conversion. Par ailleurs, après 20 h, la réaction avec 1 mol% du catalyseur (1) a donné un résultat meilleur se traduisant par un taux de conversion de 93%. Le résultat confirme évidemment l'activité catalytique du composé (1) pour la réaction de cyanosilylation.

Deux nouvelles structures de sulfate de néodyme : $(\text{H}_3\text{O})[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SO}_4)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (3); et $(\text{H}_3\text{O})_6[\text{Nd}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)_9]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4) ont aussi synthétisées et étudiées structurellement par les techniques de monocristaux, thermiquement pour le composé (3) et par la spectroscopie IR.

Vu le rôle important des ligands carboxylates dans le domaine de lanthanides-Metal Organic Frameworks, avec des charpentes et des modes de coordination très vastes, aussi dans le domaine du catalyse hétérogène, il est très envisageable de faire suivre ce travail d'élaboré d'autres Ln-MOFs avec des ligands carboxyliques et essayer d'étudier leurs comportement catalytique avec plusieurs type de substrats.

Annexes

ANNEXE A1

Données structurales du Composé (1) : $([\text{Nd}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}(\text{C}_4\text{O}_4)_3], (\text{NH}_4)_2(\text{C}_4\text{O}_4))_n$

1- Coordonnées atomiques et paramètres d'agitation isotropiques (Uiso) et équivalentes (\AA^2)

Atome	x	y	z	Uiso/Uequiv
C1	0.6593(4)	0.25176(10)	0.2372(4)	0.0088(5)
C2	0.4832(4)	0.26896(10)	0.1105(4)	0.0079(5)
C3	0.4134(4)	0.21965(11)	0.0893(4)	0.0105(6)
C4	0.5869(4)	0.20273(10)	0.2229(4)	0.0084(5)
C5	0.4796(3)	0.03301(10)	0.0633(4)	0.0057(5)
C6	0.5355(4)	0.01726(10)	-0.1205(4)	0.0065(5)
C7	1.0359(3)	0.01665(10)	-0.1205(4)	0.0062(5)
C8	0.9563(3)	0.03266(10)	0.0456(4)	0.0067(5)
N	0.0286(4)	0.19714(10)	0.5538(4)	0.0145(5)
O1	0.8077(3)	0.27120(7)	0.3302(3)	0.0101(4)
O2	0.4147(3)	0.30889(7)	0.0509(3)	0.0092(4)
O3	0.2640(3)	0.20052(8)	-0.0020(3)	0.0182(5)
O4	0.6470(3)	0.16356(7)	0.3050(3)	0.0101(4)
O5	0.4539(3)	0.07253(7)	0.1401(3)	0.0078(4)
O6	0.5823(2)	0.03715(7)	-0.2676(3)	0.0072(4)
O7	1.0776(2)	0.03763(7)	-0.2677(3)	0.0085(4)
O8	0.9027(2)	0.07225(7)	0.0986(3)	0.0075(4)
O9	0.7769(3)	0.06999(8)	0.4451(3)	0.0125(4)
O10	0.2882(3)	0.11541(8)	0.7315(3)	0.0107(4)
O12	0.1869(3)	0.13587(7)	0.2649(3)	0.0090(4)
O11	0.7300(3)	0.13371(8)	0.7839(3)	0.0138(4)
O13	0.2570(3)	0.03914(7)	0.4267(3)	0.0080(4)
Nd1	0.488761(18)	0.106432(5)	0.48616(2)	0.00468(5)
H1 (iso)	0.121(3)	0.1854(10)	0.518(4)	0.007
H2 (iso)	-0.014(3)	0.2220(7)	0.487(4)	0.007
H3 (iso)	0.070(4)	0.1990(11)	0.6826(17)	0.007

H4 (iso)	-0.055(3)	0.1755(9)	0.525(4)	0.007
H9A (iso)	0.870(3)	0.0625(11)	0.538(3)	0.007
H9B (iso)	0.807(4)	0.0712(12)	0.331(2)	0.007
H10A (iso)	0.213(3)	0.0939(8)	0.747(4)	0.007
H10B (iso)	0.313(4)	0.1339(9)	0.832(3)	0.007
H11A (iso)	0.754(4)	0.1633(4)	0.800(4)	0.007
H11B (iso)	0.782(4)	0.1168(8)	0.885(3)	0.007
H12A (iso)	0.202(4)	0.1547(9)	0.172(3)	0.007
H12B (iso)	0.106(3)	0.1149(8)	0.217(4)	0.007
H13A (iso)	0.300(4)	0.0140(7)	0.385(4)	0.007
H13B (iso)	0.201(4)	0.0301(10)	0.515(3)	0.007

2- Paramètres d'agitation thermique des atomes (\AA^2)

At	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ¹²	U ¹³	U ²³
C1	0.0111(12)	0.0075(14)	0.0086(12)	-0.0005(11)	0.0039(10)	0.0027(11)
C2	0.0097(12)	0.0092(14)	0.0056(12)	0.0009(11)	0.0032(10)	-0.0003(11)
C3	0.0135(13)	0.0119(15)	0.0057(12)	0.0012(11)	0.0016(10)	-0.0018(11)
C4	0.0121(12)	0.0058(13)	0.0081(12)	-0.0009(10)	0.0040(10)	0.0007(11)
C5	0.0050(11)	0.0068(13)	0.0048(11)	0.0006(10)	0.0001(9)	-0.0020(10)
C6	0.0054(11)	0.0056(13)	0.0070(12)	-0.0002(10)	-0.0012(10)	-0.0004(10)
C7	0.0040(11)	0.0069(13)	0.0064(11)	-0.0018(10)	-0.0010(9)	-0.0029(10)
C8	0.0040(10)	0.0101(14)	0.0050(11)	-0.0009(10)	-0.0009(9)	-0.0022(10)
N	0.0132(12)	0.0129(13)	0.0187(13)	0.0026(11)	0.0062(11)	0.0036(11)
O1	0.0079(9)	0.0088(10)	0.0132(10)	0.0000(8)	0.0016(8)	-0.0008(8)
O2	0.0111(9)	0.0071(10)	0.0097(9)	0.0026(8)	0.0028(8)	0.0009(8)
O3	0.0185(11)	0.0143(12)	0.0163(10)	0.0053(9)	-0.0064(9)	-0.0091(9)
O4	0.0140(9)	0.0048(10)	0.0127(9)	0.0029(8)	0.0053(8)	0.0020(8)
O5	0.0096(9)	0.0067(10)	0.0072(9)	-0.0010(8)	0.0022(7)	0.0007(8)
O6	0.0086(9)	0.0074(10)	0.0064(8)	0.0019(8)	0.0031(7)	-0.0003(8)
O7	0.0083(9)	0.0101(10)	0.0073(9)	0.0026(8)	0.0027(7)	-0.0005(8)
O8	0.0078(9)	0.0059(10)	0.0083(9)	-0.0011(8)	0.0007(7)	0.0007(8)
O9	0.0111(9)	0.0190(12)	0.0078(9)	0.0052(9)	0.0034(8)	0.0073(9)

O10	0.0149(10)	0.0074(10)	0.0121(10)	-0.0043(8)	0.0079(8)	-0.0051(8)
O11	0.0198(11)	0.0041(10)	0.0125(10)	0.0029(8)	-0.0057(8)	-0.0002(9)
O12	0.0087(9)	0.0075(10)	0.0097(9)	0.0013(8)	0.0003(8)	-0.0013(8)
O13	0.0088(9)	0.0083(10)	0.0080(9)	-0.0007(8)	0.0041(7)	-0.0012(8)
Nd1	0.00540(7)	0.00430(8)	0.00438(7)	0.00007(5)	0.00123(5)	-0.00006(5)

ANNEXE A2

Données structurales du Composé (2) : $\text{Nd}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_{11} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2)

1- Coordonnées atomiques et paramètres d'agitation isotropiques (Uiso) et équivalentes (\AA^2)

Atome	x	y	z	Uiso/Uequiv
Nd1	0.70047(1)	0.58804(1)	0.09958(1)	0.0059(1)
Nd2	0.72133(1)	0.09297(1)	0.09900(1)	0.0061(1)
O1	0.81359(19)	0.23874(12)	0.12238(10)	0.0099(4)
O2	0.79921(19)	0.44710(12)	0.13096(11)	0.0102(4)
O3	0.8570(2)	0.44236(12)	0.32715(11)	0.0110(4)
O4	0.8644(2)	0.22892(12)	0.31958(11)	0.0119(4)
O5	0.7969(2)	0.94830(12)	0.13324(11)	0.0102(4)
O6	0.84748(19)	0.94168(12)	0.32901(11)	0.0108(4)
O7	0.8262(2)	0.72663(12)	0.32187(11)	0.0113(4)
O8	0.77327(19)	0.73858(12)	0.12611(11)	0.0100(4)
O9	0.56545(19)	0.66782(11)	-0.01005(11)	0.0102(4)
O10	0.49862(18)	0.49032(11)	0.14221(11)	0.0094(4)
O11	0.52373(19)	0.34345(11)	0.28553(11)	0.0099(4)
Ow	11 0.6723(2)	0.48016(12)	-0.01164(11)	0.0114(4)
Ow12	0.9478(2)	0.59213(11)	0.15592(13)	0.0116(5)
O12.	0.47234(19)	0.80989(11)	-0.14663(11)	0.0110(4)
Ow13	0.7026(2)	0.57958(12)	0.25829(12)	0.0103(4)
Ow14	0.50106(19)	0.67078(12)	0.15806(11)	0.0111(4)
Ow15	0.87077(19)	0.62182(14)	-0.00993(11)	0.0142(5)
Ow21	0.50878(18)	0.00943(12)	0.14788(11)	0.0097(4)
Ow22	0.6692(2)	-0.01143(12)	-0.01140(11)	0.0121(4)

Ow23	0.7205(2)	0.09257(10)	0.25645(12)	0.0100(4)
Ow24	0.5998(2)	0.17305(13)	-0.02142(12)	0.0155(5)
Ow25	0.8960(2)	0.11556(14)	-0.01121(11)	0.0150(5)
Ow26	0.9674(2)	0.09136(11)	0.15448(13)	0.0114(5)
C1	0.8289(2)	0.29355(15)	0.17981(14)	0.0082(5)
C2	0.8240(2)	0.38861(15)	0.18318(13)	0.0069(4)
C3	0.8492(2)	0.38621(15)	0.27161(13)	0.0078(5)
C4	0.8525(2)	0.28916(15)	0.26815(14)	0.0084(5)
C5	0.8072(2)	0.88830(15)	0.18591(13)	0.0069(5)
C6	0.8304(2)	0.88526(15)	0.27431(13)	0.0075(5)
C7	0.8207(2)	0.78783(15)	0.27145(14)	0.0082(5)
C8	0.7964(2)	0.79323(15)	0.18263(13)	0.0073(5)
C9	0.5308(2)	0.66281(14)	-0.08443(14)	0.0089(5)
C10	0.4918(3)	0.40695(14)	0.14479(14)	0.0084(5)
C11	0.5089(2)	0.34151(14)	0.20933(14)	0.0080(5)
C12	0.4953(2)	0.72852(14)	-0.14678(13)	0.0082(5)
Ow1	0.1766(2)	0.16615(12)	0.01846(12)	0.0122(4)
Ow2	0.1517(2)	0.66593(12)	0.02121(13)	0.0128(5)
H11 iso	0.169(4)	0.207(3)	0.060(2)	0.0124
H12 iso	0.201(4)	0.203(3)	- 0.022(2)	0.0124
H21 iso	0.153(4)	0.702(3)	0.060(3)	0.0124
H22 iso	0.177(4)	0.698(3)	-0.020(2)	0.124

2- Paramètres d'agitation thermique des atomes (\AA^2)

At	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Nd1	0.0073(1)	0.0053(1)	0.0052(1)	0.0001(1)	0.0002(1)	0.0000(1)
Nd2	0.0074(1)	0.0054(1)	0.0054(1)	0.0000(1)	0.0002(1)	0.0002(1)
O1	0.0144(7)	0.0075(7)	0.0079(6)	-0.0022(5)	-0.0010(5)	-0.0014(5)
O2	0.0153(8)	0.0060(7)	0.0094(7)	0.0023(6)	-0.0013(5)	0.0015(5)
O3	0.0152(8)	0.0086(7)	0.0093(7)	-0.0013(6)	-0.0011(6)	-0.0003(6)
O4	0.0171(8)	0.0092(7)	0.0093(7)	0.0023(6)	-0.0008(6)	0.0002(6)
O5	0.0156(8)	0.0065(7)	0.0084(7)	0.0029(5)	-0.0007(5)	0.0022(5)

O6	0.0144(8)	0.0090(7)	0.0091(7)	-0.0016(6)	-0.0012(5)	-0.0003(6)
O7	0.0161(8)	0.0084(7)	0.0094(7)	0.0023(5)	-0.0009(6)	-0.0004(6)
O8	0.0143(8)	0.0076(7)	0.0080(6)	-0.0022(5)	-0.0014(5)	-0.0028(5)
O9	0.0130(7)	0.0089(7)	0.0088(7)	-0.0004(5)	-0.0028(5)	0.0018(5)
O10	0.0100(7)	0.0076(7)	0.0105(7)	0.0017(5)	0.0013(5)	-0.0001(5)
O11	0.0134(7)	0.0091(7)	0.0073(7)	-0.0002(5)	-0.0001(5)	0.0001(5)
Ow11	0.0152(8)	0.0099(7)	0.0091(7)	-0.0036(6)	-0.0032(6)	0.0011(6)
Ow12	0.0095(8)	0.0104(8)	0.0148(8)	0.0007(5)	-0.0015(6)	-0.0015(5)
O12	0.0128(7)	0.0065(7)	0.0138(7)	-0.0001(6)	0.0014(6)	0.0030(5)
Ow13	0.0115(7)	0.0096(7)	0.0098(7)	-0.0006(6)	-0.0003(6)	0.0006(5)
Ow14	0.0114(7)	0.0104(7)	0.0116(7)	-0.0012(6)	0.0032(5)	0.0009(6)
Ow15	0.0129(8)	0.0213(9)	0.0083(7)	-0.0031(6)	0.0026(6)	-0.0042(7)
Ow21	0.0098(7)	0.0094(7)	0.0100(6)	0.0008(5)	0.0019(5)	-0.0001(5)
Ow22	0.0146(7)	0.0111(7)	0.0105(7)	-0.0028(6)	-0.0037(6)	0.0013(6)
Ow23	0.0110(8)	0.0092(7)	0.0099(7)	0.0000(5)	0.0001(6)	-0.0003(5)
Ow24	0.0206(9)	0.0149(8)	0.0110(7)	0.0006(6)	-0.0027(6)	0.0066(7)
Ow25	0.0125(8)	0.0227(9)	0.0097(7)	-0.0045(7)	0.0013(6)	-0.0050(7)
Ow26	0.0100(8)	0.0094(8)	0.0149(8)	0.0009(5)	-0.0010(6)	0.0000(5)
C1	0.0104(8)	0.0064(8)	0.0079(8)	-0.0002(7)	-0.0008(6)	-0.0007(6)
C2	0.0102(8)	0.0044(8)	0.0061(7)	-0.0011(7)	-0.0018(6)	0.0001(6)
C3	0.0085(8)	0.0075(9)	0.0074(8)	0.0003(7)	-0.0018(6)	-0.0003(6)
C4	0.0088(8)	0.0067(8)	0.0096(8)	0.0004(7)	-0.0009(6)	0.0002(6)
C5	0.0090(8)	0.0049(8)	0.0069(8)	0.0005(7)	0.0008(6)	0.0006(6)
C6	0.0079(8)	0.0073(9)	0.0072(8)	0.0001(7)	-0.0008(6)	0.0017(6)
C7	0.0089(8)	0.0074(8)	0.0083(8)	0.0003(7)	-0.0004(6)	0.0004(6)
C8	0.0090(8)	0.0057(8)	0.0072(8)	0.0006(6)	-0.0002(6)	-0.0007(6)
C9	0.0078(8)	0.0093(9)	0.0097(8)	0.0009(7)	0.0008(6)	0.0005(6)
C10	0.0085(9)	0.0082(9)	0.0084(8)	-0.0003(6)	0.0006(7)	-0.0005(6)
C11	0.0086(8)	0.0081(9)	0.0073(8)	0.0000(6)	-0.0015(6)	0.0006(6)
C12	0.0068(8)	0.0081(8)	0.0098(8)	-0.0010(7)	-0.0005(6)	0.0002(6)
Ow1	0.0171(8)	0.0105(8)	0.0091(7)	-0.0008(6)	0.0028(6)	-0.0009(6)
Ow2	0.0157(8)	0.0126(8)	0.0102(8)	-0.0002(6)	0.0014(6)	-0.0017(6)

ANNEXE A3

Données structurales du Composé (3) : $(\text{H}_3\text{O})[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SO}_4)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (3)

1- Coordonnées atomiques et paramètres d'agitation isotropiques (Uiso) et équivalentes (Å^2)

Atome	x	y	z	Uiso/Uequiv
Nd	0.85922(4)	0.121795(13)	0.21270(3)	0.00705(10)
S2	1.31896(19)	0.07645(7)	0.23778(19)	0.0216(3)
S1	0.88084(19)	0.27663(7)	0.08336(13)	0.0130(3)
O1W	0.7606(7)	0.1080(2)	-0.0681(4)	0.0272(10)
O2W	0.8164(7)	-0.0059(2)	0.1663(5)	0.0223(9)
O5	1.1676(6)	0.0786(3)	0.0957(6)	0.0466(15)
O3W	0.8422(6)	0.0538(2)	0.4601(4)	0.0162(8)
O3	0.6957(5)	0.23761(19)	0.1118(4)	0.0175(8)
O8	1.4965(5)	0.11811(19)	0.2131(5)	0.0180(8)
O4	1.0508(5)	0.2258(2)	0.1224(4)	0.0169(8)
O6	1.2123(6)	0.1118(2)	0.3554(4)	0.0224(9)
O1	0.9108(6)	0.3408(2)	0.1776(4)	0.0182(8)
O5W	1.6378(7)	-0.1070(2)	0.3342(5)	0.0260(9)
O2	0.8672(7)	0.2952(2)	-0.0798(4)	0.0286(10)
O7	1.3707(8)	0.0034(3)	0.2701(9)	0.068(2)
O4W	0.3466(8)	0.2207(3)	-0.1142(6)	0.0452(13)
H1 (iso)	0.727(12)	0.067(2)	-0.104(8)	0.05(2)
H2 (iso)	0.827(14)	0.128(4)	-0.133(8)	0.08(3)
H10 (iso)	1.541(9)	-0.077(4)	0.334(9)	0.06(3)
H9 (iso)	1.697(11)	-0.110(4)	0.426(4)	0.06(3)
H3 (iso)	0.815(11)	-0.025(3)	0.089(4)	0.04(2)
H4 (iso)	0.764(11)	-0.028(3)	0.222(6)	0.04(2)
H5 (iso)	0.859(11)	0.084(3)	0.532(6)	0.04(2)
H6 (iso)	0.733(10)	0.031(5)	0.465(12)	0.11(5)
H13 (iso)	0.465(6)	0.223(3)	-0.052(6)	0.033(19)
H11 (iso)	0.352(11)	0.187(3)	-0.187(6)	0.06(3)

H12 (iso)	0.300(12)	0.262(2)	-0.152(9)	0.08(4)
-----------	-----------	----------	-----------	---------

2- Paramètres d'agitation thermique des atomes (\AA^2)

At	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ¹²	U ¹³	U ²³
Nd	0.0046(2)	0.0097(2)	0.0070(1)	- 0.0014(1)	0.0011(1)	- 0.0008(1)
S1	0.0185(6)	0.0128(6)	0.0075(5)	0.0017(4)	0.0008(5)	- 0.0080(5)
S2	0.0078(6)	0.0087(6)	0.0509(9)	0.0020(6)	0.0132(6)	0.0010(5)
O1	0.026(2)	0.0177(19)	0.0103(17)	- 0.0034(14)	0.0017(15)	- 0.0072(16)
O1W	0.039(3)	0.030(2)	0.0124(19)	- 0.0009(17)	- 0.0003(18)	- 0.021(2)
O2	0.065(3)	0.0133(19)	0.0077(18)	0.0015(15)	0.0044(18)	- 0.0135(19)
O2W	0.038(2)	0.0148(19)	0.017(2)	- 0.0038(17)	0.0105(19)	- 0.0012(17)
O3	0.0111(18)	0.0157(18)	0.024(2)	0.0093(15)	- 0.0058(15)	- 0.0041(14)
O3W	0.020(2)	0.0150(18)	0.0137(18)	0.0012(15)	0.0033(15)	- 0.0041(15)
O4	0.0125(18)	0.0203(19)	0.0189(18)	0.0003(15)	0.0057(14)	- 0.0065(15)
O5	0.012(2)	0.073(4)	0.056(3)	- 0.055(3)	0.008(2)	- 0.009(2)
O6	0.0100(18)	0.043(2)	0.0144(19)	0.0107(17)	0.0010(14)	0.0090(17)
O7	0.035(3)	0.022(3)	0.156(7)	0.032(3)	0.041(4)	0.011(2)
O8	0.0061(17)	0.0187(19)	0.029(2)	0.0055(16)	0.0030(15)	- 0.0034(14)
O4W	0.044(3)	0.048(3)	0.039(3)	0.007(3)	- 0.016(2)	- 0.012(3)
O5W	0.028(2)	0.023(2)	0.023(2)	0.0002(17)	- 0.0103(18)	0.0038(18)

3- Paramètres Géométriques (Distances interatomiques (\AA), angles de liaisons, et angles de torsions($^\circ$)).

Nd—O1W	2.477 (4)	S1—O1	1.461 (4)
Nd—O2W	2.444 (4)	S1—O2	1.464 (4)
Nd—O3	2.538 (4)	S1—O3	1.480 (4)
Nd—O3W	2.533 (4)	S1—O4	1.483 (4)
Nd—O4	2.516 (4)	S2—O5	1.493 (5)
Nd—O5	2.542 (4)	S2—O6	1.483 (4)
Nd—O6	2.513 (3)	S2—O7	1.434 (6)
Nd—O8	2.408 (3)	S2—O8 ^{II}	1.455 (4)
Nd—O2 ^I	2.392 (4)		

O1W—ND—O2W	73.87 (13)	O4—ND—O6	74.82 (11)
O1W—ND—O3	72.46 (12)	O4—ND—O8	124.72 (12)
O1W—ND—O3W	139.78 (12)	O2I—ND—O4	76.81 (13)
O1W—ND—O4	81.14 (12)	O5—ND—O6	55.22 (14)
O1W—ND—O5	71.68 (16)	O5—ND—O8	148.22 (14)
O1W—ND—O6	126.40 (13)	O2I—ND—O5	125.28 (16)
O1W—ND—O8	82.32 (14)	O6—ND—O8	149.67 (12)
O1W—ND—O2 ^I	143.24 (13)	O2I—ND—O6	75.19 (14)
O2W—ND—O3	138.50 (13)	O2I—ND—O8	86.50 (14)
O2W—ND—O3W	68.33 (13)	O1—S1—O2	110.0 (2)
O2W—ND—O4	139.70 (13)	O1—S1—O3	111.6 (2)
O2W—ND—O5	72.62 (16)	O1—S1—O4	111.0 (2)
O2W—ND—O6	95.15 (14)	O2—S1—O3	109.8 (2)
O2W—ND—O8	82.99 (14)	O2—S1—O4	109.0 (2)
O2I—ND—O2W	139.22 (14)	O3—S1—O4	105.3 (2)
O3—ND—O3W	131.70 (12)	O5—S2—O6	103.8 (2)
O3—ND—O4	55.57 (11)	O5—S2—O7	107.9 (4)
O3—ND—O5	117.58 (15)	O5—S2—O8 ^{II}	109.2 (3)
O3—ND—O6	124.40 (12)	O6—S2—O7	114.5 (3)
O3—ND—O8	69.15 (11)	O6—S2—O8 ^{II}	109.5 (2)
O2I—ND—O3	70.83 (12)	O7—S2—O8 ^{II}	111.6 (3)
O3W—ND—O4	137.97 (12)	ND ^{III} —O2—S1	153.0 (2)
O3W—ND—O5	108.35 (15)	ND—O3—S1	99.07 (17)
O3W—ND—O6	71.34 (12)	ND—O4—S1	99.94 (17)
O3W—ND—O8	80.00 (12)	ND—O5—S2	99.2 (2)
O2I—ND—O3W	71.07 (12)	ND—O6—S2	100.74 (18)
O4—ND—O5	69.71 (15)	ND—O8—S2 ^{IV}	147.7 (2)

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

ANNEXE A4

Données structurales du Composé (4) : (H₃O)₆[Nd₄(H₂O)₂(SO₄)₉].2H₂O (4)

1- Paramètres Géométriques (Distances Interatomiques (Å), Angles De Liaisons, Et Angles De Torsions(°)).

ND1—O1W	2.426 (3)	S1—O12 ^{IV}	1.481 (3)
ND1—O7	2.475 (3)	S1—O20 ^{IV}	1.473 (2)
ND1—O6 ^I	2.448 (3)	S2—O7	1.479 (2)
ND1—O5 ^{II}	2.519 (3)	S2—O8	1.461 (3)
ND1—O8 ^{II}	2.407 (3)	S2—O15	1.471 (3)
ND1—O10 ^{II}	2.650 (3)	S2—O21	1.479 (3)
ND1—O9 ^{III}	2.406 (3)	S3—O6	1.472 (3)
ND1—O11 ^{III}	2.369 (3)	S3—O11	1.459 (3)
ND2—O12	2.498 (3)	S3—O16	1.468 (3)
ND2—O14	2.506 (3)	S3—O17 ^{III}	1.468 (3)
ND2—O15	2.649 (3)	S4—O5	1.487 (3)
ND2—O16	2.417 (3)	S4—O10	1.475 (3)
ND2—O17	2.395 (3)	S4—O13	1.464 (3)
ND2—O18	2.562 (3)	S4—O19	1.459 (3)
ND2—O19	2.360 (3)	S5—O9	1.464 (3)
ND2—O21	2.572 (3)	S5—O14	1.491 (3)
ND2—O20 ^{IV}	2.611 (3)	S5—O18	1.487 (3)
S1—O12	1.481 (3)	S5—O22	1.454 (3)
S1—O20	1.473 (2)		
O1W—Nd1—O7	148.53 (9)	O18—Nd2—O21	148.53 (8)
O1W—Nd1—O6 ^I	79.61 (9)	O18—Nd2—O20 ^{IV}	74.74 (7)
O1W—Nd1—O5 ^{II}	101.07 (9)	O19—Nd2—O21	77.79 (9)
O1W—Nd1—O8 ^{II}	135.08 (9)	O19—Nd2—O20 ^{IV}	72.89 (9)
O1W—Nd1—O10 ^{II}	71.47 (9)	O20 ^{IV} —Nd2—O21	117.00 (8)
O1W—Nd1—O9 ^{III}	70.15 (9)	O12—S1—O20	111.56 (14)
O1W—Nd1—O11 ^{III}	78.95 (10)	Nd2 ^{IV} —S1—O12	131.08 (11)
O6 ^I —Nd1—O7	71.72 (8)	O12—S1—O12 ^{IV}	109.87 (15)
O5 ^{II} —Nd1—O7	82.34 (8)	O12—S1—O20 ^{IV}	105.65 (14)
O7—Nd1—O8 ^{II}	76.32 (8)	Nd2 ^{IV} —S1—O20	55.22 (9)
O7—Nd1—O10 ^{II}	130.25 (8)	O12 ^{IV} —S1—O20	105.65 (14)
O7—Nd1—O9 ^{III}	130.94 (8)	O20—S1—O20 ^{IV}	112.64 (14)
O7—Nd1—O11 ^{III}	83.60 (9)	Nd2 ^{IV} —S1—O12 ^{IV}	50.81 (10)
O5 ^{II} —Nd1—O6 ^I	71.80 (8)	Nd2 ^{IV} —S1—O20 ^{IV}	123.11 (10)
O6 ^I —Nd1—O8 ^{II}	141.42 (8)	O12 ^{IV} —S1—O20 ^{IV}	111.56 (14)
O6 ^I —Nd1—O10 ^{II}	109.51 (9)	O7—S2—O8	108.47 (15)
O6 ^I —Nd1—O9 ^{III}	145.25 (8)	O7—S2—O15	110.04 (15)
O6 ^I —Nd1—O11 ^{III}	80.29 (9)	O7—S2—O21	109.91 (15)

O5 ^{II} —Nd1—O8 ^{II}	83.16 (9)	O8—S2—O15	110.93 (15)
O5 ^{II} —Nd1—O10 ^{II}	54.06 (8)	O8—S2—O21	110.97 (15)
O5 ^{II} —Nd1—O9 ^{III}	129.75 (8)	O15—S2—O21	106.52 (15)
O5 ^{II} —Nd1—O11 ^{III}	151.50 (9)	O6—S3—O11	109.98 (15)
O8 ^{II} —Nd1—O10 ^{II}	75.87 (9)	O6—S3—O16	109.07 (15)
O8 ^{II} —Nd1—O9 ^{III}	73.17 (9)	O6—S3—O17 ^{III}	108.00 (15)
O8 ^{II} —Nd1—O11 ^{III}	117.22 (9)	O11—S3—O16	109.96 (16)
O9 ^{III} —Nd1—O10 ^{II}	77.13 (9)	O11—S3—O17 ^{III}	110.42 (15)
O10 ^{II} —Nd1—O11 ^{III}	146.09 (9)	O16—S3—O17 ^{III}	109.37 (16)
O9 ^{III} —Nd1—O11 ^{III}	77.52 (9)	O5—S4—O10	105.14 (15)
O12—Nd2—O14	72.00 (9)	O5—S4—O13	110.61 (16)
O12—Nd2—O15	70.26 (8)	O5—S4—O19	110.51 (16)
O12—Nd2—O16	152.10 (8)	Nd1 ^{II} —S4—O5	50.04 (10)
O12—Nd2—O17	71.91 (9)	O10—S4—O13	111.44 (16)
O12—Nd2—O18	95.20 (8)	O10—S4—O19	111.62 (16)
O12—Nd2—O19	126.79 (9)	Nd1 ^{II} —S4—O10	55.10 (11)
O12—Nd2—O21	115.60 (9)	O13—S4—O19	107.56 (16)
O12—Nd2—O20 ^{IV}	54.82 (7)	Nd1 ^{II} —S4—O13	126.07 (11)
O14—Nd2—O15	139.71 (8)	Nd1 ^{II} —S4—O19	126.21 (12)
O14—Nd2—O16	83.33 (9)	O9—S5—O14	109.82 (15)
O14—Nd2—O17	72.56 (9)	O9—S5—O18	111.73 (15)
O14—Nd2—O18	55.30 (8)	O9—S5—O22	108.99 (16)
O14—Nd2—O19	132.81 (9)	O14—S5—O18	104.37 (15)
O14—Nd2—O21	138.41 (9)	O14—S5—O22	110.06 (16)
O14—Nd2—O20 ^{IV}	100.84 (8)	O18—S5—O22	111.80 (16)
O15—Nd2—O16	128.21 (8)	Nd1 ^{II} —O5—S4	103.06 (13)
O15—Nd2—O17	82.74 (9)	Nd1 ^V —O6—S3	142.17 (15)
O15—Nd2—O18	141.64 (8)	Nd1—O7—S2	124.54 (13)
O15—Nd2—O19	82.57 (9)	Nd1 ^{II} —O8—S2	151.11 (17)
O15—Nd2—O21	53.82 (8)	Nd1 ^{III} —O9—S5	152.48 (16)
O15—Nd2—O20 ^{IV}	67.87 (7)	Nd1 ^{II} —O10—S4	97.74 (14)
O16—Nd2—O17	88.67 (9)	Nd1 ^{III} —O11—S3	163.66 (17)
O16—Nd2—O18	80.68 (9)	Nd2—O12—S1	101.82 (13)
O16—Nd2—O19	79.72 (9)	Nd2—O14—S5	100.94 (12)
O16—Nd2—O21	74.92 (9)	Nd2—O15—S2	98.30 (13)
O16—Nd2—O20 ^{IV}	146.12 (8)	Nd2—O16—S3	157.71 (16)
O17—Nd2—O18	127.55 (8)	Nd2—O17—S3 ^{III}	144.51 (16)
O17—Nd2—O19	149.47 (9)	Nd2—O18—S5	98.66 (13)
O17—Nd2—O21	71.93 (8)	Nd2—O19—S4	155.24 (18)
O17—Nd2—O20 ^{IV}	124.84 (8)	Nd2 ^{IV} —O20—S1	97.19 (11)
O18—Nd2—O19	78.56 (8)	Nd2—O21—S2	101.36 (13)

Codes de Symétries: (I) $x+,y,z$; (II) $-x+2,-y,-z$; (III) $-x+3/2,-y+1/2,-z$; (IV) $-x+2, y, -z+1/2$; (V) $x-1, y, z$.

2- Liaisons Hydrogènes

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
O1W—H1WA...O12 ^{VI}	0.8900	2.1300	2.710 (4)	122.00
O1W—H1WA...O17 ^{VI}	0.8900	2.3800	2.928 (4)	120.00
O1W—H1WB...O22 ^{VII}	0.8800	1.8800	2.766 (4)	175.00
O2—H2A...O6 ^{III}	0.88 (3)	2.51 (6)	3.240 (4)	140 (6)
O2—H2B...O7 ^{VIII}	0.90 (5)	2.43 (5)	3.118 (4)	134 (5)
O2—H2C...O21 ^{III}	0.89 (5)	1.87 (6)	2.738 (4)	165 (6)
O3—H3C...O10 ^{VIII}	0.92 (5)	1.99 (7)	2.876 (3)	161 (7)
O4—H4A...O13	0.90 (4)	2.16 (4)	3.055 (5)	175 (5)
O4—H4B...O15 ^V	0.91 (6)	2.55 (6)	3.012 (5)	112 (5)
O4—H4B...O20 ^V	0.91 (6)	2.28 (6)	3.182 (6)	170 (5)
O4—H4C...O18	0.91 (5)	2.01 (5)	2.896 (5)	165 (5)

Codes de symétrie: (iii) $-x+3/2, -y+1/2, -z$; (v) $x-1, y, z$; (vi) $-x+5/2, -y+1/2, -z$; (vii) $x+1/2, -y+1/2, z-1/2$; (viii) $x-1/2, y+1/2, z$.

3- Coordonnées atomiques et paramètres d'agitation isotropiques (Uiso) et équivalentes (Å²)

Atome	x	y	z	Uiso/Uequiv
Nd1	1.17331(2)	0.11215(1)	-0.06756(1)	0.0110(1)
Nd2	0.81355(2)	0.18843(1)	0.12041(1)	0.0100(1)
S1	1.00000	0.19214(6)	0.25000	0.0116(3)
S2	1.02180(8)	0.06542(4)	0.07175(4)	0.0112(2)
S3	0.48985(8)	0.22115(4)	-0.00011(4)	0.0098(2)
S4	0.63526(8)	0.00860(4)	0.12873(4)	0.0131(2)
S5	0.64124(8)	0.31728(4)	0.17467(4)	0.0123(2)
O1W	1.2662(3)	0.19365(16)	-0.14245(13)	0.0319(9)
O5	0.6333(3)	-0.01523(13)	0.06310(12)	0.0190(7)
O6	0.3940(3)	0.15759(12)	-0.00771(12)	0.0187(7)
O7	1.1603(2)	0.07751(13)	0.04221(12)	0.0181(7)
O8	0.9935(3)	-0.01172(12)	0.07310(12)	0.0206(7)
O9	0.5183(3)	0.36086(13)	0.14766(12)	0.0216(8)
O10	0.7485(3)	-0.03612(15)	0.16288(13)	0.0287(9)
O11	0.4184(3)	0.27672(13)	0.03421(13)	0.0239(8)
O12	1.0130(3)	0.23781(13)	0.19472(11)	0.0192(7)
O13	0.4905(3)	-0.00168(14)	0.15202(13)	0.0238(8)
O14	0.7651(3)	0.31965(13)	0.13393(13)	0.0222(8)

O15	1.0340(3)	0.09561(13)	0.13476(12)	0.0202(8)
O16	0.6302(3)	0.20041(13)	0.03355(12)	0.0216(8)
O17	0.9827(3)	0.25282(14)	0.06211(12)	0.0212(8)
O18	0.6014(3)	0.24000(12)	0.17703(12)	0.0193(7)
O19	0.6710(3)	0.08480(13)	0.13404(14)	0.0261(8)
O20	1.1331(2)	0.14831(13)	0.26430(11)	0.0178(7)
O21	0.8991(3)	0.10370(13)	0.03679(12)	0.0212(8)
O22	0.6893(3)	0.34524(15)	0.23575(12)	0.0268(8)
O3	0.50000	0.4879(3)	0.25000	0.0424(9)
O2W	0.00000	0.3931(3)	0.25000	0.0430(17)
O2	0.8254(3)	0.43082(18)	0.05033(17)	0.0424(9)
O4	0.3481(4)	0.1465(2)	0.1559(3)	0.0717(19)
H1WA iso	1.36330	0.19077	-0.14231	0.0477
H1WB iso	1.23572	0.18068	-0.18071	0.0477
H3A iso	0.501(7)	0.523(3)	0.280(2)	0.1072
H3B iso	0.582(5)	0.478(4)	0.230(4)	0.1072
H3C iso	0.410(4)	0.477(4)	0.230(4)	0.1072
H2WA iso	0.001(8)	0.422(3)	0.284(2)	0.1072
H2WB iso	0.088(4)	0.371(3)	0.257(3)	0.1072
H2A iso	0.915(3)	0.430(4)	0.038(3)	0.1072
H2B iso	0.800(6)	0.470(2)	0.071(3)	0.1072
H2C iso	0.754(5)	0.412(3)	0.025(3)	0.1072
H4A iso	0.395(6)	0.1041(18)	0.154(3)	0.1072
H4B iso	0.277(6)	0.147(3)	0.183(3)	0.1072
H4C iso	0.417(5)	0.181(3)	0.166(3)	0.1072

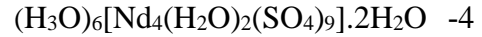
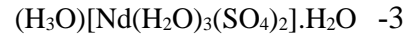
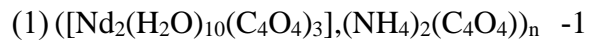
4- Paramètres d'agitation thermiques des atomes (\AA^2)

At	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ¹²	U ¹³	U ²³
Nd1	0.0109(1)	0.0097(1)	0.0122(1)	-0.0001(1)	-0.0004(1)	-0.0003(1)
Nd2	0.0097(1)	0.0098(1)	0.0102(1)	-0.0007(1)	-0.0005(1)	-0.0007(1)
S1	0.0119(5)	0.0142(5)	0.0085(5)	0.0000	-0.0008(4)	0.0000
S2	0.0108(4)	0.0107(3)	0.0121(4)	-0.0014(3)	0.0018(3)	-0.0013(3)
S3	0.0092(3)	0.0103(3)	0.0098(4)	-0.0010(3)	0.0000(3)	-0.0005(3)
S4	0.0123(4)	0.0106(3)	0.0164(4)	-0.0001(3)	0.0007(3)	-0.0012(3)
S5	0.0124(4)	0.0120(3)	0.0121(4)	-0.0015(3)	-0.0014(3)	0.0015(3)
O1W	0.0299(15)	0.0462(18)	0.0197(15)	0.0011(13)	0.0036(12)	-0.0195(13)
O5	0.0192(12)	0.0196(12)	0.0181(14)	-0.0037(10)	0.0009(10)	0.0006(10)
O6	0.0175(12)	0.0159(11)	0.0219(14)	0.0015(10)	-0.0024(10)	-0.0072(9)

O7	0.0141(11)	0.0225(12)	0.0183(14)	0.0012(10)	0.0054(10)	-0.0037(10)
O8	0.0222(12)	0.0123(11)	0.0277(15)	-0.0002(10)	0.0047(11)	-0.0047(9)
O9	0.0179(12)	0.0193(12)	0.0262(15)	-0.0004(11)	-0.0064(10)	0.0072(10)
O10	0.0285(14)	0.0330(15)	0.0231(16)	0.0031(12)	-0.0058(11)	0.0130(12)
O11	0.0281(14)	0.0213(13)	0.0229(15)	-0.0072(11)	0.0054(11)	0.0082(10)
O12	0.0244(13)	0.0217(12)	0.0106(13)	0.0049(10)	-0.0038(10)	-0.0083(10)
O13	0.0182(12)	0.0261(13)	0.0283(16)	-0.0037(12)	0.0084(11)	-0.0060(10)
O14	0.0228(13)	0.0163(12)	0.0290(16)	0.0009(11)	0.0111(11)	0.0015(10)
O15	0.0229(13)	0.0241(13)	0.0134(13)	-0.0056(10)	0.0013(10)	-0.0008(10)
O16	0.0153(12)	0.0248(13)	0.0230(15)	-0.0020(11)	-0.0083(10)	0.0036(10)
O17	0.0238(13)	0.0276(13)	0.0125(13)	0.0011(11)	0.0031(10)	-0.0079(10)
O18	0.0203(12)	0.0129(11)	0.0253(15)	0.0017(10)	0.0058(10)	0.0007(9)
O19	0.0282(14)	0.0139(12)	0.0374(17)	-0.0044(11)	0.0097(12)	-0.0085(10)
O20	0.0149(11)	0.0239(12)	0.0141(13)	-0.0021(10)	-0.0024(9)	0.0069(10)
O21	0.0190(12)	0.0192(12)	0.0238(15)	-0.0043(11)	-0.0070(10)	0.0044(10)
O22	0.0309(14)	0.0320(14)	0.0156(14)	-0.0094(12)	-0.0082(11)	0.0031(12)
O3	0.0373(14)	0.0420(15)	0.0466(19)	-0.0046(16)	-0.0033(13)	-0.0035(15)
O2W	0.049(3)	0.035(3)	0.045(3)	0.0000	0.004(2)	0.0000
O2	0.0373(14)	0.0420(15)	0.0466(19)	-0.0046(16)	-0.0033(13)	-0.0035(15)
O4	0.038(2)	0.047(2)	0.131(5)	-0.019(3)	0.012(2)	-0.0030(17)

ملخص

الهدف من هذه الأطروحة هو العمل على تحضير و دراسة البنية الهيكلية لهيئات Ln-MOFs لللانثانيدات ونخص بالذكر عنصر النيوديم; والسيكوارات من ناحية، والهياكل غير العضوية للكبريتات و النيوديم من ناحية أخرى، و هذا بواسطة دراسة حيود الأشعة السينية للبلورات وكذا دراسة خصائصها من خلال التحاليل الطيفية تحت الحمراء وكذلك التحليل الوزني الحراري ATG/ATD، وكما تمكنا ايضا من دراسة الخاصية التحفيزية للمركب الأول (1) وهذا في تفاعل السيانوسيليلاسيون للبنزالدهيد والتي أظهرت نتائج جيدة، وبناءً على هذا تمكنا من تحضير أربع مركبات منها مركبين غير عضويين للكبريت و النيوديم ومركبين من نوع سيكوارات النيوديم Nd-MOFs وهي كالتالي:



الكلمات الدلالية: مركبات Ln-MOFs / حيود الأشعة السينية / النيوديم

Abstract

The aim of this work was to synthesize, by soft and hydrothermal means, MOFs structures, based on lanthanides and squarate on the one hand, and inorganics structures of lanthanide sulfates, on the second hand. The compounds obtained were characterized by single-crystal X-ray diffraction, infrared spectroscopy and thermal decomposition analyses (ATG/ATD). Four structures were obtained; two of them are Ln-MOF structures of neodymium squarate and two structures of neodymium sulfates. The first compound $([Nd_2(H_2O)_{10}(C_4O_4)_3],-(NH_4)_2(C_4O_4))_n$, has a network consisting of alternating layers of neodymium squarate and the layers of ammonium cation and free squarate ions, (Nd-MOFs / Salt). This species was then studied for their catalytic property on the cyanosilylation reaction. The two other sulfate-based inorganic structures, the crystalline arrangement for these structures develops in the form of polymeric inorganic layers extending on the ac plane, and arranged in a zigzag manner, interconnected to form a three-dimensional network by hydrogen bonds O--H...H.

Key words: Ligand, squarate, Neodymium, Ln-MOFs, XRD.

Résumé

L'objectif de ce travail a consisté à synthétiser, par voies douce et hydrothermale, des structures type MOFs, à base de lanthanides et squarate d'une part, et des structures inorganique du sulfate et lanthanides d'autre part. Les composés obtenus, ont été caractérisés par diffraction des rayons X sur monocristal, par spectroscopie infrarouge et analyse thermogravimétriques (ATG/ATD). Quatre structures ont été obtenues dont deux structures type Ln-MOFs de squarate de néodyme. Le premier composé ($[\text{Nd}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}(\text{C}_4\text{O}_4)_3],(\text{NH}_4)_2(\text{C}_4\text{O}_4)_n$), présent un réseau constitué d'une alternance de couches de néodyme-squarate et les couches de cation d'ammonium et ions squarate libres (Nd-MOFs/Sel), cet espèces a ensuite été étudiée pour leur propriété catalytique. Le deuxième composé apparaît sous forme des chaines unidimensionnelles construit à partir des polyèdres de néodyme indépendants NdO_9 et de squarate. Concernant les deux autres structures inorganiques à base de sulfate, l'agencement cristalline pour ces structures se développe sous forme des couches inorganiques polymérique s'étendus sur le plan *ac*, et disposées de manière ondulatoire, reliées entre eux pour former un réseau tridimensionnel par des liaisons hydrogènes O---H...H.

Mots clés : Ligand, squarate, Néodyme, Ln-MOFs, DRX.