

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE CHIMIE**

N° d'ordre :.....

Série :.....

**MEMOIRE PRESENTE POUR L'OBTENTION DU DIPLOME
DE MAGISTER EN CHIMIE**

Option : CRISTALLOCHIMIE

Par

Mr. BOUDRAA ISSAM

Intitulé

*Synthèse et étude structurale par diffraction des rayons X des
phosphates mixtes des métaux à valences II, III et V*

Soutenu le 01 /07 / 2010

Devant le jury :

Président : S.E. BOUAOUD	Professeur	Université Mentouri - Constantine.
Rapporteur : M. BOUDRAA	M.C	Université Mentouri - Constantine.
Examineur : C. BOUDAREN	Professeur	Université Mentouri - Constantine.
Examineur : B. BOUDINE	M. C	Université Mentouri - Constantine.

Dédicaces :

A mes parents,

A Mes frères et Sœurs,

A toute ma famille,

A mes amis,

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein de l'unité de recherche Chimie de l'environnement et moléculaire structurale, du département de Chimie à l'université Mentouri-Constantine, sous la direction de Monsieur M. Boudraa, maître de conférences à l'université Mentouri Constantine. Qu'il me soit permis de la remercier très sincèrement et de lui exprimer toute ma reconnaissance pour son aide précieuse et compétente, ses enseignements et ses conseils avisés. C'est avec une extrême gentillesse, qu'il a toujours fait preuve d'une grande disponibilité.

Je remercie Monsieur S.E. Bouaoud, Professeur à l'université Mentouri de Constantine, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de soutenance de ce mémoire.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur C. Boudaren, Professeur à l'université Mentouri -Constantine, d'avoir accepté de faire partie de ce jury et d'examiner ce travail.

Je tiens à adresser mes plus vifs remerciements à Monsieur B. Boudine, maître de conférences à l'université Mentouri - Constantine, d'avoir accepté de juger ce travail.

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

SOMMAIRE

Introduction générale	1
Références	4
Chapitre 1 : Généralités sur les phosphates	6
Références	15
Chapitre 2 : Diffraction des rayons et synthèse hydrothermale	
I : diffraction des rayons	18
1- Généralité sur les rayons x	18
1-1. Découverte et histoire des rayons X	18
1-2. Nature des rayons X	19
1-3. Production des rayons X	21
2- Etude préliminaire par diffraction des RX sur monocristal	21
2-1. Principe de diffraction	21
2-2. Appareillage	22
2-3. Intérêt	23
3- Préparation du monocristal	23
3-1. Observation visuelle	23
3-1.a. Loupe binoculaire	23
3-1.b. Microscope à lumière polarisée	24
3-2. Choix du cristal	24
4- Enregistrement des données	24
4-1. Centrage du cristal sur le diffractomètre	25
4-2. Analyse des résultats et identification	26
4-3. Enregistrement	26
4-4. Intégration des intensités	27
4-5. Traitement des intensités	28
5- Résolution structurale	28
5-1. Détermination du groupe d'espace	28
5-2. Résolution structurale	30
5-3. Affinement	30
5-4. Correction d'absorption et d'extinction	31
5-5. Détermination de la position des atomes d'hydrogènes	31

5-6. Vérification de la résolution structurale	32
6- Les problèmes possibles dans l'affinement	32
6-1. Le désordre	32
6-1.a. Le désordre statique	33
6-1.b. Le désordre dynamique	33
6-2. Le micromaclage	33
II. Synthèse hydrothermale	35
1. Introduction	35
2. Définition	35
3. Principe de la synthèse hydrothermale	37
Références	38

Chapitre 3 : Synthèse et étude structurale du composé $\text{Cr}_2\text{Mn}_5(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4$

1. Introduction	40
2. Synthèse	40
3. Choix du cristal	40
4. Etude cristallographique	41
4-1. Etude préliminaire	41
4-2. Enregistrement des données	41
4-3. Réduction des données et correction d'absorption	41
4-4. Résolution structurale	41
5. Description de la structure	48
6. Conclusion	60
Références	61

Chapitre 4 : Synthèse et étude structurale du composé $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

1. Synthèse $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	63
2. Etude cristallographique	63
2-1. Etude préliminaire	63
2-2. Enregistrement des données	63
2-3. Résolution structurale	64
3. Description de la structure	71
4. Conclusion	78
Références	79
Conclusion générale	80

Introduction générale

Il est vraisemblable que l'alchimiste arabe « Alchid Bechil » ait identifié le phosphore dès le XII^e siècle. La découverte de cet élément est attribuée à «Hennig Brandt» en 1669 en Allemagne à partir de l'urine. Il obtint un matériau blanc qui luisait dans l'obscurité, et brûlait en produisant une lumière éclatante. Les premières allumettes utilisaient du phosphore blanc dans leur composition : la toxicité du phosphore les rendait d'ailleurs assez dangereuses : leur usage entraîna des meurtres, des suicides et des empoisonnements accidentels (une légende apocryphe raconte qu'une femme tenta d'empoisonner son mari avec du phosphore blanc, mais celui-ci s'en aperçut du fait de la lumière émise par son ragoût).

Le phosphore est un élément chimique de la famille des pnictogènes, de symbole P et de numéro atomique 15. Le phosphore se présente sous plusieurs formes de couleurs différentes : blanc-jaune, rouge, et violet-noir. Très pur, le phosphore « blanc » est transparent; plus généralement il est blanc ambré, légèrement malléable avec une faible odeur d'ail. Les formes rouge et noire peuvent se présenter en poudre ou cristallisées. Le nom dérive du mot grec fosforos qui signifie porteur de lumière. Le nom a été attribué au fait que le phosphore blanc émet de la lumière visible dans l'obscurité quand il est exposé à l'air.

Les phosphates forment une classe importante de matériaux dont de nombreuses familles présentent une grande originalité structurale [1-5]. Cette originalité résulte du comportement chimique du groupement phosphate PO_4^{3-} qui, à l'état solide, doit s'associer avec d'autres éléments A et/ou M pour former des composés stables. On distingue des éléments A de valence +2 formant des liaisons ioniques avec les groupements phosphates et des éléments M de valence plus grande formant des liaisons plutôt iono-covalentes.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés aux composés AMPO. Nous avons choisi le métal A de valence +2 et le métal M de valence plus grande. Contrairement aux structures denses observées pour les composés MPO ou APO, les oxydes AMPO présentent la particularité de générer une charpente anionique MPO comportant des tunnels ou des cavités, à l'intérieur desquels sont situés des contre-cations A. Cette entité joue alors le rôle d'agent structurant de la charpente. En effet, la forme et la taille des tunnels et cavités sont corrélées à celles du cation A inséré. En fonction de la proportion et de la nature des éléments A et M associés, ces phosphates présentent soit des charpentes purement tétraédriques soit des charpentes mixtes formées de plusieurs types de polyèdres de coordination. Dans ces structures, les tétraèdres PO_4 et d'autres polyèdres MO_4 , MO_5 , MO_6 , MO_7 partagent leurs sommets, leurs arêtes ou plus rarement leurs faces. En raison de

la richesse structurale des phosphates, les propriétés physicochimiques qui leur sont associées sont très variées.

Les propriétés des phosphates sont directement corrélées à la nature et au degré d'oxydation des cations M introduits dans la charpente, quel que soit son degré d'ouverture. Elles peuvent être magnétiques dans les phosphates d'éléments de transition [6-7] par exemple, dans l'industrie pétrochimique, principalement en raison de leur caractère acide. Certains phosphates d'éléments de transition sont également utilisés comme catalyseurs d'oxydoréduction [8-9].

L'association de tétraèdres PO_4 avec les différents polyèdres de coordination pouvant être adoptés par des métaux conduit à la formation de charpentes mixtes très variées, qui comportent le plus souvent des cavités (espace inter-feuillets, tunnels, cages) dans lesquelles des cations ou des molécules de petite taille peuvent être insérés. Différents types de propriétés physico-chimiques sont associées à de telles structures et les matériaux de cette famille trouvent des applications dans de nombreux domaines (optique non-linéaire, catalyse, échanges d'ions ou séparation par exemple).

Les recherches effectuées sur les phosphates sont actuellement orientées vers trois types de propriétés spécifiques en vue d'applications : les propriétés de conduction ionique, les propriétés catalytiques), et l'aptitude à constituer des matrices de confinement pour le stockage des déchets nucléaires. Dans ce cadre, les études réalisées portent principalement sur l'obtention et la caractérisation de nouveaux phosphates d'éléments de transition, d'éléments trivalents et d'actinides.

D'un point de vue plus fondamental, la très grande richesse structurale offerte par les phosphates à charpentes mixtes nous permet d'analyser les relations existant entre les paramètres de synthèse, les caractéristiques structurales et les propriétés physico-chimiques de ces composés.

Nous avons exploré ces systèmes chimiques en utilisant la synthèse par voie hydrothermale. L'objectif principal de ce travail est donc la synthèse de nouvelles phases de phosphates mixtes à valences +2 et +3.

Dans ce travail, nous présentons la synthèse et l'étude structurale de deux phosphates mixtes : le premier est le phosphate mixte de manganèse (II) et chrome (III) $\text{Cr}_2\text{Mn}_5(\text{PO}_4)_6$. Ce composé est original mais isotype à $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ [10]. Le deuxième composé est un phosphate mixte de plomb (II) et de vanadium (V) $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [11] appartenant à une autre famille de phosphates métalliques.

Références :

- 1- M. T. Averbuch-Pouchot, A. Durif, Topics in Phosphate Chemistry, Ed. World Scientific Publishing Co., London-Singapore (1996).
- 2- A. Durif, Crystal Chemistry of Condensed Phosphates, Ed. Plenum Press, London (1995).
- 3- T. Wilson, B.M. Lok, C.A. Messino, T.R. Cannan, E. M. Flanigen, J. Amer. Chem. Soc. 104 (1982) 1146.
- 4- R. C. Haushalter, L. A. Mundi, Chem. Mater., 4 (1992) 31-48.
- 5- B. Raveau, Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.), 96 (1986) 419-448.
- 6- Young Hoon Lee, Jack K. Clegg, Leonard F. Lindoy, G. Q. Max Lu, Yu-Chul Park, Yang Kim. Acta Cryst. (2008). E64, i67–i68.
- 7- R. Essehli, B. El Bali, M. Lachkar, M. Bolte. Acta Cryst. (2009). E65, i3.
- 8- J. M. Thomas, Angew. Chem., Intl. Ed. Engl., 33 (1994) 913.
- 9- W. Massa, Crystal Structure Determination, 2nd Edition, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (2004).
- 10- Boudjada A. & Durif A. (1979). J. Appl. Cryst. 12, 609–610.
- 11- A. Leclaire, J. Chardon, B. Raveau, Journal of Materials Chemistry (2001), 11, 1482-1485

Chapitre 1 :

Généralités

sur les phosphates

La chimie du phosphore est une science très ancienne au vu des diverses propriétés de cet élément: c'est l'un des 19 éléments strictement indispensables à la croissance et au développement de tout être vivant que celui-ci soit du domaine microbien, végétal ou animal. Aucun autre élément de la classification périodique ne semble pouvoir remplacer P dans trois processus spécifiques à la vie: la reproduction, les transferts d'énergie et les mécanismes respiratoires [1]. Aucun organisme vivant n'échappe à l'utilisation du phosphore.

Il est très répandu et se trouve partout dans la nature: dans les sols et dans les eaux de drainage, soit à l'état de sels minéraux, ou sous forme de combinaisons complexes avec la matière azotée du sol.

Le terme phosphate peut être utilisé pour décrire tous les composés qui contiennent la liaison P-O, tandis que les orthophosphates sont construits à partir d'unité tétraédrique PO_4 [2].

Les fonds marins constituent une excellente source de phosphates, on en extrait des roches riches en phosphore qu'on raffine et qu'on épure afin d'obtenir des produits qui serviront d'ingrédients de base dans maintes industries, dont les détergents, les levains, les pâtes de dentifrice, le traitement des viandes et des fromages, le lait concentré non sucré, les boissons non alcooliques, les produits pharmaceutiques, les adoucissants, les engrais etc.

Les principales sources de phosphates pour les engrais sont certaines roches contenant des fossiles d'organismes vivants qui sont composés à 80% d'apatite, le plus souvent sous forme de fluoro-apatite $[\text{Ca}_5(\text{F},\text{Cl},\text{OH})(\text{PO}_4)_3]$.

Les phosphates ont des domaines d'applications multiples. Ils interviennent dans la biologie, l'écologie, l'alimentation et le secteur industriel:

Dans la biologie:

- Ils sont fondamentaux pour le métabolisme et la photosynthèse.
- P_2O_5 constitue 28% de l'acide désoxyribonucléique (ADN).
- Les phosphates sont indispensables à la prolifération de certaines bactéries, nous pouvons ainsi contrôler la qualité de ces dernières; par exemple les salmonelles pour la volaille.
- Des tests sur les lave-vaisselles ont prouvés que les détergents phosphatés détruisent mieux la flore microbienne que ceux qui en sont dépourvus.

Dans l'écologie et l'hydraulique:

- Le processus biologique de la croissance des algues, contribue de façon très importante à la diminution de l'effet de serre.
- Les phosphates fixent le plomb en formant des sels de plomb et permettent son élimination de l'eau potable. Le plomb s'accumule dans l'organisme, d'où sa toxicité.
- Il existe actuellement des stations d'épuration d'eaux résiduaires qui récupèrent les phosphates pour les utiliser comme engrais.
- Les phosphates contribuent de façon significative à l'eutrophisation des lacs.
- Dans les eaux superficielles plus de 45% des phosphates proviennent des engrais, le reste provient des déchets humain et animal.
- Les phosphates sont une source de nourriture pour les organismes vivants, tels que les algues, qui servent à leur tour à alimenter les poissons. Ainsi nous pouvons les considérer comme un maillon de chaîne dans l'écosystème.

Dans l'alimentation:

- Les phosphates sont présents dans les produits alimentaires, ils contribuent ainsi à la croissance humaine.
- Les phosphates maintiennent les protéines des viandes, de volailles, et les fruits de mer; ils améliorent également la couleur, la texture et la saveur dans certains aliments.
- L'acide phosphorique donne aux boissons carbonatées de la saveur et de la stabilité pour le stockage.

Dans l'industrie:

Sur le plan industriel, nous retrouvons les phosphates essentiellement dans la fabrication des détergents (tensioactifs). Ils ont une fonction détersive et adoucissante (ils réagissent avec le calcium et le magnésium contenus dans l'eau).

L'actualité des études sur les phosphates peut s'analyser en examinant les publications majeures qui ont jalonné les cinquante dernières années ce qui permet d'observer la situation des thèmes récurrents et de détecter les thèmes émergents. Pour baliser cette démarche, il faut citer en premier lieu les livres de J.R. Van Wazer (1958) [3], D.E.C. Corbridge (1974) [4], M.T. Averbuch-Pouchot et A. Durif (1966) [5] et autres [6-9].

La chimie des phosphates métalliques a attiré l'attention de plusieurs chercheurs à travers le monde entier ces dernières années à leur intense application comme catalyseurs hétérogènes [10,11], sorbants et échangeurs d'ions [12,13].

Dans cette branche de phosphates métalliques, existent plusieurs systèmes différents tels que: V-P-O, Zn-P-O, Fe-P-O, Co-P-O, Mo-P-O, M-Co-P-O (avec M= Na, K, Rb, Cs et NH_4^+) et autres [14].

Les phosphates des métaux de transition ont reçu un grand intérêt ces dernières années. La grande habilité du groupement phosphate à stabiliser les différents états d'oxydation est due à la charge relativement grande du tétraèdre PO_4^{3-} qui favorise la formation des squelettes anioniques avec un degré élevé de stabilités mécanique, chimique et thermique [15].

Classification des anions phosphoriques:

Les phosphates se divisent en deux catégories principales: les phosphates non condensés ou monophosphates et les phosphates condensés. Les premiers sont caractérisés par un anion unique formé d'un simple tétraèdre PO_4 isolé, tandis que dans les seconds les anions renferment les liaisons P-O-P. Les processus de condensation qui conduisent à ce deuxième type d'anions sont très variés et donnent quatre classes principales d'anions condensés :

- 1- Les oligophosphates: caractérisés par des chaînes finies de tétraèdres PO_4 , la formule générale décrivant ces anions est $\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ (figures 1 et 2). Les groupements PO_4 sont monodentates.

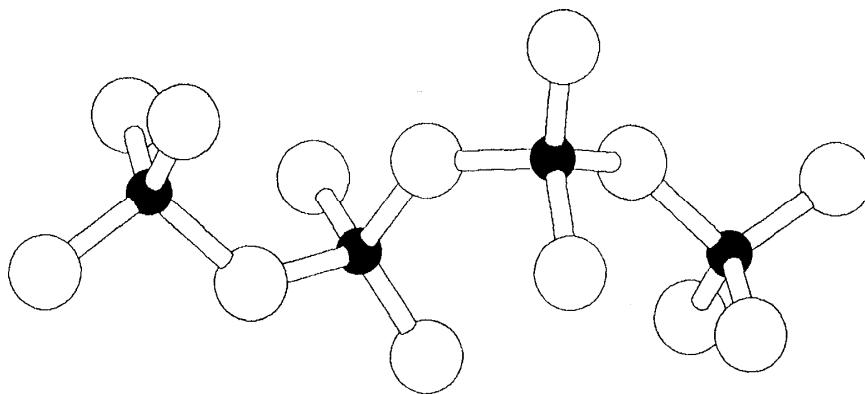


Figure 1: Représentation en perspective du groupement anionique $(P_4O_{13})^{-6}$ linéaire.

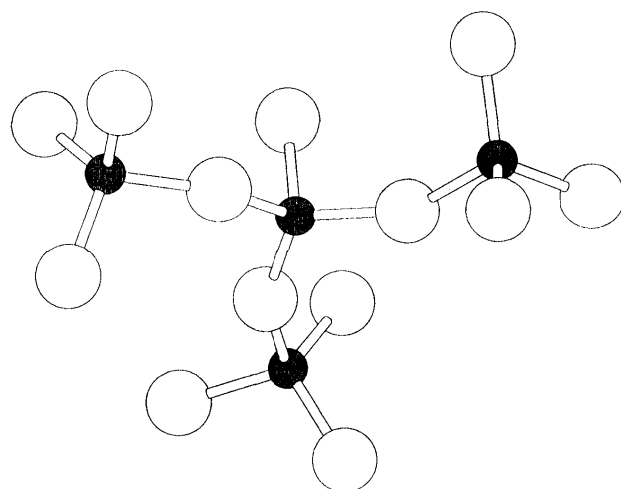


Figure 2: Représentation en perspective du groupement anionique $(P_4O_{13})^{-6}$ ramifié.

Nomenclature:

Nombre d'atomes de P	Anions	Nomenclature Ancienne	Nomenclature Actuelle
2	$[P_2O_7]^{4-}$	Pyrophosphates	Diphosphate
3	$[P_3O_{10}]^{5-}$	Tripolyphosphates	Triphosphates
4	$[P_4O_{13}]^{6-}$	Tetrapolyphosphates	Tetra phosphates IsoTetra phosphates
5	$[P_5O_{16}]^{7-}$	Pentapolyphosphates	Pentaphosphates

2- Les polyphosphates à chaînes infinies: caractérisés par un anion de même type que celui des oligophosphates mais renfermant un grand nombre (1000 à 10000).

Un autre type de condensation conduit aux anions cycliques.

3- Les cyclophosphates dont la formule générale du cycle est P_nO_{3n} actuellement connus pour $n = 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10$ et 12.

Nomenclature:

Nombre d'atomes de P	Anions	Nomenclature Ancienne	Nomenclature Actuelle
3	$[P_3O_9]^{3-}$	Trimétaphosphates	Cyclotriphosphates
4	$[P_4O_{12}]^{4-}$	Tétramétaphosphates	Cyclotétraphosphates
5	$[P_5O_{15}]^{5-}$	Pentamétaphosphates	Cyclopentaphosphates
6	$[P_6O_{18}]^{6-}$	Héxamétaphosphates	Cyclohexaphosphates
8	$[P_8O_{24}]^{8-}$	Octamétaphosphates	Cyclooctophosphates
9	$[P_9O_{27}]^{9-}$	Nonamétaphosphates	Cyclononaphosphates
10	$[P_{10}O_{30}]^{10-}$	Decamétaphosphates	Cyclodécaphosphates
12	$[P_{12}O_{36}]^{12-}$	Dodécamétaphosphates	Cyclododécaphosphates

4- Les ultraphosphates: très riches en acide phosphorique dont les anions peuvent être décrits par la formule générale: $[P_{n+2}O_{3n+5}]^{n-}$.

Nomenclature:

<i>n</i>	<i>anions</i>	<i>Sels correspondants</i>
1	$[P_3O_8]^-$	Mono-ultraphosphates
2	$[P_4O_{11}]^{2-}$	Di-ultraphosphates
3	$[P_5O_{14}]^{3-}$	Tri-ultraphosphates
4	$[P_6O_{14}]^{4-}$	Tetra-ultraphosphates
5	$[P_7O_{20}]^{5-}$	Penta-ultraphosphates
6	$[P_8O_{23}]^{6-}$	Hexa-ultraphosphates

Toute classification n'est pas parfaite. L'apparition d'anions phosphoriques substitués dans lesquels un ou plusieurs atomes d'oxygènes d'un tétraèdre PO_4^{3-} sont substitués par d'autres atomes ou groupements d'atomes conduit à observer des types d'anions qui ne sont pas décrits par la classification donnée ci-dessus (figure 3).

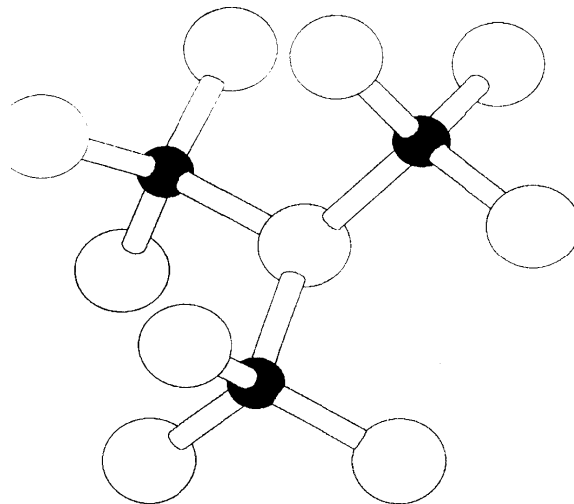


Figure 3: Le groupement $N(PO_3)_3$ observé dans $Na_3Al_3[N(PO_3)_3]$. Les cercles noirs représentent le phosphore, Le cercle entre les atomes de P est un atome de N, les autres atomes sont des O.

Les groupements phosphates peuvent être monodentates ou bidentates et forment avec les métaux des structures à trois dimensions (figure 4).

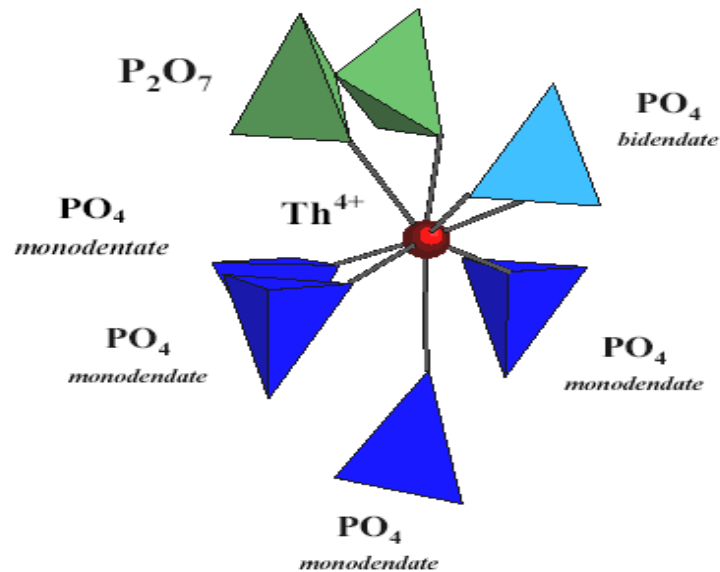


Figure 4: Polyèdres de coordination du thorium dans $\text{Th}_4(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$.

L'un des composés les plus importants du phosphate est l'acide ortho phosphorique H_3PO_4 ou $\text{PO}(\text{OH})_3$, connu depuis très longtemps. PO_4^{3-} est tribasique (triacide); à 25°C , $\text{pK}_1 = 2.1$, $\text{pK}_2 = 7.2$, $\text{pK}_3 = 12.3$. Un grand nombre de complexes de phosphate de métaux sont connus [16]. L'acide orthophosphorique et les phosphates forment des complexes avec beaucoup d'ions des éléments de transition [17]. Les ions phosphates H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} et PO_4^{3-} sont des types de ligands monodentates, chélates ou de pont [18].

En solution aqueuse, la prédominance de l'une ou l'autre des formes du phosphate dépend du pH de la solution et leur concentration est gouvernée par la relation d'équilibre: $\text{pK}_i = -\log K_i$ (figure 5).

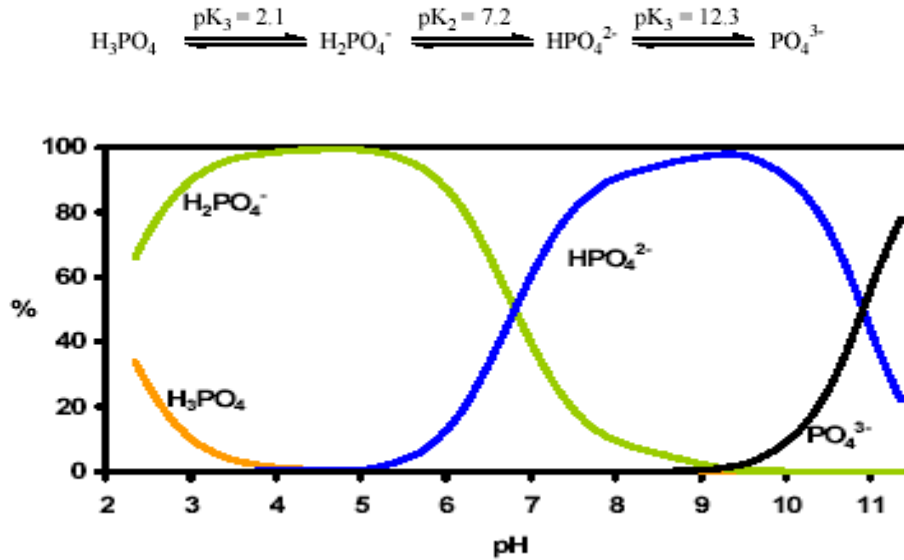


Figure 5: Distribution des ions phosphates en fonction du pH de la solution.

Les structures microporeuses des éléments de transition ont été l'objet d'un grand nombre de recherche à travers le monde entier ces dernières années au vu de leur propriétés physiques et chimiques: catalyse, échange d'ions, conduction ionique et magnétisme.

Dans ce contexte, les phosphates des éléments de transition ont été les plus étudiés. Un grand nombre d'orthophosphates a été caractérisé ces dernières deux décennies, initié par la découverte de la grande diversité dans les structures des phosphates d'aluminium [19], de béryllium [20] et de zinc [21].

En effet l'activation des solides est fréquemment induite en substituant certains cations par des éléments de transitions: on leur confère de cette manière des propriétés physiques telle que la luminescence ou chimiques telle que l'activité catalytique. C'est ainsi que l'introduction d'ions comme Ni^{2+} , Mn^{2+} ou Co^{2+} dans un réseau de phosphate métallique est utilisée pour l'élaboration de phosphates catalyseurs [22].

Références:

- 1- Fardeau J.C., Morel C. Ecole Franco-Maghrebine sur les phosphates et les composés du phosphore, Monastir (Tunisie), 9-11 mars 2002.
- 2- Cobridge D.E.C. (1971). Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr., 94,271-278.
- 3- Van Wazer J.R. (1958). "Phosphorus and its Compounds" Interscience, New York.
- 4- Corbridge D.E.C. "The structural Chemistry of Phosphorus" Elsevier, Amsterdam, (1974).
- 5- Averbuch-Pouchot M.T., Durif A. (1994). "Topics in Phosphates Chemistry" World scientific, Singapour.
- 6- Colloque International sur les Phosphates Minéraux Solides, Toulouse 16-20 mai 1967 in Bull. Soc. Chim. (France), pp.1663-1847, (1968).
- 7- European Journal of Inorganic and Solid State Chemistry, (1981).
- 8- Phosphates in solid state chemistry (edit. G. Le Flem), Eur. J.Solid State Inorg.Chem., (1991). 28, 1.
- 9- Ecole Franco-Maghrebine sur les phosphates et les composés du phosphore, Monastir (Tunisie), 9-11 mars 2002.
- 10- Centi G. (1993). Catal. Today 16, 1.
- 11- Ellison I.J., Hutchings G.J., Sananes M.T., Volta J.C. (1994). J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1093-1095.
- 12- Clearfield A. (1988). Chem. Rev. 88, 125-128.
- 13- Suib S.L. (1993). Chem. Rev. 93, 803-807.
- 14- Edurne S. L., José L.M., José L.P., Maria I.A. & Teofilo R. (2007). J. solid State Chem. 180, 1686-1697.
- 15- Haushalter R.C., Mundi L.A. (1992). Chem. Mater. 4, 31-35.
- 16- Abu-Shandi K., Janiak C. & Kersting B. (2001). Acta Crystallogr. C57, 1261-1263.
- 17- Finn R. & Zubieta J.(2000). Chem. Commun. 1321-1322.
- 18- Neeraj S., Natarajan S., Rao C.N.R., (1999). Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 38, 3480-3483.

- 19- Wilson S.T., Loc B.M., Messin C.A., Cannan T.R. & Flanigen E.M. (1982). *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 1146-1151.
- 20- Harvey G. & Meier W.M. (1989). *Stud. Surf. Sci. Catal.*, A, 49, 411-414.
- 21- Gier T.E. & Stucky G.D. (1991). *Nature (London)*, 349, 508-510.
- 22- Brittonm E.C., Bietzler A.J. & Noddings C.R. (1951). *Ind. And Ing. Chem.*, 43.2871-2874.

Chapitre 2 :

Diffraction des rayons X et synthèse hydrothermale

I- Diffraction des rayons X

1. Généralité sur les rayons X :

1.1. Découverte et histoire des rayons X :

En 1895, Wilhelm Conrad Röntgen découvrit de mystérieux rayons capables de passer au travers du corps humain [1]. Du fait de leur nature inconnue, il les appela rayons X. Les rayons X sont, en fait, des ondes électromagnétiques situées au delà du bleu dans le spectre de la lumière. Ils sont situés entre les ultraviolets et les rayons gamma, c'est à dire de longueur d'onde comprise entre quelques dixièmes d'Angströms et quelques Angströms soit typiquement de l'ordre de grandeur des liaisons inter-atomiques.

Laüe suggéra que les cristaux étaient des structures périodiques, et qu'il serait possible en utilisant les rayons X d'obtenir une figure de diffraction sur une plaque photographique.

Ceci fut vérifié expérimentalement en 1912 par deux de ses étudiants, P. Knipping et W. Friedrich, qui obtinrent le premier diagramme de diffraction d'un cristal, en utilisant les rayons X sur du sulfate de cuivre [2]. Cette expérience permit de montrer que les rayons X sont une onde électromagnétique au même titre que la lumière et révéla la nature périodique des cristaux.

L'étape majeure suivante fut l'œuvre de Sir William Henry Bragg qui dessina et construisit le spectromètre d'ionisation de Bragg, ancêtre des diffractomètres modernes au milieu des années 1890. A la suite de l'expérience de Laüe de diffraction des rayons X sur un cristal, son fils Sir William Lawrence Bragg comprit la dualité onde corpuscule des rayons X. Cette vision lui permit de déterminer en 1912 la loi de Bragg [3] qui permet de déterminer la structure moléculaire des cristaux par diffraction X.

L'association du père, développant la méthode de bombardement de monocristaux avec des rayons X par des tubes sous vide construits spécialement, et du fils, capable d'établir des relations mathématiques fondamentales entre la structure cristalline atomique et son spectre de diffraction, leur permit de résoudre les premières structures cristallines dont celles du sel NaCl, du KCl, et du diamant. Les rayons X purent alors être utilisés comme un instrument pour la caractérisation systématique de la structure des cristaux et ont ainsi fondé une nouvelle branche de grande importance de la science.

1.2. Nature des RX :

Les rayons X sont une forme de rayonnement électromagnétique, au même titre que la lumière visible, l'ultra-violet, l'infrarouge, les micro-ondes, les ondes radio ou les rayons gamma. Les ondes électromagnétiques sont classées et nommées en fonction de leur

domaine de fréquence (figure 1). Bien que de même nature, les ondes d'un domaine de fréquence à l'autre correspondent à des mécanismes d'émission différents et exigent des techniques différentes de détection.

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

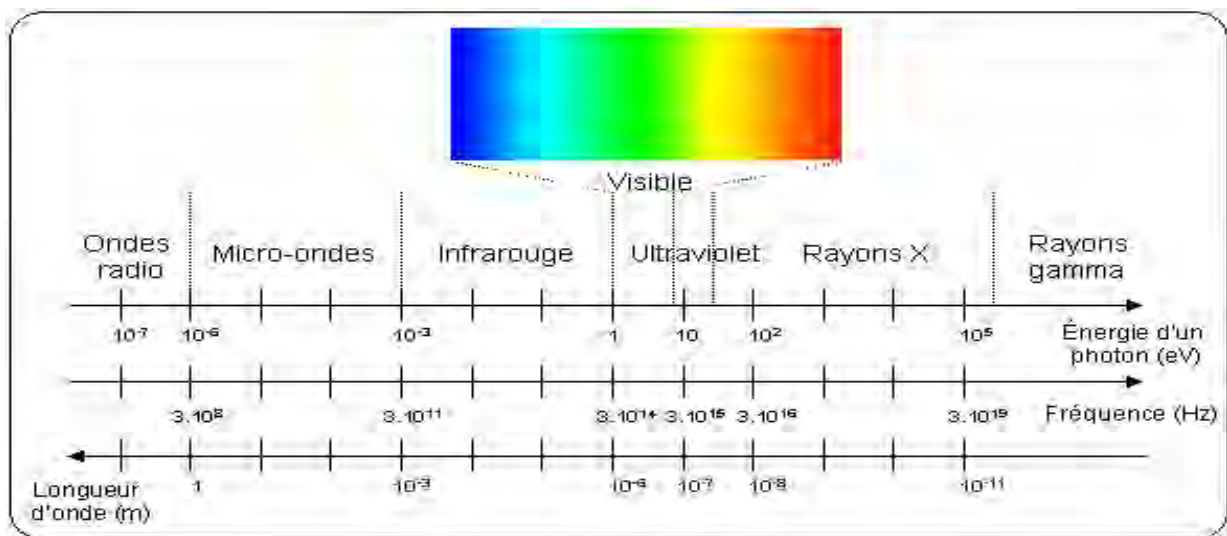


Figure 1. Spectre électromagnétique des longueurs d'ondes

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

1.3. Production des RX :

Les rayons X sont produits dans des tubes à rayons X également appelés tubes de Coolidge ou tubes à cathode chaude (figure 2). Le principe est le suivant : des électrons émis par une cathode (un filament, le plus souvent en tungstène, chauffé par le passage d'un courant électrique) sont accélérés par une différence de potentiel élevée (de 10 à 150 kV) en direction d'une cible constituée d'une anode en métal (en tungstène également). Les rayons X sont émis par la cible selon deux mécanismes :

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

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

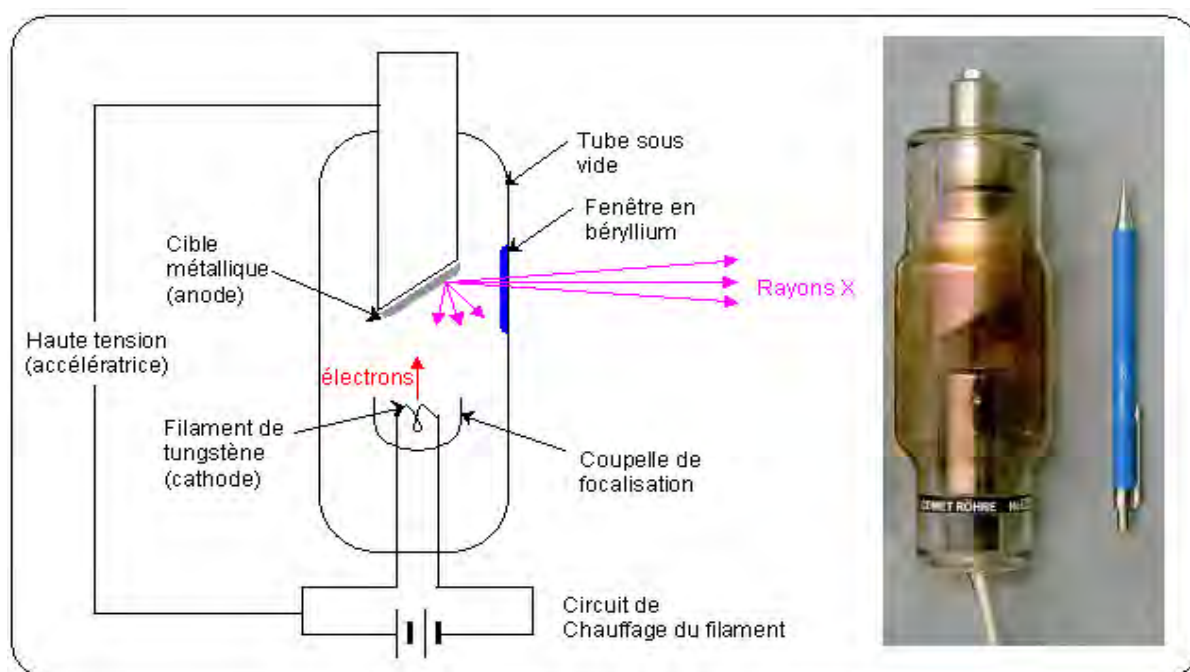


Figure 2. Tube de Coolidge

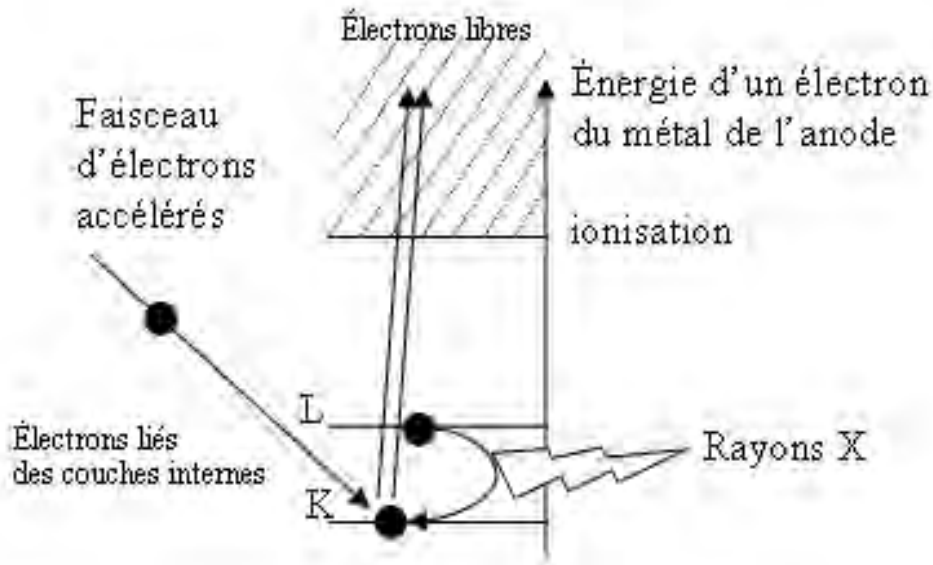


Figure 3. Transitions électroniques responsables de la production de rayons X

2. Etude préliminaire par diffraction des RX sur Monocristal:

2-1. Principe de diffraction:

L'étude préliminaire consiste à déterminer par diffraction des RX non seulement les paramètres de maille, le groupe de Laüe et le mode de réseau des cristaux étudiés, mais aussi leur qualité cristalline. Pour cela, on centre le cristal dans le faisceau des RX perpendiculairement à celui-ci et on effectue un Φ scan et un Φ - χ scan tous les 90° sur le cristal orienté aléatoirement [4].

2-2. Appareillage :

Les études par diffraction des rayons X sur monocristal ont été effectuées sur un diffractomètre automatique à quatre cercles Kappa CCD Brüker-Nonius équipé d'une caméra CCD (figure 4). Le rayonnement $K\alpha$ du molybdène est rendu monochromatique à l'aide d'une lame de graphite.



Figure 4: _ Diffractomètre automatique à quatre cercles Kappa CCD de Brüker-Nonius.

L'utilisation d'un détecteur bidimensionnel permet de diminuer le temps de collecte des informations. Il est composé de cellules (cristaux de Gd_2O_2S) qui transforment l'onde électromagnétique diffractée en rayonnement visible. Chaque cellule est reliée par l'intermédiaire d'une fibre optique à un circuit intégré, représentant un pixel. Il transforme la lumière reçue en signaux numériques. Chaque réflexion enregistrée est donc décomposée en pixels, auxquels est associée une intensité. Une image est composée de 620×576 pixels de $0,11 \times 0,11$ mm, soit une surface de $6,8 \times 6,3$ cm pour le détecteur.

2-3. Intérêt :

Une étude par diffraction des rayons X sur monocristal est envisageable si les cristaux sont d'une taille suffisante, en général au minimum environ $25 \mu m$ de côté, parfois jusqu'à $10 \mu m$ s'il s'agit de l'épaisseur d'une aiguille ou d'un feuillet. Si les paramètres cristallins sont inconnus après comparaison avec les structures existantes, cette technique est la voie royale pour accéder à la structure du cristal. A ce stade, les informations recueillies aux étapes précédentes sont précieuses pour déterminer le plus exactement possible la composition qualitative et quantitative de l'échantillon.

3. Préparation du monocristal :

Il faut commencer par choisir un monocristal, sans macles ni inclusions apparentes, c'est à dire un cristal sans angles rentrants et d'un aspect homogène. Si on pense avoir deux cristaux accolés, on peut tenter de les séparer à l'aide d'une aiguille. On note la taille et la morphologie du cristal, puis on le colle sur une tige de verre.

3-1. Observation visuelle :

Elle se fait à l'aide de deux appareils :

3-1-a. Loupe binoculaire :

Une fois la synthèse effectuée, chaque manipulation a été systématiquement observée grâce à une loupe binoculaire grossissant jusqu'à 40 fois. Cette étude permet de déceler la présence éventuelle de cristaux dans la préparation et de déterminer leur aspect : couleur, opacité, morphologie et taille approximative. Les informations recueillies lors de cette première observation visuelle sont d'une importance primordiale, tout d'abord pour comparer aisément deux manipulations éloignées dans le temps. Plus fondamentalement, elles permettent de se faire une idée rapide de la qualité d'une préparation, ce qui conditionne la suite de l'étude.

3-1-b. Microscope à lumière polarisé :

Ce microscope est muni de deux filtres pouvant polariser la lumière, c'est-à-dire pouvant sélectionner un seul plan de l'onde lumineuse. Le premier de ces filtres, appelé polariseur, est placé entre la source lumineuse et l'échantillon. Le deuxième filtre, appelé analyseur, est placé entre l'échantillon et l'oculaire, mais il est orienté perpendiculairement au premier filtre (figure 5).

Le système ainsi formé empêche le passage de la lumière en l'absence d'échantillon ou si l'échantillon est amorphe ou isotrope. Par exemple, il est isotrope quelle que soit l'orientation du cristal observé si son système est cubique, ou si le cristal est orienté perpendiculairement à l'axe z dans les systèmes hexagonaux ou quadratiques. En présence d'un échantillon cristallisé, le cristal va prendre une teinte de biréfringence caractéristique quand la lumière est déviée par les plans atomiques perpendiculaires à la lumière polarisée.

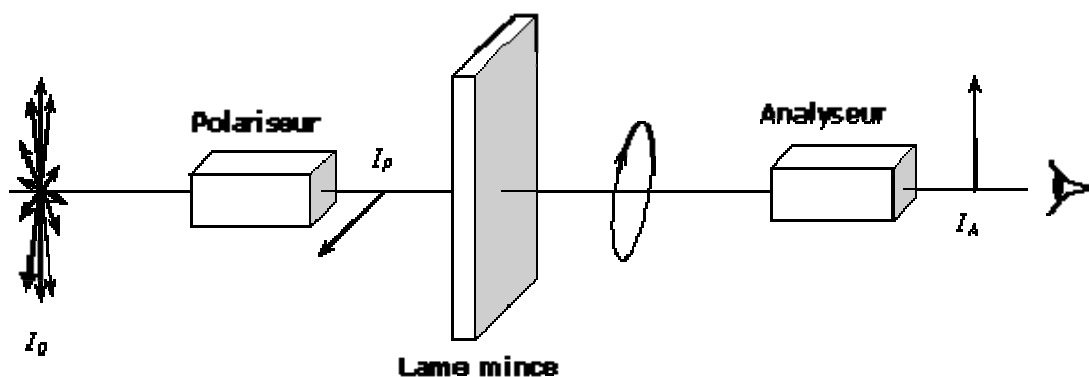


Figure 5: Principe du microscope à lumière polarisée.

3-2. Choix du cristal :

Parmi les monocristaux de même taille présentant un intérêt, il reste à enregistrer celui qui présente les réflexions les plus ponctuelles et les plus intenses. En général, il est donc recommandé de faire en sorte que le cristal choisi soit le plus gros possible, mais pas trop pour éviter les phénomènes d'absorption et pour qu'il soit entièrement baigné par le faisceau de RX.

4. Enregistrement des données :

4-1. Centrage du cristal sur le diffractomètre :

Il est important de bien centrer le cristal, plus exactement de faire coïncider son barycentre avec le point de rencontre des axes de rotation du goniomètre. Autrement, les pics de diffraction dont la forme reflète l'image du cristal, seront légèrement décentrés (figure 6). Il s'ensuivra des erreurs plus grandes sur les paramètres de maille et, à la limite, des mesures d'intensité de qualité médiocre car toute l'intensité diffractée peut ne plus être mesurée intégralement si la tache de diffraction déborde la fenêtre du compteur. Un défaut de centrage se note aisément en comparant les intensités de diffraction des plans hkl équivalents, c'est-à-dire conduisant à la même intensité par principe. Les tables internationales (International Tables of Crystallography) donnent ces plans équivalents pour chaque groupe d'espace.

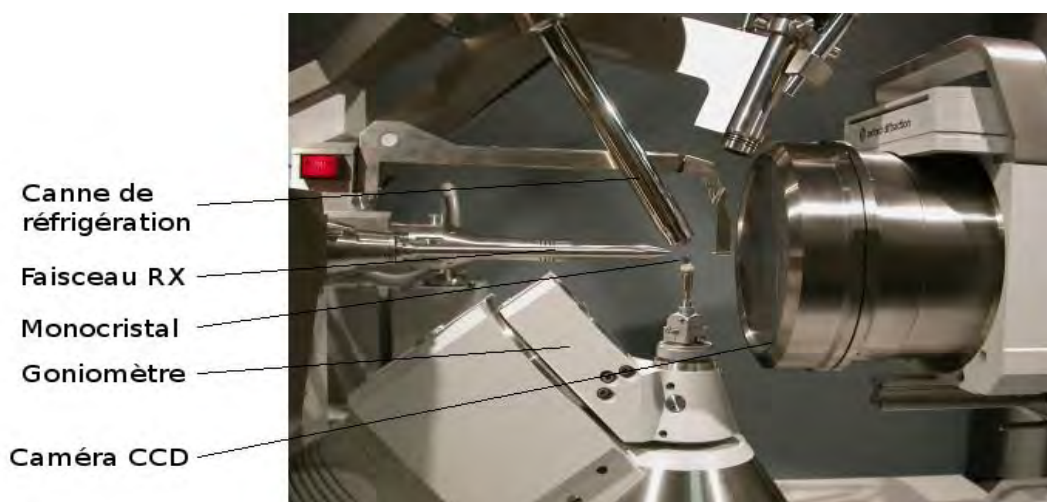


Figure 6: Vue d'ensemble du dispositif

4-2. Analyse des résultats et identification :

Un premier examen des 8 à 10 images établies lors de l'étude préliminaire renseigne sur la qualité effective du cristal. Des taches en forme de croissants ou la présence d'anneaux indiquent un objet mal cristallisé ou d'une grande mosaïcité (surtout visible sur les $\Phi\chi$ -scans). Des taches supplémentaires peuvent indiquer la présence d'une inclusion ou de plusieurs objets accolés. Les positions des taches de diffraction sont déterminées à partir de ces images et une maille est proposée à l'aide du logiciel DIRAX [5] de Bruker Nonius, qui essaie d'indexer le plus de réflexions possibles. On a également accès au groupe de Laüe et au mode de réseau. Ce logiciel est particulièrement adapté à la mise en évidence de plusieurs réseaux, donc en particulier aux cristaux maclés ou modulés. Ces informations permettent de comparer la maille réduite du cristal aux mailles déjà répertoriées dans la base de données ICSD ou déterminées à partir d'une étude bibliographique (notamment pour la plupart des phosphates avec des agents structurants organiques qui n'y sont pas référencés). Bien entendu, elles sont comparées également aux autres mailles issues des études préliminaires antérieures de cristaux de structures encore inconnues ou déjà résolues. On peut ainsi savoir de manière fiable si la structure est déjà connue, s'il s'agit d'une structure isotype ou bien d'une structure inconnue.

4-3. Enregistrement :

Le diffractomètre KappaCCD présenté ci-dessus (figure 4) a été utilisé pour l'enregistrement des données des cristaux étudiés lors de cette thèse. L'utilisation du molybdène comme anticathode, élément de masse atomique plus élevée que le cuivre, produit un rayonnement plus dur : $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$. Le rayon de la sphère de diffraction associé $r_{SE} = 1/\lambda$ est donc plus grand, ce qui signifie que le nombre de réflexions accessibles est plus élevé et permet donc de réduire d'autant le domaine angulaire à explorer (θ), avec la même résolution. L'objectif est d'aller le plus loin possible en θ pour avoir accès aux informations structurales les plus fines possibles. En effet, plus le nombre de réflexions collectées (les réflexions faibles en l'occurrence) est important, meilleure est la statistique donc l'erreur sur la mesure et plus on pourra affiner de paramètres indépendants lors de la résolution structurale.

De manière générale, le cristal est distant de 34 mm du détecteur. Les réflexions ont été mesurées jusqu'à un angle maximal $\theta \cong 45^\circ$ en fonction de la qualité du cristal et de l'intensité des réflexions. L'ordinateur calcule une stratégie basée sur des scans en φ et en ω . Pour former une image. Le diffractomètre amène le cristal en position de diffraction puis effectue une rotation de $0,2^\circ$ à 2° autour de φ . Chaque image est mesurée le plus longtemps possible pour atteindre une précision optimale de la mesure des intensités mais sans dépasser la saturation du détecteur. Notons qu'il y a fréquemment une différence marquée entre quelques réflexions très intenses (à bas θ), la plupart des réflexions et les réflexions faibles (à haut θ). Pour avoir une bonne mesure de l'intensité de ces taches faibles, on dépasse en général le temps de saturation calculé pour les taches les plus intenses. On effectue alors des scans supplémentaires avec un temps de pose plus court pour avoir également une bonne mesure des taches intenses à bas θ .

4-4. Intégration des intensités :

L'intensité d'une réflexion est calculée à l'aide du programme EVAL-14 [6] qui décompose chacune des images en boîtes contenant une réflexion chacune. A partir d'un masque, notamment défini par le faciès et la taille du cristal, le logiciel sépare pour chaque boîte les N_P pixels d'intensité P attribués au pic de diffraction (typiquement 200) des N_B pixels d'intensités B attribués au bruit de fond (typiquement 1500), et fait une moyenne $\langle B \rangle$ du bruit de fond.

L'intensité nette et l'erreur associée sont calculées suivant les formules :

$$I_{\text{net}} = \sum_{N_P} (P - \langle B \rangle) \quad \text{et} \quad \sigma(I_{\text{net}}) = \sqrt{\sum_{N_P} P + \left(\frac{N_P}{N_B}\right)^2 \sum_{N_B} B}$$

4-5. Traitement des intensités :

Les données sont réduites et corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation par le programme EVAL-14. On détermine une maille plus précise en affinant la maille trouvée lors de l'étude préliminaire avec toutes les réflexions mesurées pendant l'enregistrement à l'aide du programme POSTREF. En général, on recommence l'intégration avec ces nouveaux paramètres. Le logiciel NANNY produit en fichier listant, pour chaque réflexion hkl, son intensité et l'erreur associée et affiche les statistiques du jeu de données.

Il donne en particulier des valeurs (R_{sym} et R_{mes}) qui permettent de s'assurer que les réflexions équivalentes ont bien des intensités comparables et de confirmer le choix du groupe de Laue. R_{mes} , toujours supérieur à R_{sym} , est plus fiable car il prend en compte le nombre de fois où chaque réflexion a été mesurée (redondance). Idéalement, ces valeurs doivent être autour de 5%, ou en tout cas inférieures à 10%, voire 15% au maximum.

Nous avons fréquemment utilisé le programme SADABS. Il produit un fichier de données corrigées, à partir du fichier produit précédemment. Il permet de s'affranchir des erreurs systématiques de l'enregistrement, d'effectuer une correction empirique de l'absorption du cristal et de visualiser certaines statistiques de l'enregistrement utiles lors de la résolution. Une valeur de R_{sym} plus petite est ainsi généralement obtenue.

Des clichés de précession sont également reconstitués à partir des images enregistrées. Un des autres grands avantages des détecteurs bidimensionnels est en effet de prendre en compte des réflexions qui n'appartiennent pas au réseau de la maille déterminée lors de l'étude préliminaire. Même si l'intégration ne se fait qu'aux endroits définis par cette maille, des phénomènes de substructures, macles, traînées diffuses, réflexions satellites sont visibles. Les clichés de précession doivent donc être examinés avec attention, et une nouvelle intégration des données effectuée si besoin avec une ou plusieurs nouvelles mailles pour rendre compte et expliquer la structure réelle du cristal étudié.

5- Résolution structurale :

5-1. Détermination du groupe d'espace :

Un point critique de la résolution structurale est la détermination du groupe d'espace. Elle se fait d'ailleurs parallèlement à celle du groupe ponctuel, pour les groupes de symétrie plus haute que la symétrie orthorhombique. Pour cela, on étudie les clichés de précession reconstitués et on détermine les conditions d'extinctions systématiques. On peut aussi s'attacher à l'examen de la fonction de Patterson (décrite dans le paragraphe suivant). En effet, les pics de Patterson se concentrent dans l'espace réciproque autour d'axes et de plans caractéristiques du groupe d'espace. Si plusieurs groupes sont encore possibles à l'issue de cet examen, il faut essayer de résoudre la structure dans les différents systèmes.

5-2. Résolution structurale :

Le traitement des intensités enregistrées permet, à travers diverses opérations détaillées ci-dessous, d'accéder à la répartition de la densité électronique (x, y, z) dans la maille, c'est-à-dire aux positions atomiques (x_j, y_j, z_j) .

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} \cdot e^{-2i\pi (hx_j + ky_j + lz_j)}$$

Ou : V : le volume de la maille

L'intensité de diffraction I_{hkl} d'une réflexion d'indice hkl peut s'exprimer selon :

$$I_{\text{exp}} = F_{hkl} \times F_{hkl}^* = |F_{hkl}|^2 \text{ si la structure est centrosymétrique.}$$

F_{hkl} (facteur de structure) : un nombre complexe qui correspond à l'amplitude de l'onde diffractée à un nœud hkl du réseau réciproque.

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| \times e^{i\alpha}$$

Les mesures de I_{hkl} données par le diffractomètre, permettent donc de connaître le module du facteur de structure $|F_{hkl}|$, mais le terme de phase $e^{i\alpha}$, reste inconnu, car il

dépend des coordonnées des positions atomiques (x_j, y_j, z_j) . Afin de résoudre les structures des cristaux étudiés, nous avons utilisé la méthode de l'atome lourd. Dans un premier temps, on détermine les coordonnées des atomes les plus lourds de la maille à l'aide de la fonction de Patterson :

$$P(u, v, w) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}|^2 \times e^{-2i\pi(hu+kv+lw)}$$

Cette fonction passe par un maximum chaque fois que (u, v, w) correspond à un vecteur interatomique : pour N atomes, il y aura donc $N(N-1)$ maxima. À partir du groupe d'espace et des tables internationales de cristallographie, on détermine les pics de Harker.

Ils correspondent aux vecteurs entre deux atomes en positions équivalentes, c'est à dire reliés par un élément de symétrie du groupe d'espace. La hauteur d'un pic est proportionnelle au nombre d'électrons de la paire d'atomes. On accède aux positions des atomes lourds (x_j, y_j, z_j) en déconvoluant les premiers pics de la fonction de Patterson. Ces coordonnées (x_j, y_j, z_j) sont alors utilisées pour calculer les valeurs des facteurs de structure

$$F_{hkl} = \sum_j f_j \times e^{2i\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad \text{avec } f_j = (f_{0,j} + \Delta f'_j + i\Delta f''_j) \times \exp\left[-B_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right]$$

où $f_{0,j}$ est le facteur de diffusion de l'atome j . $\Delta f'_j$ et $\Delta f''_j$ sont des termes correctifs correspondant à la diffusion anormale et B_j est le paramètre de déplacement atomique (ADP en anglais) en \AA^2 . Il peut être isotrope (ADP du 1^{er} ordre) si l'agitation de l'atome est sphérique (typiquement pour les atomes d'hydrogène), anisotrope (ADP 2^{ème} ordre) si l'agitation est elliptique. On peut rendre compte de formes de la densité électronique plus complexe en y ajoutant des composantes anharmoniques (ADP du 3^{ème} ordre ou supérieur). En général, on exprime les ADP sous la forme d'une agitation isotrope équivalente.

La valeur de $f_{0,j}$ dépend de la nature de l'atome considéré et du $\sin \theta / \lambda$ associé à la réflexion d'indice hkl . Plus l'atome est lourd, plus son $f_{0,j}$ est grand. L'atome lourd va donc « imposer sa phase », ce qui permet d'amorcer le calcul de la densité électronique. Les

positions des autres atomes de la maille sont ensuite déterminées à l'aide du calcul de séries de Fourier observées et différences successives.

5-3. Affinement :

L'étape précédente permet de placer approximativement les atomes dans la maille, mais Il faut affiner leurs positions. On cherche à minimiser la quantité P suivante par moindres carrés sur tous les facteurs de structures observés F_o et calculés F_c .

$$P = \sum_{hkl} w (|F_c| - |F_o|)^2$$

$$w = \frac{1}{\sigma(F_o)^2 + 1 \cdot 10^{-4} F_o^2}$$

est le schéma de pondération. Il tient compte de l'importance de l'erreur σ associée à chaque F_o . plus l'erreur et grande moins sa part est importante dans le calcul du facteur d'accord. les facteurs d'accord :

$$R = \frac{\sum_{hkl} ||F_o| - |F_c||}{\sum_{hkl} |F_o|} \quad \text{et} \quad R_w = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w (|F_o| - |F_c|)^2}{\sum_{hkl} w F_o^2}}$$

doivent donc être les plus petits possibles.

5-4. Corrections d'absorption et d'extinction secondaire :

A la fin de l'affinement, les corrections de l'absorption et de l'extinction secondaire sont également effectuées si nécessaire. La correction d'absorption est rendue nécessaire car l'intensité de chaque réflexion est atténuée suivant l'équation $I = I_0 \cdot e^{-\mu l}$ ou l représente le chemin en mm parcouru par les RX a travers le cristal et μ le coefficient d'absorption en mm^{-1} qui dépend de la composition atomique du cristal. Plus μ est élevé, plus le cristal va absorber le rayonnement incident. Si on considère x comme la taille moyenne du cristal en mm, une correction d'absorption a partir du facies (i.e. en calculant exactement le chemin parcouru par les RX dans le cristal pour chaque réflexion) est nécessaire si $\mu \cdot x > 3$ et acceptable si $1 < \mu \cdot x < 3$. Une correction empirique (par le logiciel SADABS par exemple) est suffisante si $\mu \cdot x < 1$. Aucune correction n'est requise si $\mu \cdot x < 0,1$.

5-5. Détermination de la position des atomes d'hydrogène :

Il est aussi possible de localiser les atomes d'hydrogène parmi les premiers résidus d'une carte Fourier différence en fin d'affinement, et ainsi de vérifier et préciser les calculs de valence. Cette recherche directe est facilitée en calculant la Fourier différence avec les réflexions à bas θ (généralement pour $\sin \theta / \lambda < 0,5$) qui contiennent l'information des atomes d'hydrogène. Cette détection est d'autant plus précise que la liaison hydrogène est forte, donc les atomes d'hydrogène bien localisés (typiquement pour $U_{iso} < 0,04 \text{ \AA}^2$). Il faut cependant confirmer la position trouvée pour l'hydrogène en observant son environnement. On observe généralement des distances O-H autour de 0,82 Å. En fait, le paramètre déterminant est la distance H-O...H qui varie entre 2,4 et 3,2 Å, la liaison étant d'autant plus forte que cette distance est courte. L'angle H-O...H varie entre 180° pour les liaisons hydrogène les plus fortes (liaisons symétriques ou l'hydrogène se situe à égale distance des deux atomes, soit 1,2 Å) et 120° pour les liaisons les plus faibles. Dans ce cas, la déviation par rapport à 180° reflète la déviation imposée par le doublet de l'atome d'oxygène accepteur. On peut affiner les paramètres des atomes d'hydrogène, mais il faut garder à l'esprit ces considérations géométriques. La valeur du paramètre de déplacement atomique isotrope peut également être affinée soit librement, soit en contraignant tout ou une partie des atomes d'hydrogène à adopter une valeur identique ou encore en le fixant à une valeur correspondant à environ 1,3 fois le paramètre de déplacement atomique isotrope équivalent de l'atome d'oxygène auquel il est lié.

5-6. Vérification de la résolution structurale :

On considère que la résolution structurale est achevée si R et R_w , calculés avec les valeurs de F pour lesquels $I \geq 3 \sigma(I)$, sont inférieurs à 5%. Il faut aussi s'assurer que l'affinement converge (erreurs sur les paramètres inférieures à 1%) et qu'il n'y a pas de corrélation excessive entre les paramètres. Pour cela, il faut au minimum 10 réflexions indépendantes par paramètres affines. Il faut également que les résidus électroniques soient situés autour des atomes de l'élément le plus lourd de la structure et soient d'une intensité inférieure à 10% de la masse atomique de cet élément. Dans le cas où ces résidus sont encore élevés à la fin de l'affinement, nous avons parfois introduit des paramètres de déplacement atomique anharmonique (3ème ordre) afin de prendre en compte une forme de nuage électronique plus complexe que l'ellipsoïde anisotrope (ADP du 2ème ordre). Il convient ensuite de vérifier la cohérence chimique de la structure proposée, notamment en terme d'électroneutralité (en s'appuyant sur les calculs de valence) et de distances interatomiques. Enfin, un soin particulier doit être accordé à l'observation des paramètres de

déplacement atomique. En effet, une valeur d'agitation isotrope équivalente négative (ou avec des valeurs d'agitation anisotrope physiquement impossibles) ou au contraire trop élevée, peuvent indiquer des erreurs dans le modèle structural ou un cristal de qualité insuffisante : mauvaise attribution d'atome, mauvaise maille, mauvais groupe d'espace, déplacement d'origine, phénomène de désordre

6. Les problèmes possible dans l'affinement :

6-1. Désordre :

Un phénomène relativement courant qui perturbe les résolutions de structure est le désordre. Il peut être soit statique, soit dynamique.

6-1.a. Désordre statique :

Il correspond au fait qu'un atome peut se trouver distribué sur deux positions cristallographiques différentes soit le plus souvent avec des probabilités identiques, soit parfois avec des probabilités différentes, par exemple chacune des deux positions est occupée avec une probabilité de 50 %. Dans ce cas, le facteur atomique de diffusion sera modulé par un facteur qui représente la probabilité d'occupation du site considéré :

$$\alpha_i f \exp [2\pi j (hx_i + ky_i + lz_i)]$$

Avec :

- x_i ; y_i et z_i coordonnées du site
- α_i : facteur d'occupation du site par l'atome i .

Il est aussi possible que deux sites soient occupés de façon statistique par deux atomes A et B ; en l'absence de désordre, le premier site pourrait être occupé par A et le second par B. Du fait du désordre, le premier site est occupé par A avec une probabilité de α et par B avec une probabilité de β . La partie du facteur de structure relative à ces atomes s'écrit alors dans le cas général pour le premier site de coordonnées x_1, y_1, z_1 :

$$(\alpha f_A + \beta f_B) \exp [2\pi j (hx_1 + ky_1 + lz_1)] \quad (\alpha + \beta = 1,00)$$

et pour le second site de coordonnées x_2, y_2, z_2 :

$$[(1 - \alpha) f_A + (1 - \beta) f_B] \exp[2\pi i (hx_2 + ky_2 + lz_2)]$$

En général, cela se produit lorsque les deux atomes (ou parfois) groupes d'atomes) occupent des volumes équivalents de l'espace. Exemple: $[\text{TiCl}_4(\text{HCN})_2]$ a une structure octaédrique. Cependant, la structure révèle que quatre des sites environnant le titane sont occupés chacun par 50 % de chlore et 50 % d'acide cyanhydrique.

6-1.b. Désordre dynamique :

Il correspond à une molécule ou une fraction de molécule qui peut adopter deux dispositions différentes passant de l'une à l'autre en fonction du temps. On peut traiter le problème comme dans le cas précédent, la partie du facteur de structure relative à cet atome i (ou ces atomes) s'écrit :

$$0,5 f_i \exp[2\pi i (hx_1 + ky_1 + lz_1)] + 0,5 f_i \exp[2\pi i (hx_2 + ky_2 + lz_2)]$$

en considérant que l'atome oscille entre deux positions d'équilibre 1 et 2 également probables. Le résultat cristallographique est identique au cas précédent car le temps d'observation est très supérieur à la période de vibration.

Si l'on s'intéresse vraiment à la géométrie de cette partie désordonnée de la molécule, le mieux à faire est de se retourner vers la chimie et d'introduire dans la molécule un groupe qui casse la symétrie du système autorisant le désordre, sans toutefois nuire aux caractéristiques essentielles du problème chimique que l'on cherche à résoudre.

6-2. Micromaclage :

Une macle est un assemblage géométrique très particulier de deux cristaux par intermédiaire d'un élément géométrique commun. Une macle est un assemblage géométrique très particulier de deux cristaux par l'intermédiaire d'un élément géométrique commun. Au lieu d'avoir deux cristaux en présence, ce qui est le cas généralement observé pour les échantillons minéralogiques, il est tout à fait possible que la macle se répète un très grand nombre de fois conduisant ainsi à une superposition de microcristaux constituant ce que l'on appelle un micromaclage. Dans ce cas, au lieu d'affecter les facteurs de structure d'un coefficient d'occupation, ce seront les intensités qu'il faudra moduler. En effet, chaque partie diffracte comme un véritable cristal unique. Dès lors, on écrira : $I_{\text{total}} = \alpha I_1 + (1 - \alpha) I_2$ et l'on cherchera à affiner le coefficient α de pondération. I_1 correspond à l'intensité

diffraquée par les microcristaux d'orientation 1 et I_2 est l'intensité diffractée par les microcristaux d'orientation 2. Par opposition au désordre statique ou dynamique, où les différentes situations ont, en général, autant de chance d'être observées, le micromaqlage ne conduit pas à $\alpha = 0,5$ car les deux parties n'ont aucune raison d'avoir des volumes identiques.

II. La synthèse hydrothermale :

1. Introduction :

La synthèse hydrothermale à température modérée et sous pression autogène est utilisée depuis longtemps, pour la précipitation ou la cristallisation de poudres alors que son emploi pour le dépôt de films n'est apparu que depuis une dizaine d'années. Les températures couramment utilisées sont dans la gamme 100-374°C (température critique de l'eau). Au cours de ce domaine de température, la pression varie en fonction exponentielle allant d'environ quelques bar jusqu'à 250 bar (figure 1). Il s'établit à l'intérieur de l'autoclave un équilibre liquide-vapeur fournissant une pression autogène donnée avec une assez bonne approximation par la relation : $P=P_0.(T_0/T)^4$. Dans ces conditions, l'eau présente un pouvoir dissolvant plus grand qu'à pression atmosphérique. Les précurseurs métalliques se dissolvent partiellement dans le milieu aqueux et la précipitation ou la cristallisation d'une combinaison mixte déplace les équilibres de dissolution jusqu'à transformation complète.

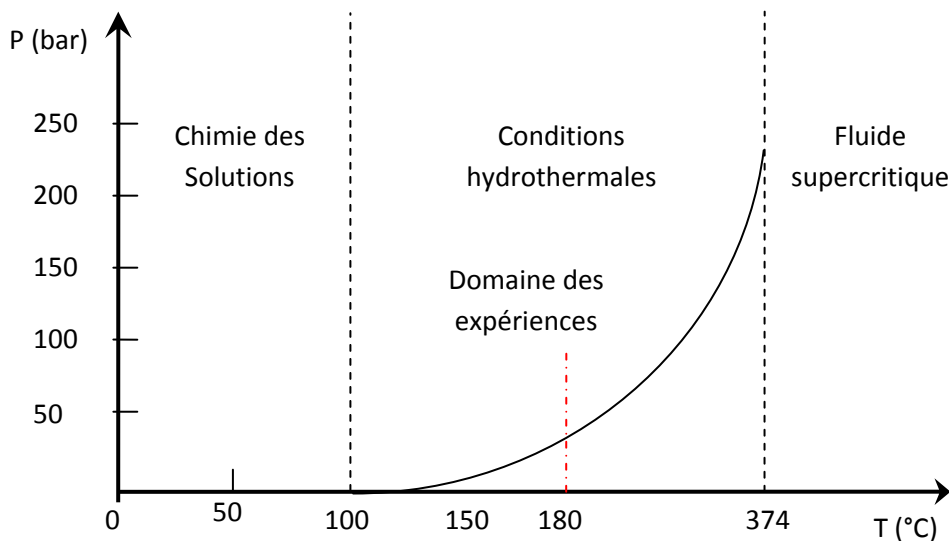


Figure 1: Conditions de température et pression de la synthèse hydrothermale

2. Définition :

La synthèse hydrothermale peut se définir comme une méthode d'élaboration de fines particules de matériaux dans un système fermé en présence d'un précurseur et d'un solvant soumis à des modifications de pression et de température. Ce type de synthèse se fait dans une autoclave à téflon (figure 2,3). L'autoclave se compose principalement de d'un corps en acier inoxydable et d'une chemise en téflon supportant les conditions hydrothermales.

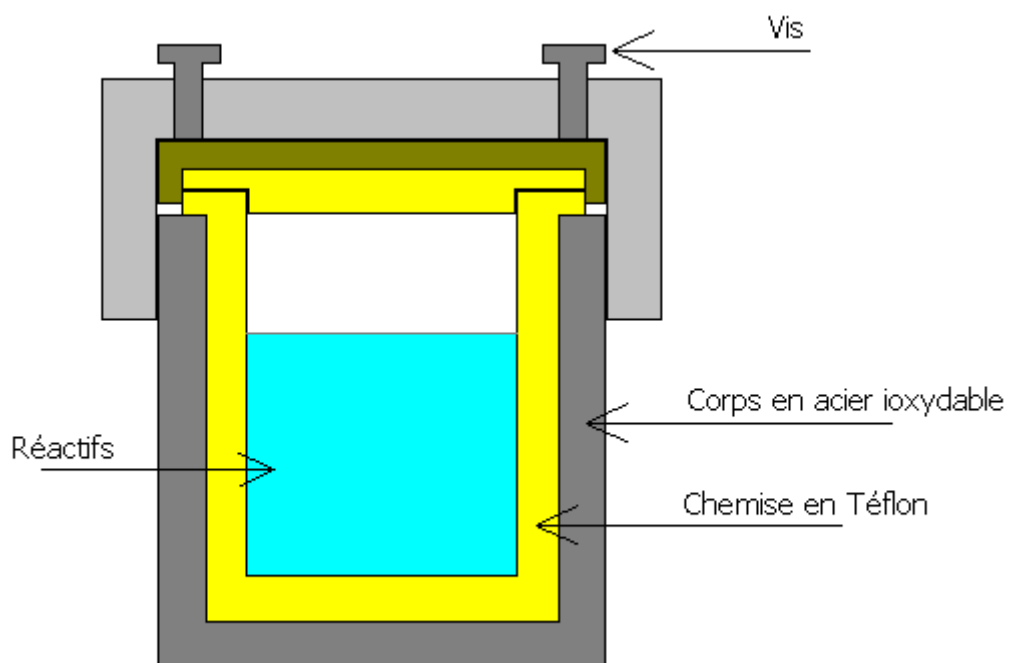


Figure 2: Schéma d'une autoclave



Figure 3 : Autoclave locale de 23 ml.

3. Principe de la synthèse hydrothermale :

Paramètres intervenant lors de la synthèse :

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

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

La synthèse par voie hydrothermale est la méthode la plus utilisée pour la préparation des phosphates métalliques et organométalliques.

Les phosphates que nous avons synthétisés ont été obtenus à une température de maintien de 180°C (sous pression d'environ 45 bars) pendant 3-4 jours suivie d'un refroidissement lent de 1°C/minute. Nous avons utilisé des autoclaves 23 ml (figure 3).

Les composés étudiés ont été synthétisés au laboratoire de chimie moléculaire, de contrôle de l'environnement et des mesures physicochimiques LACMOM de l'université de Constantine.

Références:

- 1- Werner P.E. *Chemica Scripta*, (1986) 26A; 57-64
- 2- Young R.A. and Wiles D.B. J., *Appl. Cryst.*, (1982) 15; 430-438
- 3- P. Caullet, J. L. Paillaud, A. Simon-Masseron, M. Soulard, J. Patarin, *C. R. Chimie*, 8 (2005) 245-266
- 4- Hill R.J. and Fisher R.X. J., *Appl. Cryst.*, (1990) 23; 462-468
- 5- B. Raveau, *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*, (1986) 96, 419-448
- 6- P. Krempl, G. Schleinzer, W. Wallnofer, *Sensors and Actuors* (1997) A61, 361-363

Chapitre 3 :
Synthèse et étude structurale
du composé
 $\text{Cr}_2\text{Mn}_5(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4$

1. Introduction :

Les phosphates mixtes de type AMPO_4 ont été l'objet de nombreux travaux de recherche durant ces dernières décennies [1-3]. L'intérêt des phosphates mixtes vient principalement de la grande charge négative du groupement PO_4^{3-} qui leur donne une grande capacité de stabiliser les différents états d'oxydation aussi que sa haute symétrie qui favorise la formation des charpentes anioniques avec un degré de stabilité mécanique, chimique et thermique important [4-5].

Dans ce chapitre nous présentons la synthèse et l'étude structurale du phosphate mixte de manganèse (II) et chrome (III) $\text{Cr}_2\text{Mn}_5(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4$. Ce composé est original mais isotype à $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$.

2. Synthèse :

Le composé $\text{Cr}_2\text{Mn}_5(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4$ a été synthétisé par voie hydrothermale à partir de l'hydroxyde de chrome $\text{Cr}(\text{OH})_3$ et de l'hydroxyde de manganèse $\text{Mn}(\text{OH})_2$ en milieu acide phosphorique. Après une bonne homogénéisation, le mélange réactionnel est transféré dans un contenant en téflon de 23 ml de volume qui est lui-même introduit dans une autoclave en acier inoxydable. Cette autoclave est chauffée dans une étuve à 180°C pendant 3 jours puis refroidie lentement ($1^\circ/\text{min}$) jusqu'à température ambiante. Ils se forment alors des cristaux rose foncée. Après un pic up, nettoyage avec de l'eau bi-distillée et d'éthanol, les cristaux sont prêts à être analysés.

L'hydroxyde de chrome $\text{Cr}(\text{OH})_3$ et l'hydroxyde de manganèse $\text{Mn}(\text{OH})_2$ ont été synthétisés par action de NaOH sur CrCl_3 et MnCl_2 respectivement.

3. Choix du cristal :

Des cristaux propres et secs adéquats de dimensions $0,10 \times 0,10 \times 0,1-0,15 \text{ mm}^3$ ont été sélectionnés à l'aide d'un microscope optique (grossissement 40x). La qualité du cristal (morphologie, taille et homogénéité) garantit l'obtention d'une diffraction assez intense et d'atténuer au maximum les effets de l'absorption. Le cristal choisi est monté sur une tête goniométrique et au moindre soupçon de macle, il est rejeté.

4. Etude cristallographique :

4-1. Etude préliminaire :

Un premier traitement de 25 réflexions indépendantes à l'aide d'un diffractomètre automatique ENRAF NONIUS-MACH3 permet de mesurer les paramètres de maille ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$). Sur la base de ces données, une recherche sur l'originalité du composé est entamée en consultant la banque des données ICSD (Inorganique Crystal Structure Database).

4-2. Enregistrement des données:

Les intensités des réflexions ont été enregistrées à l'aide d'un Kappa CCD de Bruker-Nonius équipé d'une camera CCD à détecteur bidimensionnel et muni d'une anticathode en molybdène ($\lambda\text{K}\alpha=0,71073 \text{ \AA}$) et d'un monochromateur à lame de graphite selon le mode de balayage $\omega/2\theta$ [6], implanté au Centre de Diffraction des rayons X du laboratoire de chimie de coordination LCC CNRS Toulouse. La collection des données a été menée sur un cristal de couleur rose foncé et de dimension $0,01 \times 0,02 \times 0,02 \text{ mm}^3$.

4-3. Réduction des données et correction d'absorption :

L'acquisition des données a été réalisée à l'aide du programme COLLECT [7]. La mise à l'échelle des intensités intégrées et la moyenne des réflexions équivalentes ont ensuite été effectuées à l'aide du programme SCALEPACK [8]. Le programme DENZO [8] a été utilisé pour l'indexation et l'intégration des pics de diffraction. Le fichier final contient la liste des intensités de réflexions avec leurs indices de Miller (hkl), les écart-types et les cosinus directeurs des faisceaux incident et diffracté par rapport au repère cristallographique. Lors de l'intégration des réflexions, une correction de Lorentz-polarisation a été appliquée. La majorité des corrections d'absorption, en se basant sur les dimensions du cristal, ont été réalisées à l'aide du programme ANALYTICAL [9]. Dans le cas où les faces du cristal n'étaient pas bien définies ou lorsque le cristal était trop petit, une correction d'absorption semi-empirique, MULTISCAN [10], a été appliquée.

4-4. Résolution structurale :

Les structures cristallines des composés ont été résolues par les méthodes directes couplées aux synthèses de Fourier différences à l'aide des programmes SIR97 [11] et SHELXS-97 [12]. Les différents paramètres structuraux (positions atomiques x, y, z , paramètres de déplacement isotropes (U_{iso}) ou anisotropes (U_{aniso}) et occupation statique des

sites cristallographiques) ont été affinés par la méthode des moindres carrés appliquée sur le carré des modules des facteurs de structure $|F^2|$, à l'aide du programme SHELXL-97 [13]. Les positions des atomes d'hydrogène ont été déterminées par analyse des cartes de fourier différence ou ont été calculées géométriquement par l'intermédiaire du programme CALC-OH [14] ou XHYDEX [15]. Tous ces programmes ont été utilisés via l'interface WinGX [10]. Les représentations structurales ont été réalisées à l'aide du programme Diamond 2.1b [16].

L'affinement final de la structure conduit aux facteurs de réalisabilité non pondéré $R = 5,43 \%$ et pondéré $R_w = 11,65 \%$ avec une estimée de la variance de 1,0730.

Les conditions d'enregistrement des intensités diffractées, les données cristallographiques et les résultats d'affinement sont rassemblés dans le Tableau-1.

Les positions atomiques sont données dans le tableau suivant (Tableau 2).

Tableau 1: Données Cristallographiques, conditions d'enregistrement et affinement du composé $\text{Cr}_2\text{Mn}_5(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4$

Données cristallographiques	
Formule chimique	$\text{Cr}_2\text{Mn}_5(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4$
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	P-1
Masse molaire	948,52 g/mole
Paramètres de la maille	$a = 6,4860(2) \text{ \AA}$ $b = 7,9316(1) \text{ \AA}$ $c = 9,5216 \text{ \AA}(4)$ $\alpha = 104,374^\circ(4)$ $\beta = 108,873^\circ(4)$ $\gamma = 101,520^\circ(1)$
Volume de la maille	$427,53 \text{ \AA}^3$
La multiplicité Z	1
Densité calculée d_{cal}	3,684
Facteur d'absorption	5,497
F(000)	455
Collecte des données	
Diffractomètre	Nonius Kappa CCD
Réflexions mesurées	13684
Réflexions utilisées	7796
Réflexions pour $I < 2S$	6123
Mo $K\alpha$ (Å)	0,71073
Mode de balayage	$\omega/2\theta$
$\theta_{\text{min}} - \theta_{\text{max}}$	2,40 – 47,45
h,k,l	-13/10, -16/16, -14/19
Affinement de la structure	
Paramètres	169
R(%)	5,43
Rw(%)	11,65
GOF	1,073

Tableau 2 : Positions atomiques dans la structure du composé $\text{Cr}_2\text{Mn}_5(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4$

<i>Atome</i>	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	
Mn1	1,0000	0,0000	0,0000	0.00748(6)
Mn2	0,71715(4)	0,18698(4)	-0,28547(3)	0.00702(4)
Mn3	1,38370(5)	0,45702(4)	0,10951(3)	0.00852(5)
Cr	1,94846(5)	0,28651(4)	0,48435(4)	0.00947(5)
P1	1,08981(7)	0,58019(6)	-0,17357(5)	0.00437(6)
P2	1,41064(7)	0,23488(6)	0,37239(5)	0.00591(7)
P3	1,22523(7)	0,14469(6)	-0,22452(5)	0.00476(6)
O1	1,7963(2)	0,06422(18)	0,27697(16)	0.00879(19)
O2	2,0581(2)	0,54353(18)	0,65301(15)	0.00685(17)
O3	1,6203(2)	0,2116(2)	0,48905(17)	0.00772(18)
O4	1,2715(2)	0,2984(2)	0,47433(17)	0.00672(17)
O5	1,4769(2)	0,3862(2)	0,30981(17)	0.00658(17)
O6	1,2626(2)	0,05524(19)	0,24027(16)	0.0101(2)
O7	1,1155(2)	-0,21570(18)	-0,09882(17)	0.00908(19)
O8	1,2208(2)	0,18909(18)	-0,05861(15)	0.00683(17)
O9	1,3050(2)	0,53732(18)	-0,08692(15)	0.00604(16)
O10	0,8781(2)	0,46282(18)	-0,16440(15)	0.00900(19)
O11	1,0180(2)	0,17213(19)	-0,33959(16)	0.0097(2)
O12	0,4482(2)	0,24694(17)	-0,22855(16)	0.00725(17)

Les distances atomiques, les angles de liaisons et les facteurs d'agitation thermique anisotropes sont consignés respectivement dans les tableaux 3,4 et 5.

Tableau 3 : Distances interatomiques dans la structure du composé $\text{Cr}_2\text{Mn}_5(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4$

Atomes	Distances	Atomes	Distances
Mn1-----O6	2,2384 (1)	Cr-----O3	2,1105 (4)
Mn1-----O7	2,1312 (1)	Cr-----O4	2,1125 (4)
Mn1-----O8	2,1646 (1)	Cr-----O11	2,0655 (3)
Mn2-----O3	2,1040 (1)	P1-----O1	1,5401 (3)
Mn2-----O6	2,0899 (1)	P1-----O7	1,5488 (4)
Mn2-----O10	2,0646 (1)	P1-----O9	1,5257 (3)
Mn2-----O11	2,1907 (1)	P1-----O10	1,5385 (3)
Mn2-----O12	2,0923 (1)	P2-----O3	1,5304 (4)
Mn3-----O5	2,0591 (4)	P2-----O4	1,5862 (4)
Mn3-----O8	2,1249 (1)	P2-----O5	1,5149 (5)
Mn3-----O9	2,0660 (1)	P2-----O6	1,5221 (4)
Mn3-----O10	2,0979 (1)	P3-----O2	1,5704 (1)
Mn3-----O12	2,2008 (1)	P3-----O8	1,5420 (1)
Cr-----O1	2,0729 (1)	P3-----O11	1,5287 (1)
Cr-----O2	2,0730 (1)	P3-----O12	1,5276 (1)

Tableau 4 : Les angles de liaisons dans la structure du composé $\text{Cr}_2\text{Mn}_5(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4$

<i>Atomes</i>	<i>Angles</i>	<i>Atomes</i>	<i>Angles</i>
O7---Mn1--- O8	90,24(5)	O2--- Cr ---O1	164,75(5)
O7--- Mn1--- O6	90,86(5)	O11 ---Cr ---O3	80,40(5)
O8--- Mn1 ---O6	85,74(5)	O2--- Cr ---O3	95,16(6)
O7--- Mn1--- O6	89,14(5)	O1--- Cr--- O3	82,43(6)
O10 ---Mn2--- O6	136,03(5)	O11---Cr--- O4	91,47(5)
O10--- Mn2 ---O12	82,76(5)	O2 ---Cr ---O4	95,15(5)
O6 ---Mn2 ---O12	105,44(5)	O1 ---Cr--- O4	89,70(5)
O10 ---Mn2 ---O3	95,28(6)	O3 ---Cr ---O4	166,86(6)
O6 ---Mn2--- O3	124,55(6)	O9 ---P1--- O10	110,87(7)
O12 ---Mn2--- O3	99,43(5)	O9 ---P1 ---O2	108,94(7)
O10 ---Mn2--- O11	88,51(5)	O10--- P1 ---O2	110,05(7)
O6 ---Mn2--- O11	83,36(5)	O9--- P1--- O7	110,00(8)
O12--- Mn2 ---O11	170,57(5)	O10--- P1 ---O7	108,55(8)
O3 ---Mn2 ---O11	7773(5)	O2 ---P1--- O7	108,40(8)
O5 ---Mn3--- O9	177,32(5)	O5 ---P2 ---O6	112,08(8)
O5--- Mn3 ---O10	89,16(6)	O5 ---P2--- O3	111,77(8)
O9 ---Mn3 ---O10	162,51(5)	O6 ---P2 ---O3	111,53(8)
O5--- Mn3 ---O8	98,04(5)	O5 ---P2---O4	107,24(8)
O9 ---Mn3 ---O8	83,98(5)	O6 ---P2 ---O4	109,29(8)
O10--- Mn3 ---O8	104,98(5)	O3---P2--- O4	104,54(8)
O5--- Mn3--- O12	96,43(5)	O12--- P3--- O11	111,40(7)
O9--- Mn3 ---O12	81,43(5)	O12--- P3--- O8	114,27(7)
O10 ---Mn3 ---O12	79,44(5)	O11---P3 ---O8	110,68(7)
O8--- Mn3 ---O12	164,91(5)	O12 ---P3 ---O1	107,18(7)
O11--- Cr ---O2	89,97(5)	O11--- P3--- O1	108,33(8)
O11 ---Cr ---O1	104,38(5)	O8--- P3 ---O1	104,54(7)

Tableau 5 : Les facteurs d'agitation thermiques anisotropes dans la structure
du composé $\text{Cr}_2\text{Mn}_5(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4$

Atomes	U_11	U_22	U_33	U_23	U_13	U_12
Mn1	0,00840(12)	0,00663(12)	0,00779(13)	0,00240(10)	0,00365(10)	0,00227(10)
Mn2	0,00684(8)	0,00573(8)	0,00906(9)	0,00223(7)	0,00361(7)	0,00260(6)
Mn3	0,00815(9)	0,00872(10)	0,00862(10)	0,00259(8)	0,00329(7)	0,00277(7)
Cr	0,01022(10)	0,00910(10)	0,00905(10)	0,00318(8)	0,00354(8)	0,00309(8)
P1	0,00427(13)	0,00418(14)	0,00489(14)	0,00190(11)	0,00141(11)	0,00185(10)
P2	0,00463(13)	0,00613(15)	0,00640(15)	0,00186(12)	0,00133(12)	0,00214(11)
P3	0,00443(13)	0,00446(14)	0,00529(14)	0,00160(11)	0,00176(11)	0,00142(11)
O1	0,0104(4)	0,0046(4)	0,0085(4)	0,0018(3)	0,0042(4)	0,0026(3)
O2	0,0091(4)	0,0071(4)	0,0048(4)	0,0027(3)	0,0026(3)	0,0034(3)
O3	0,0076(4)	0,0147(5)	0,0080(5)	0,0043(4)	0,0024(4)	0,0063(4)
O4	0,0070(4)	0,0106(5)	0,0093(5)	0,0021(4)	0,0035(4)	0,0036(4)
O5	0,0104(4)	0,0089(5)	0,0105(5)	0,0049(4)	0,0032(4)	0,0012(4)
O6	0,0076(4)	0,0081(4)	0,0085(5)	0,0008(4)	0,0017(4)	0,0010(3)
O7	0,0122(5)	0,0052(4)	0,0103(5)	0,0021(4)	0,0056(4)	0,0041(4)
O8	0,0080(4)	0,0064(4)	0,0055(4)	0,0015(3)	0,0027(3)	0,0016(3)
O9	0,0049(3)	0,0075(4)	0,0061(4)	0,0030(3)	0,0016(3)	0,0028(3)
O10	0,0045(3)	0,0071(4)	0,0080(4)	0,0026(3)	0,0027(3)	0,0010(3)
O11	0,0058(4)	0,0090(4)	0,0075(4)	0,0042(4)	0,0017(3)	0,0030(3)
O12	0,0051(4)	0,0063(4)	0,0086(4)	0,0018(3)	0,0031(3)	0,0007(3)

5. Description de la structure :

L'unité asymétrique du composé $\text{Cr}_2\text{Mn}_5(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4$ est constituée d'un atome de chrome et trois atomes de manganèse dont l'un occupe une position spéciale en (000). Aussi la structure contient trois groupements PO_4 liés entre eux selon la figure 1.

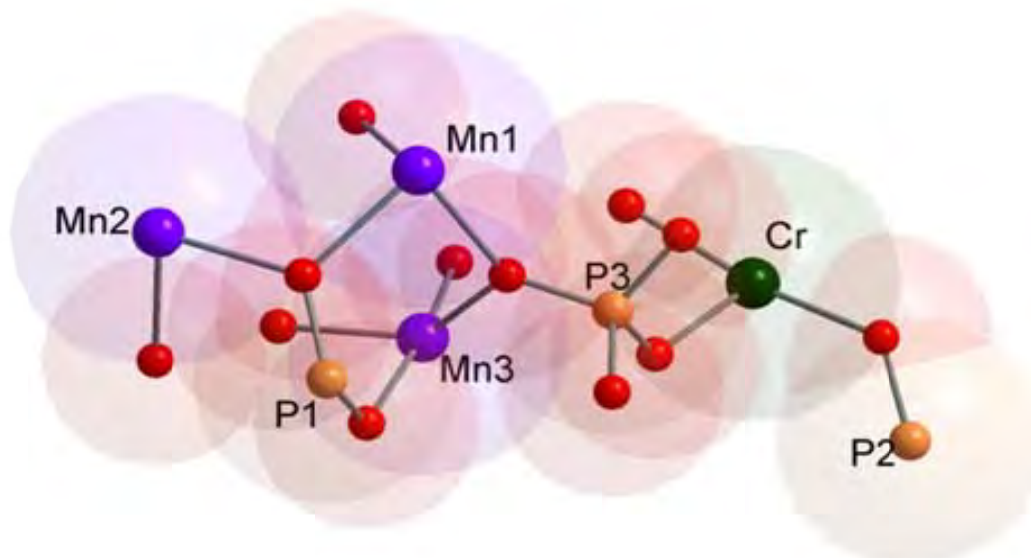


Figure 1 : Unité asymétrique du composé $\text{Cr}_2\text{Mn}_5(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4$

Le composé $\text{Cr}_2\text{Mn}_5(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4$ présente une structure tridimensionnelle constituée de polyèdres PO_4 , MnO_5 , MnO_6 et CrO_6 liés entre eux par les arêtes et les sommets dans les trois directions de l'espace (figures 2). Le composé cristallise dans la structure type $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ [17] et est isotype à $\text{M}_7(\text{HPO}_4)_4(\text{PO}_4)_2$ avec $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}$ [7,9] et appartient au système triclinique de symétrie P-1.

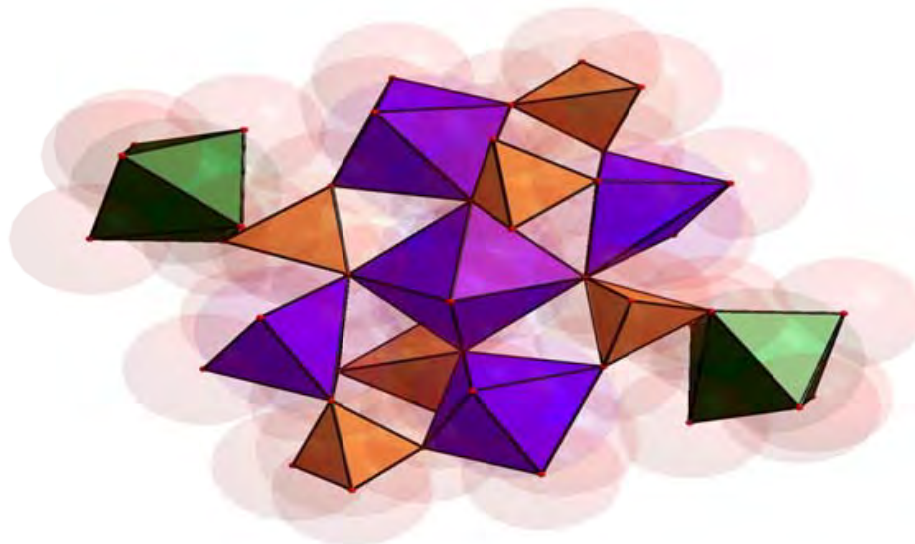


Figure 2 : Enchaînement des polyèdres PO_4 , MnO_5 , MnO_6 et CrO_6 dans la structure du composé $\text{Cr}_2\text{Mn}_5(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4$.

Dans cette structure l'atome, le manganèse Mn1 est au centre de symétrie, il lie deux unités asymétriques (figure 3).

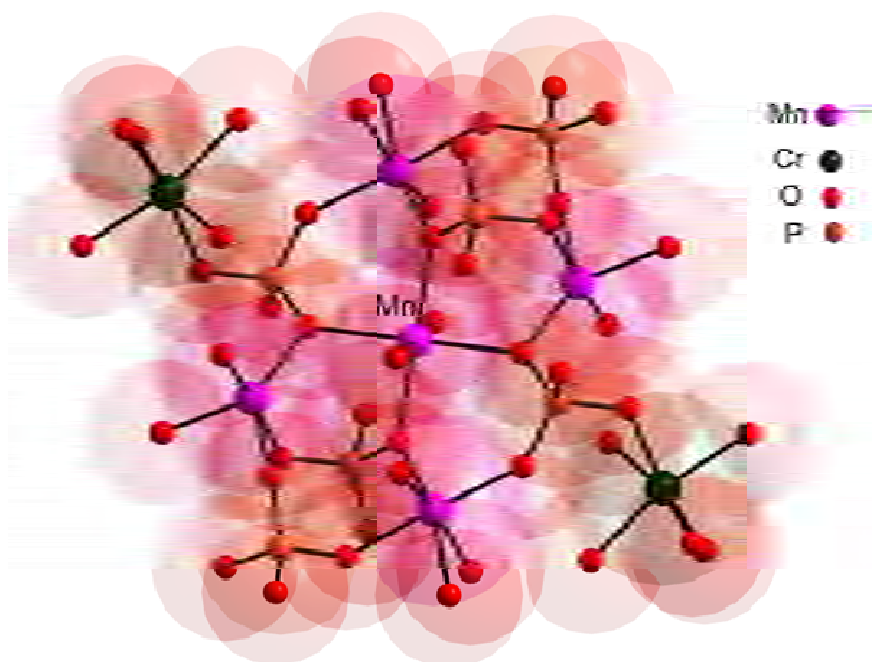


Figure 3 : L'atome Mn1 au centre de symétrie liant deux unités asymétriques dans la structure du composé $\text{Cr}_2\text{Mn}_5(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4$

Dans la structure du composé $\text{Cr}_2\text{Mn}_5(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4$, on trouve quatre 4 types de polyèdres:

Le groupement PO_4 :

Il est présent sous forme d'un tétraèdre représenté dans la figure 4 ou l'atome de phosphore est entouré par 4 atomes d'oxygènes. Les distances phosphore – oxygène sont comprises entre 1,528 Å et 1,57 Å. Ces distances sont en bon accord avec la littérature [11].



Figure 4 : Représentation du groupement PO_4 tétraédrique.

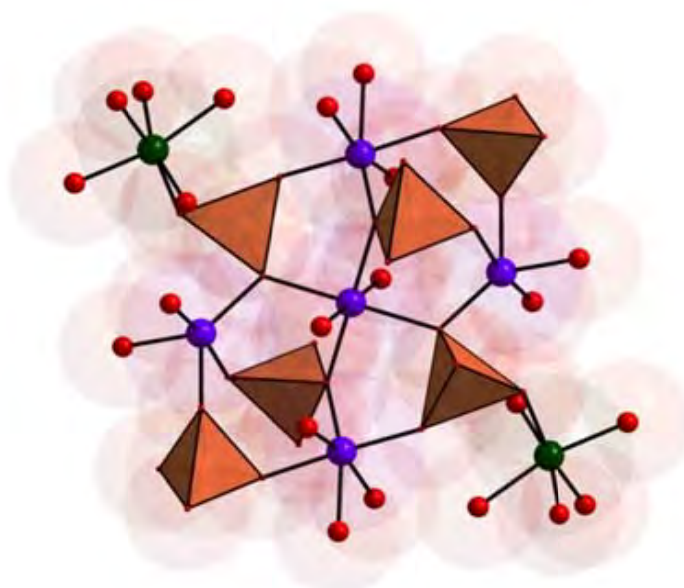


Figure 5a : Pontage des groupements PO_4 dans la structure.

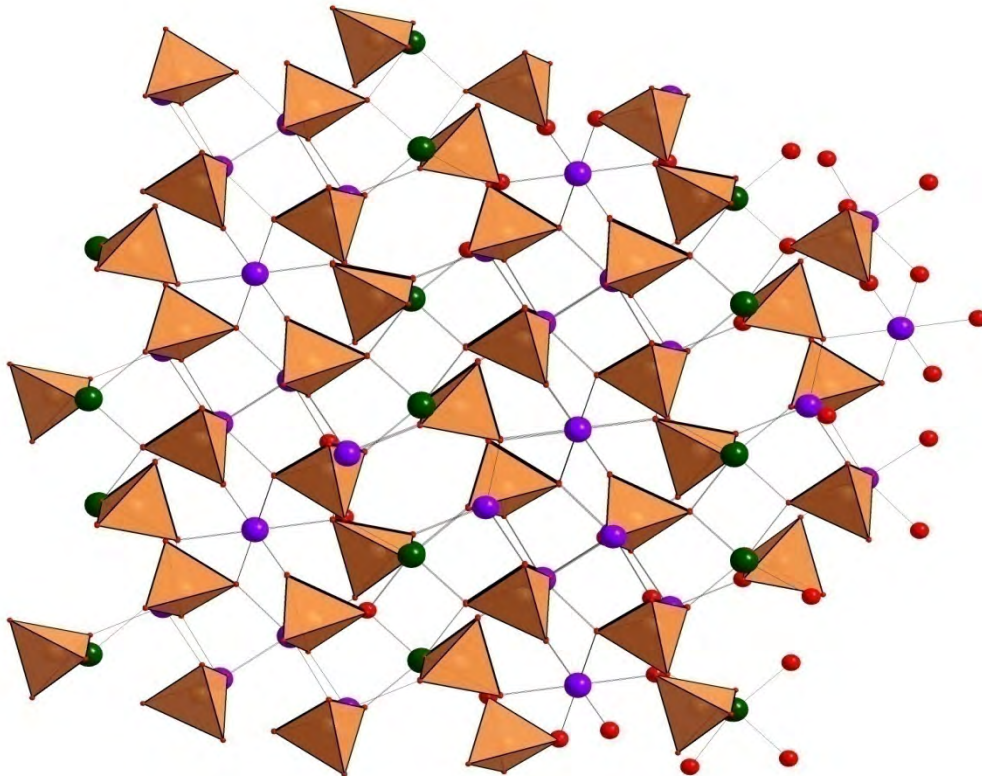


Figure 5b : Pontage des groupements PO_4 dans la structure.

Le groupement MnO_6 :

Il présente un octaèdre à base carré où l'atome de manganèse est situé au centre avec 2 atomes d'oxygène en position axiale figure 6. Les distances Mn-O varient entre 2,131 Å et 2,238 Å. Ces distances sont déjà connues dans la littérature [9].

Chaque oxygène de ce groupement est commun entre un groupement PO_4 et un autre groupement MnO_6 . L'enchaînement de ses groupements est représenté dans les figures 7.

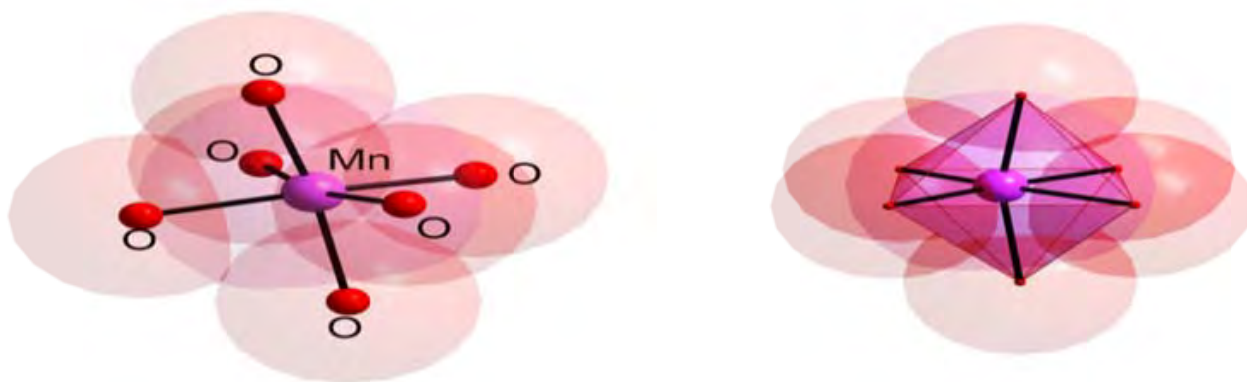


Figure 6 : Le groupement MnO_6 octaédrique.

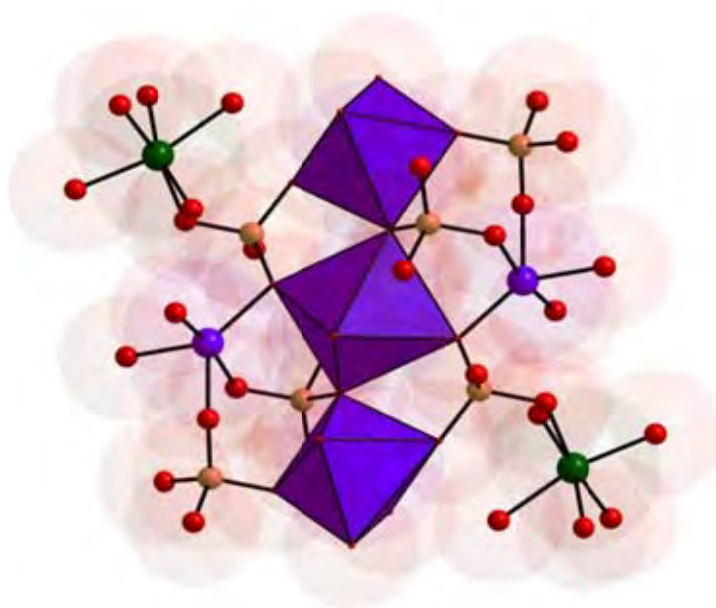


Figure 7a : Pontage des groupements MnO_6 dans la structure.

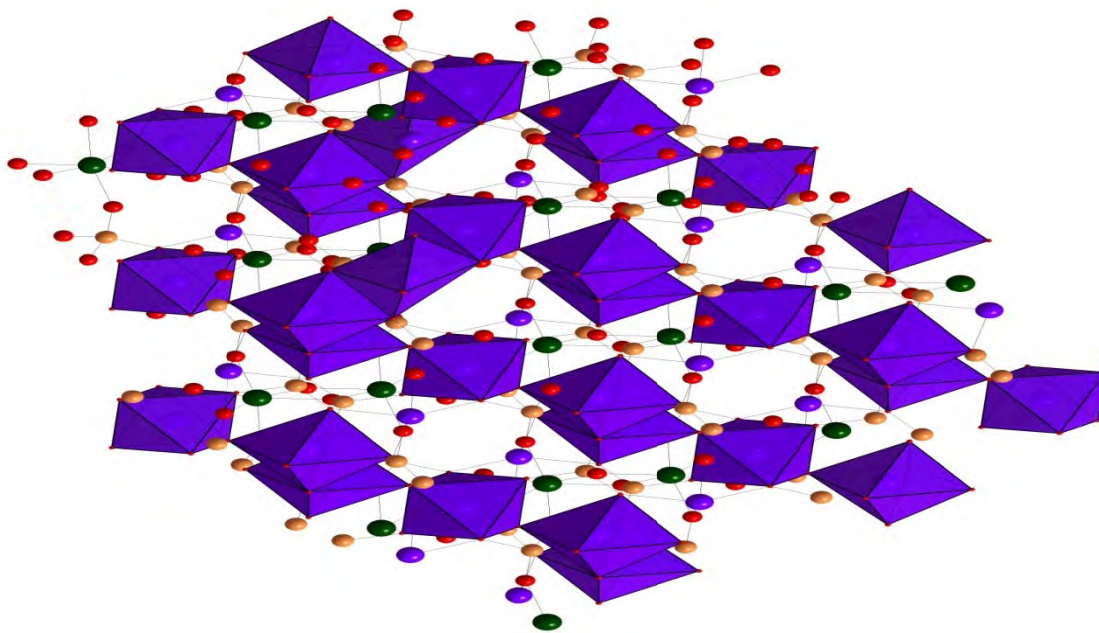


Figure 7b : Pontage des groupements MnO_6 dans la structure.

Le groupement CrO_6 :

Il possède la même forme que le MnO_6 (figure 8) mais les distances Cr-O sont plus petites et varient entre 2,065 Å et 2,113 Å. Ces distances sont en bon accord avec la littérature [12].

Chaque oxygène de ce groupement est commun entre un groupement PO_4 et un autre groupement MnO_6 . Le pontage de ces groupements avec les autres entités de la structure est représenté dans les figures 9.



Figure 8 : Le groupement CrO_6 octaédrique.

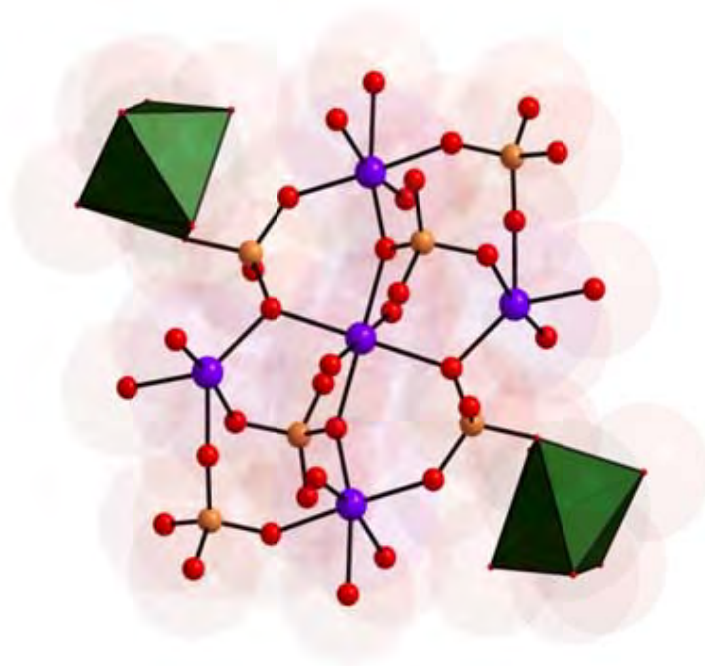


Figure 9a : Pontage des groupements CrO_6 dans la structure.

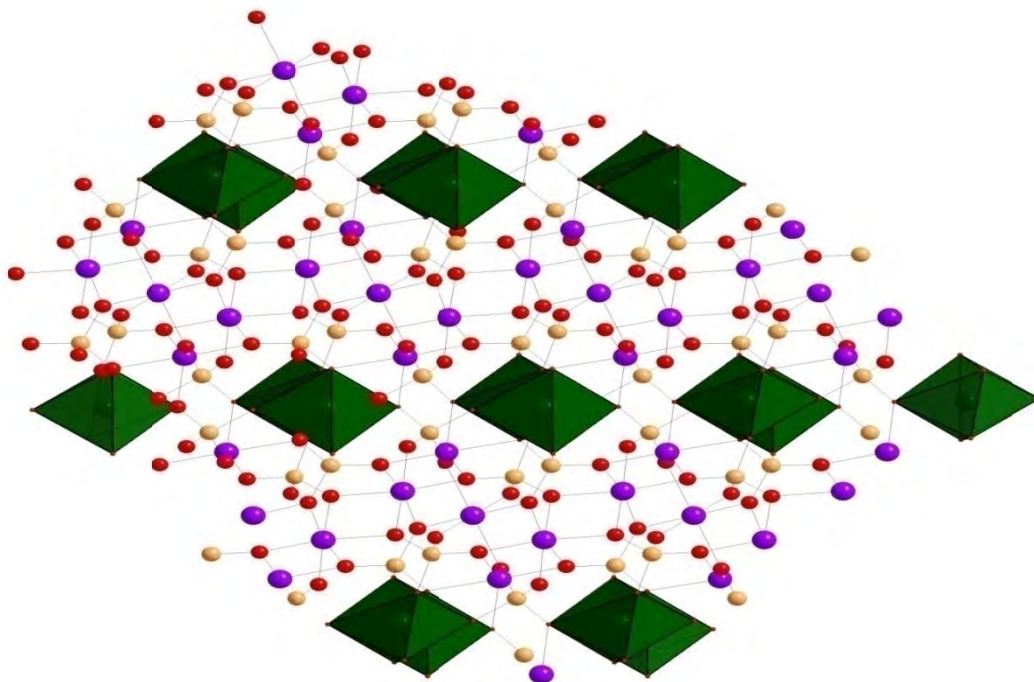


Figure 9b : Pontage des groupements CrO_6 dans la structure.

Le groupement MnO_5 :

Dans ce polyèdre, l'environnement de l'atome de manganèse est bipyramidal trigonal irrégulier (figure 10). Les distances Mn-O varient entre 2,065 Å et 2,19 Å. Ces distances sont déjà connues dans la littérature [8].

Chaque oxygène de ce groupement est commun entre un groupement PO_4 et un autre groupement MnO_5 . L'enchaînement de ses groupements est représenté dans les figures 11.

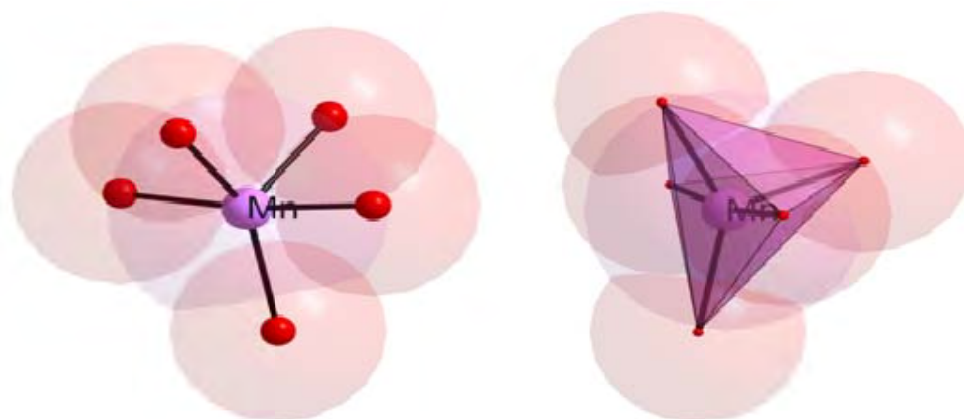


Figure 10 : Représentation du groupement bipyramidal trigonal MnO_5

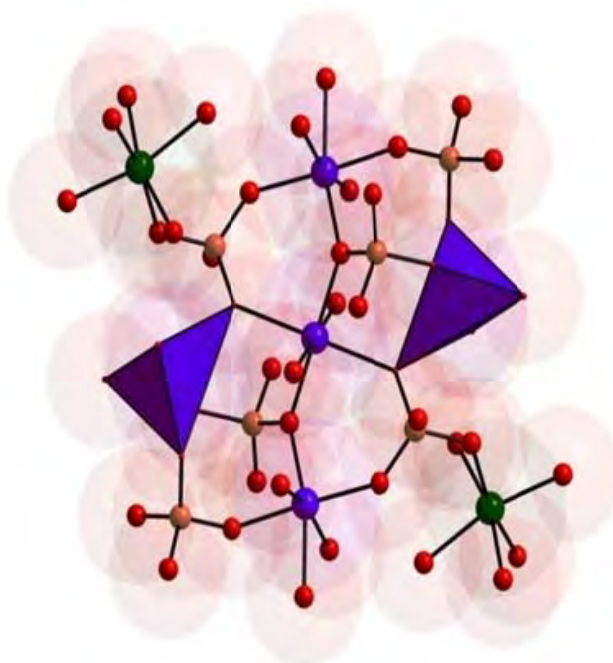


Figure 11a : Pontage des groupements MnO_5 dans la structure.

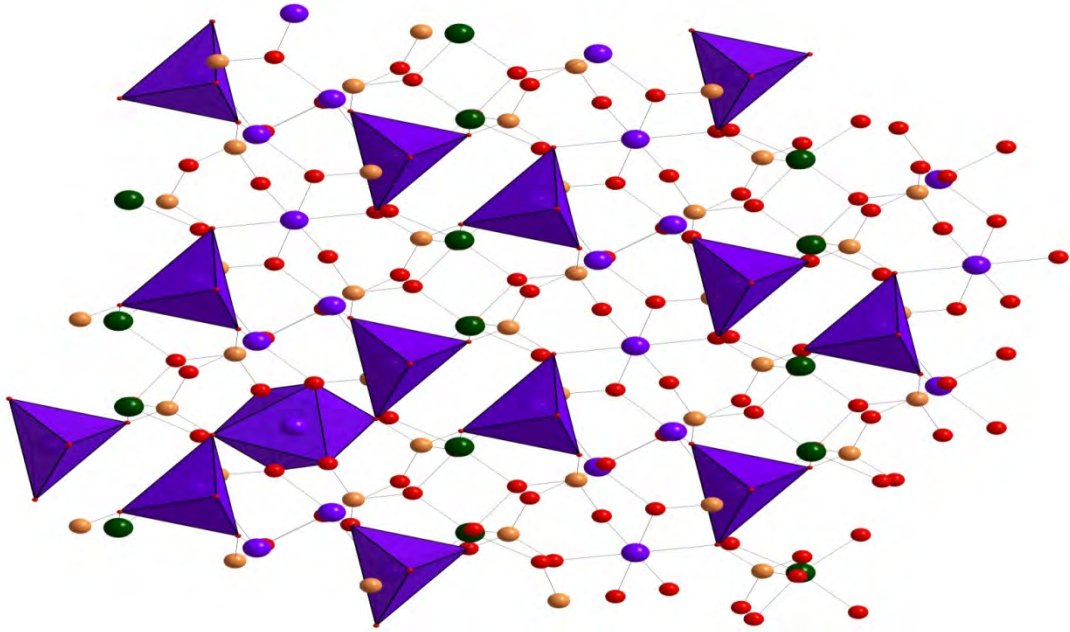


Figure 11b : Pontage des groupements MnO_5 dans la structure.

L'ensemble de ces quatre types de polyèdres forme une chaîne tridimensionnelle compacte. Des vues de la structure dans les trois directions de l'espace sont données ci-après.

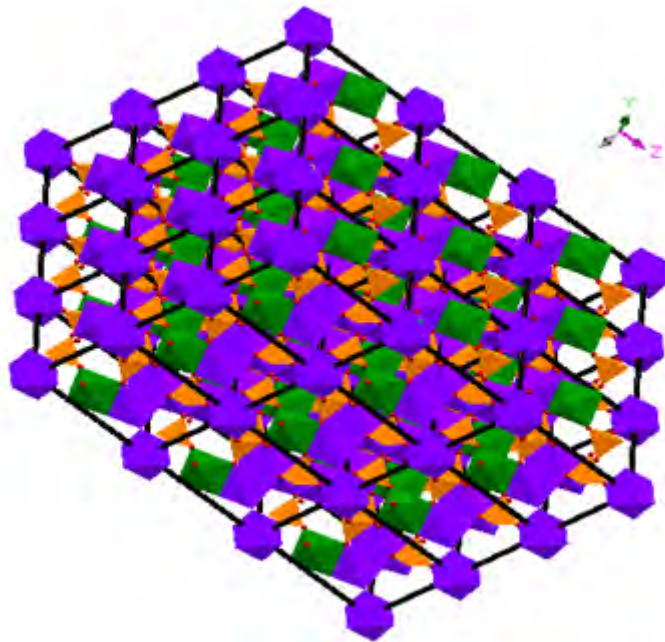


Figure 12 : Enchaînement des polyèdres

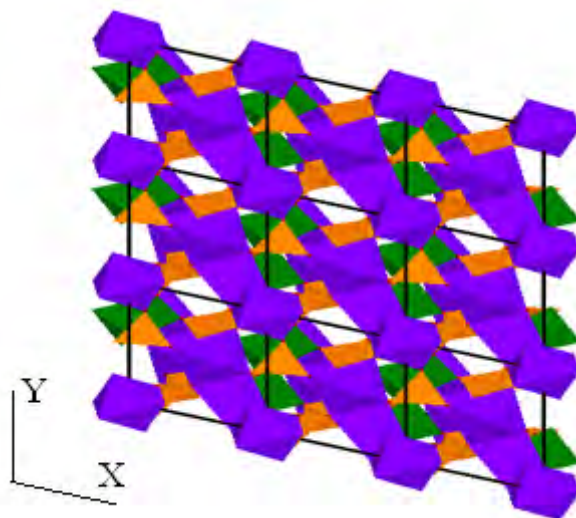


Figure 13 : Projection de la structure sur le plan (001)

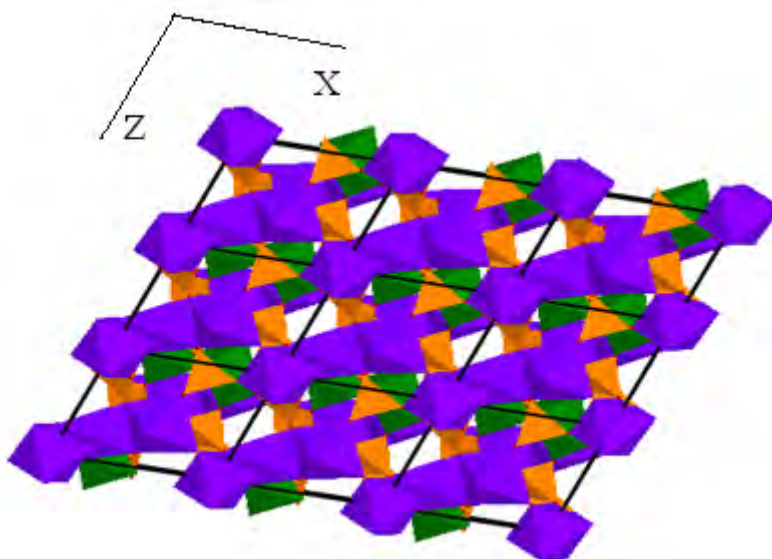


Figure 14 : Projection sur le plan (010)

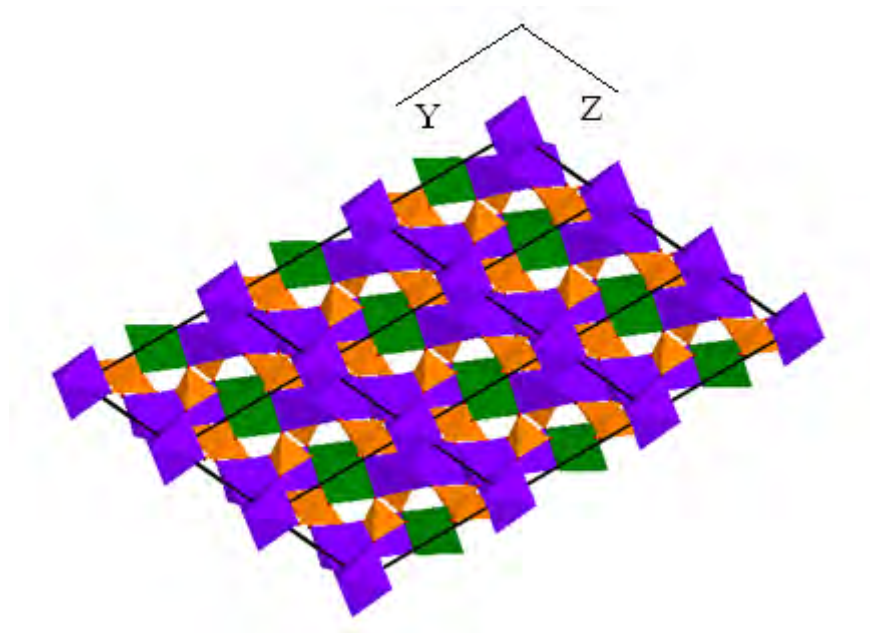


Figure 15 : Projection sur le plan (100)

Le tableau suivant présente une série de composés qui cristallisent dans la même structure. Triclinique, P-1. Dans ces structures, les groupements PO_4 occupent les mêmes positions et forment un enchainement tridimensionnelle qui contient de grandes cavités capables de gérer une charpente métallique de type A et/ou MPO_4 avec une géométrie de AO_6 , MO_6 et MO_5 .

Composé	a(Å)	b(Å)	c(Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	v (Å ³)
$\text{Cr}_2\text{Mn}_5(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4$	6,486	7,9316	9,5216	104,37	108,87	101,520	427,53
$\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ [17]	6,528	7,956	9,501	104,03	109,17	101,66	430,33
$\text{Co}_7(\text{PO}_4)_6$ [7]	6,466	7,871	9,480	104,29	109,10	101,35	421,02
$\text{Mn}_7(\text{PO}_4)_6$ [9]	6,608	8,078	9,792	103,24	110,20	101,41	452,69
$\text{Co}_{4.32}\text{Mn}_{2.68}(\text{HPO}_4)_4(\text{PO}_4)_2$ [18]	6,5119	7,9623	9,5799	104,42	109,18	101,389	432,64
$\text{Co}_{2.63}\text{Mn}_{4.37}(\text{HPO}_4)_4(\text{PO}_4)_2$ [18]	6,4993	7,9511	9,5587	104,23	109,23	101,377	441,62
$\text{Co}_{1.78}\text{Mn}_{5.22}(\text{HPO}_4)_4(\text{PO}_4)_2$ [18]	6,4871	7,9504	9,5446	104,33	109,31	101,299	449,34

6. Conclusion :

Dans le composé $\text{Cr}_2\text{Mn}_5(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4$, nous n'avons pas pu localiser les deux atomes d'hydrogène. Le composé $\text{Cr}_2\text{Mn}_5(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4$ que nous avons obtenu par voie hydrothermale est non hydraté et présente une structure tridimensionnelle de symétrie triclinique, groupe d'espace P-1. La structure ne présente pas de tunnels mais des cavités très petites de diamètres ne dépassant pas 1 Å. La structure est isotype à $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ et $\text{M}_7(\text{HPO}_4)_4(\text{PO}_4)_2$ avec $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}$. Suite à une recherche bibliographique faite sur les phosphates métalliques, il nous semble que notre composé est original, pas de structure de composé contenant le chrome ne cristallisant dans ce type de structure.

Références:

- 1- M. T. Averbuch-Pouchot, A. Durif, Topics in Phosphate Chemistry, Ed. World Scientific Publishing Co., London-Singapore (1996).
- 2- A. Durif, Crystal Chemistry of Condensed Phosphates, Ed. Plenum Press, London (1995).
- 3- T. Wilson, B.M. Lok, C.A. Messino, T.R. Cannan, E. M. Flanigen, J. Amer. Chem. Soc. 104 (1982) 1146.
- 4- R. C. Haushalter, L. A. Mundi, Chem. Mater., 4 (1992) 31-48.
- 5- B. Raveau, Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.), 96 (1986) 419-448.
- 6- Nonius, Kappa CCD Program Software, Nonius BV, Delft, The Netherlands (1998)
- 7- Otwinowski, Z. & Minor, W. (1997). Methods Enzymol., 276, 307
- 8- Alcock, N.W. (1970). Cryst. Computing, 271
- 9- Blessing, R. H. (1995). Acta Cryst., A51, 33
- 10- Altomare, A., Cascarano, G., Giacovazzo, C., Guagliardi, A., Burla, M.C., Polidori G. & Camalli, M. (1994). J. Appl. Cryst., 27, 435
- 11- Sheldrick, G.M. SHELXL-97: Programs for Crystal Structure Refinement. University of Göttingen, Göttingen (1997)
- 12- Nardelli, M. (1999). J. Appl. Cryst., 32, 563
- 13- Orpen, A. G. XHYDEX: A Program for Locating Hydride in Metal Complexes. School of Chemistry, University of Bristol, England. (1997)
- 14- Farrugia, L. J. (1999). J. Appl. Cryst., 32, 837
- 15- Bergerhoff, G., Berndt M. & Brandenburg, K. (1996). J. Res. Natl Inst. Stand. Technol., 101, 221
- 16- Bruker (2003), APEX2 (Version 1.0-5) et SAINT (Version 6.25). Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- 17- Zhou, B.C., You, W.Y., Wang, R.J., Acta Cryst. (2002), C58, i109-i110.
- 18- M. Boudraa. 2007, département de chimie, faculté des sciences exacte université mentouri constantine.

Chapitre 4 :
Synthèse et étude structurale
du composé
 $Pb_2V_2O_4(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$

Dans ce chapitre nous présentons une étude structurale d'un phosphate mixte de plomb et de vanadium $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

1. Synthèse :

Le composé $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a été synthétisé par voie hydrothermale à partir de l'hydroxyde de plomb $\text{Pb}(\text{OH})_2$ et de l'anhydride vanadique V_2O_5 en milieu acide phosphorique. Après une bonne homogénéisation, le mélange réactionnel est transféré dans un contenant en téflon de 23 ml de volume qui est lui-même introduit dans une autoclave en acier inoxydable. Cette autoclave est chauffée dans une étuve à 180°C pendant 3 jours puis refroidie lentement ($1^\circ/\text{min}$) jusqu'à température ambiante. Ils se forment alors des cristaux de couleur. Après un pic up, nettoyage avec de l'eau bi-distillée et d'éthanol, les cristaux sont prêts à être analysés

L'hydroxyde de plomb $\text{Pb}(\text{OH})_2$ a été synthétisé par action de NaOH sur $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. L'anhydride vanadique V_2O_5 est commercial.

Les cristaux sélectionnés pour la diffraction des rayons X ont été choisis en tenant compte de leurs morphologies, de leurs tailles et de leurs homogénéités.

2. Etude cristallographique :

2-1. Etude préliminaire :

Un premier traitement des 25 réflexions indépendantes à l'aide d'un diffractomètre automatique ENRAF NONIUS-MACH3 permet de mesurer les paramètres de maille ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$).

2-2. Enregistrement des données:

Les intensités des réflexions ont été enregistrées à l'aide d'un Kappa CCD de Bruker-Nonius équipé d'une camera CCD et muni d'une anticathode en molybdène ($\lambda_{\text{K}\alpha} = 0,71073 \text{ \AA}$) et d'un monochromateur à lame de graphite selon le mode de balayage $\omega/2\theta$. La collection des données a été menée sur un cristal de dimensions $0,018 \times 0,023 \times 0,25 \text{ mm}^3$.

2-3. Résolution structurale :

L'étude structurale et la présentation des résultats numériques et graphiques ont été réalisées à l'aide de l'ensemble des programmes disponibles dans WinGX. Les paramètres de maille et le système cristallin sont indiqués dans le Tableau-1.

Le modèle structural du composé a été proposé par le programme SIR92 (Semi Invariants Représentation). L'affinement final de la structure conduit aux facteurs de réalisabilité non pondéré $R = 3,58 \%$ et pondéré $R_w = 9,43 \%$ avec une estimée de la variance de 1,042.

Les conditions d'enregistrement des intensités diffractées, les données cristallographiques et les résultats d'affinement sont rassemblés dans le Tableau-1.

Les positions atomiques, les distances interatomiques, les angles entre liaisons et les facteurs d'agitation thermiques anisotropes sont consignés respectivement dans les tableaux 2,3,4 et 5.

Tableau 1: Données Cristallographiques, conditions d'enregistrement et affinement du composé $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Données cristallographiques	
Formule chimique	$\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P21/a
Masse molaire	806,22 g/mole
Paramètres de la maille	$a=10,016(9) \text{ \AA}$, $b=10,122(1) \text{ \AA}$, $c=10,547(2) \text{ \AA}$ $\beta=93,98^\circ (1)$
Volume de la maille	$1066,70 \text{ \AA}^3$
La multiplicité Z	4
Densité calculée d_{cal}	4,979
Facteur d'absorption	4,99
F(000)	1408
Collecte des données	
Diffractomètre	Nonius Kappa CCD
Réflexions mesurées	9900
Réflexions utilisées	5850
Réflexions pour $I < 2S$	1312
Mo $K\alpha$ (Å)	0,71073
Mode de balayage	$\omega/2\theta$
$\theta_{\text{min}} - \theta_{\text{max}}$	2,86 – 50,90
h,k,l	-21/21, -21/21, -21/19
Affinement de la structure	
Paramètres	145
R(%)	3,58
Rw(%)	9,43
GOF	1,042

Tableau 2 : Positions atomiques du composé $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

<i>Atome</i>	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>
Pb1	0,42843(3)	0,0979(3)	0,15908(3)
Pb2	0,45080(3)	0,02210(3)	0,70019(3)
V1	0,2168(1)	0,1176(1)	0,4691(1)
V2	0,2108(1)	0,4145(1)	0,9673(1)
P1	0,2786(2)	0,3411(2)	0,6691(2)
P2	0,4145(2)	0,1987(2)	0,0613(2)
O1	0,3816(5)	0,1048(5)	0,4582(5)
O2	0,1991(5)	0,0417(5)	0,6051(5)
O3	0,1643(5)	0,0189(5)	0,3480(5)
O4	0,2127(5)	0,2942(5)	0,5419(5)
O5	0,0053(5)	0,1534(5)	0,4408(6)
O6	0,1971(6)	0,2446(6)	0,2957(5)
O7	0,3607(5)	0,4746(5)	0,9404(5)
O8	0,1940(5)	0,4638(5)	1,1137(5)
O9	0,2759(5)	0,2346(5)	0,9950(5)
O10	0,0997(5)	0,5555(5)	0,8891(5)
O11	0,0227(5)	0,3019(5)	0,9625(5)
O12	0,3963(5)	0,2551(5)	0,7175(5)
O13	0,1696(5)	0,3433(5)	0,7673(5)
O14	0,4507(5)	0,2891(5)	0,1715(5)

Tableau 3 : Distances interatomiques dans le composé $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Atomes	Distances (Å)	Atomes	Distances(Å)
Pb1-----O7	2,733 (5)	V1-----O6 (5)	2,238(5)
Pb 1-----O8	2,788(5)	V1-----O3 (5)	1,934(5)
Pb 1-----O13	2,698 (5)	V2-----O7 (5)	1,662 (5)
Pb 1-----O9	2,826 (5)	V2-----O8 (5)	1,645 (5)
Pb 1-----O11	2,402 (5)	V2-----O13 (5)	2,245 (5)
Pb 2-----O1	2,736 (5)	V2-----O9 (5)	1,952 (5)
Pb 2-----O2	2,656 (5)	V2-----O10 (5)	1,959 (5)
Pb 2-----O12	2,434 (5)	V2-----O11 (5)	2,199 (5)
Pb 2-----O10	2,539 (5)	P1-----O3 (5)	1,545 (5)
Pb 2-----O1	2,766(5)	P1-----O4 (5)	1,532 (5)
Pb 2-----O8	2,589 (5)	P1-----O12 (5)	1,526(5)
Pb 2-----O13	2,636(5)	P1-----O13(5)	1,556 (5)
V1-----O1	1,666 (5)	P2-----O9 (5)	1,554 (5)
V1-----O2	1,651 (5)	P2-----O10(5)	1,554 (5)
V1-----O4	1,951 (5)	P2-----O11(5)	1,555 (5)
V1-----O5	2,148 (5)	P2-----O14(5)	1,507(5)

Tableau 4 : Les angles de liaisons dans la structure du composé $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

<i>Atomes</i>	<i>Angle (°)</i>	<i>Atomes</i>	<i>Angle (°)</i>
O1--- Pb2--- O2	56,6(2)	O8 ---V2--- O9	101,4(2)
O1--- Pb2 ---O8	131,4(2)	O8 ---V2--- O10	94,8(2)
O2--- Pb2 ---O12	75,2(2)	O8 ---V2--- O11	92,1(2)
O2--- Pb2--- O10	144,4(2)	O13 ---V2--- O9	83,0(2)
O2 ---Pb2--- O8	74,9(2)	O13--- V2--- O10	77,0(2)
O2--- Pb2 ---O13	144,3(2)	O13 ---V2--- O11	73,1(2)
O12 ---Pb2--- O10	111,4(2)	O9 ---V2--- O10	156,8(2)
O12--- Pb2--- O1	130,2(2)	O9--- V2--- O11	78,2(2)
O12 ---Pb2 ---O8	91,4(2)	O10--- V2 ---O11	84,8(2)
O12 ---Pb2 ---O13	70,3(2)	O3--- P1--- O4	108,8(3)
O10 ---Pb2 ---O1	89,1(2)	O3--- P1--- O12	106,3(3)
O10--- Pb2--- O8	70,1(2)	O3 ---P1 ---O13	110,3(3)
O10--- Pb2--- O13	61,0(2)	O4--- P1 ---O12	113,2(3)
O1--- Pb2 ---O13	82,9(2)	O4 ---P1--- O13	108,1(3)
O8 ---Pb2 ---O13	114,3(2)	O12--- P1--- O13	110,2(3)
O1 ---V1 ---O2	100,9(3)	O9 ---P2--- O10	105,8(3)
O1 ---V1 ---O4	98,4(2)	O9 ---P2--- O11	109,8(3)
O1--- V1--- O5	166,9(2)	O9 ---P2 ---O14	111,5(3)
O1--- V1--- O6	91,2(2)	O10---P2 ---O11	107,9(3)
O1 ---V1--- O3	97,1(2)	O10--- P2--- O14	109,3(3)
O2--- V1 ---O4	94,5(2)	O11 ---P2--- O14	112,3(3)
O2--- V1--- O5	92,1(2)	O7 ---Pb1 ---O12	80,2(2)

O2 ---V1--- O6	166,6(2)	O7--- Pb1 O11	81,3(2)
O2--- V1 ---O3	101,7(2)	O12--- Pb1--- O8	157,8(2)
O4 ---V1--- O5	81,5(2)	O12 ---Pb1 ---O13	68,1(2)
O4--- V1 ---O6	78,0(2)	O12--- Pb1--- O9	120,4(2)
O4--- V1--- O3	155,0(2)	O12--- Pb1--- O11	71,1(2)
O5---- V1--- O6	76,0(2)	O7 ---Pb1--- O8	55,3(2)
O5--- V1--- O3	78,9(2)	O7--- Pb1--- O13	127,6(2)
O6 ---V1 ---O3	82,2(2)	O7 ---Pb1--- O9	67,0(1)
O7 ---V2 ---O8	101,6(3)	O8 ---Pb1 ---O13	101,4(2)
O7--- V2 ---O13	93,8(2)	O8 ---Pb1--- O9	64,6(1)
O7 ---V2--- O9	94,1(2)	O8 ---Pb1--- O11	122,6(2)
O7 ---V2 ---O10	98,8(2)	O13--- Pb1 ---O9	60,7(2)
O7 ---V2 ---O11	165,4(2)	O13 --Pb1 ---O11	62,2(2)
O8 ---V2--- O13	163,5(2)	O9---Pb1 ---O11	59,6(2)

Tableau 5 : Les facteurs d'agitation thermique anisotropes dans la structure
du composé $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Atome	U_11	U_22	U_33	U_12	U_13	U_23
Pb1	0,0122(1)	0,0151(1)	0,0162(1)	-0,0027(1)	0,0026(1)	0,0019(1)
Pb2	0,0132(1)	0,0162(1)	0,0145(1)	0,0039(1)	0,0008(1)	0,0017(1)
V1	0,0076(5)	0,0081(5)	0,0095(6)	0,0009(4)	-0,0005(4)	-0,0007(5)
V2	0,0062(5)	0,0068(5)	0,0089(6)	0,0003(4)	-0,0002(4)	-0,0009(4)
P1	0,0081(8)	0,0065(8)	0,0085(8)	0,0000(6)	0,0011(7)	0,0001(7)
P2	0,0064(8)	0,0072(8)	0,0089(8)	-0,0003(6)	-0,0005(7)	0,0011(7)
O1	0,009(2)	0,015(3)	0,022(3)	0,001(2)	0,004(2)	0,004(2)
O2	0,019(3)	0,015(3)	0,014(3)	-0,002(2)	0,007(2)	0,003(2)
O3	0,014(2)	0,012(2)	0,014(3)	0,004(2)	-0,004(2)	-0,002(2)
O4	0,018(3)	0,009(2)	0,006(2)	0,000(2)	-0,006(2)	0,001(2)
O5	0,008(2)	0,016(3)	0,031(3)	0,000(2)	-0,001(2)	-0,002(2)
O6	0,028(3)	0,018(3)	0,013(3)	-0,002(3)	0,000(2)	0,004(2)
O7	0,008(2)	0,011(2)	0,014(2)	-0,001(2)	0,003(2)	-0,001(2)
O8	0,009(2)	0,012(2)	0,011(2)	-0,004(2)	0,007(2)	0,001(2)
O9	0,003(2)	0,011(2)	0,016(3)	0,004(2)	-0,004(2)	0,000(2)
O10	0,008(2)	0,006(2)	0,015(3)	0,000(2)	-0,001(2)	-0,004(2)
O11	0,005(2)	0,013(2)	0,013(2)	0,000(2)	0,003(2)	-0,002(2)
O12	0,010(2)	0,011(2)	0,015(3)	0,004(2)	0,001(2)	-0,002(2)
O13	0,008(2)	0,015(2)	0,010(2)	0,004(2)	0,005(2)	-0,001(2)
O14	0,012(3)	0,018(3)	0,018(3)	0,002(2)	-0,004(2)	-0,004(2)

3. Description de la structure :

L'unité asymétrique du composé $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est constituée d'un atome de plomb, un atome de vanadium et un groupement PO_4 liés entre eux selon la figure 1

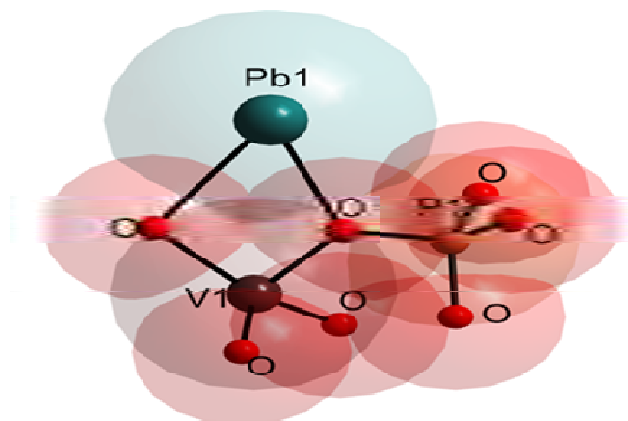


Figure 1: Unité asymétrique du composé $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

La structure du composé $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est formée par l'assemblage de deux unités asymétriques liées elles par deux atomes d'oxygène selon la figure 2. L'ensemble présente un enchainement des polyèdres PbO_7 , VO_6 et PO_4 selon les trois directions de l'espace (figure 3).

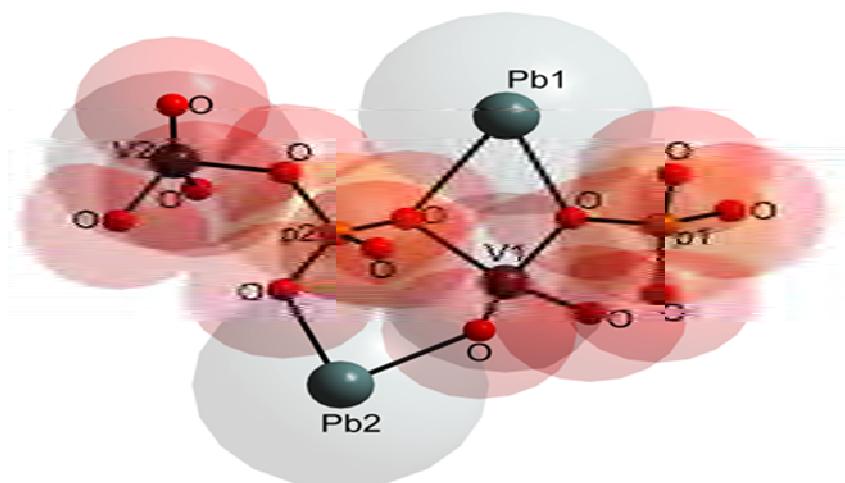


Figure 2 : Le composé $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

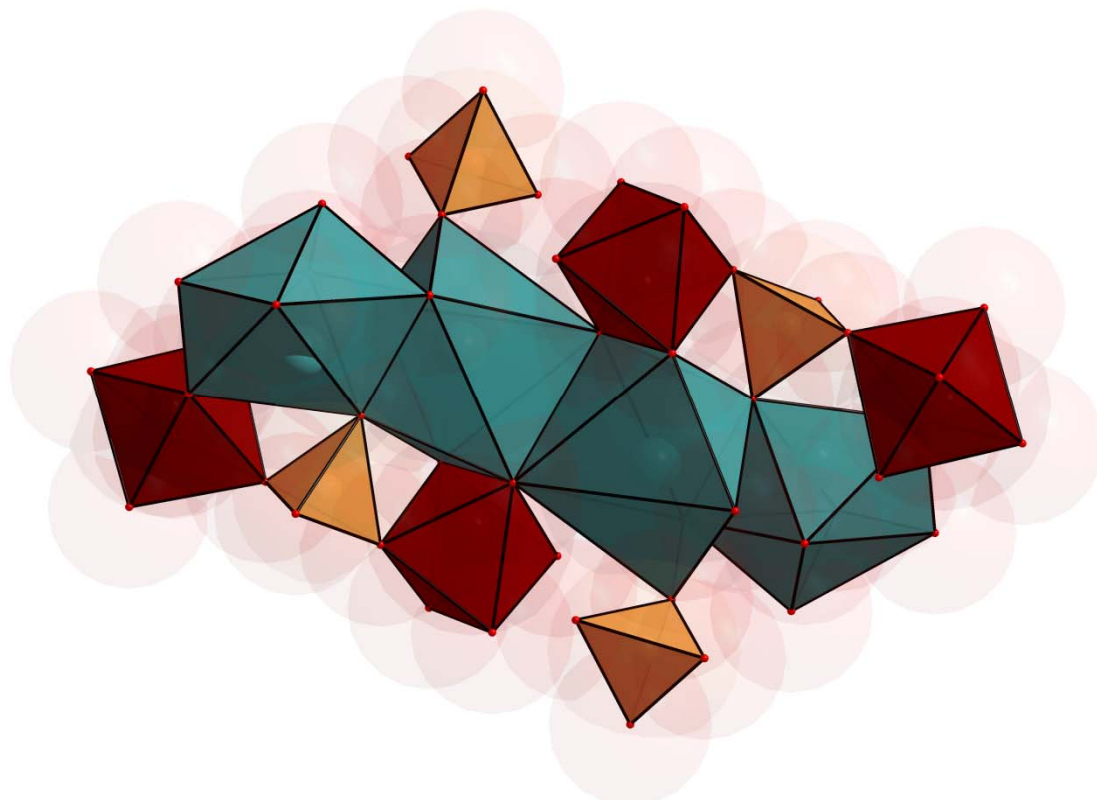


Figure 3 : Enchaînement des polyèdres PbO_7 , VO_6 et PO_4 dans structure du composé $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

La maille de ce composé contient trois types de polyèdres :

Le groupement PO_4 :

Il est présent sous forme d'un tétraèdre représenté dans la figure 4 où l'atome de phosphore est entouré par 4 atomes d'oxygène. Les distances phosphore – oxygène sont comprises entre 1,528 Å et 1,57 Å. Ces distances sont en bon accord avec la littérature [7].

Deux oxygène de ce groupement sont communs avec deux groupement VO_6 . Chacun des deux autres atomes est ponté avec deux groupement PbO_7 . L'enchaînement de ces groupements est représenté dans la figure 5.

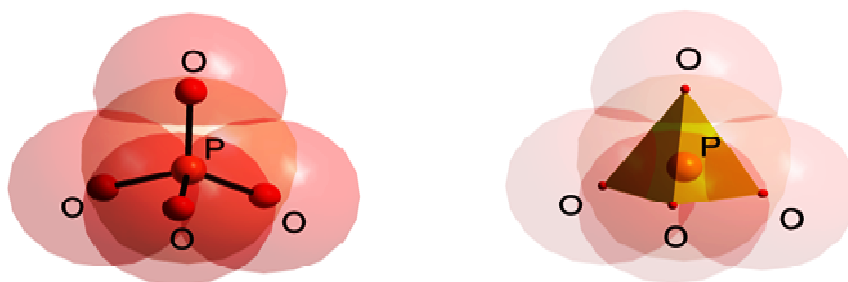


Figure 4 : Représentation du groupement PO_4 tétraédrique.

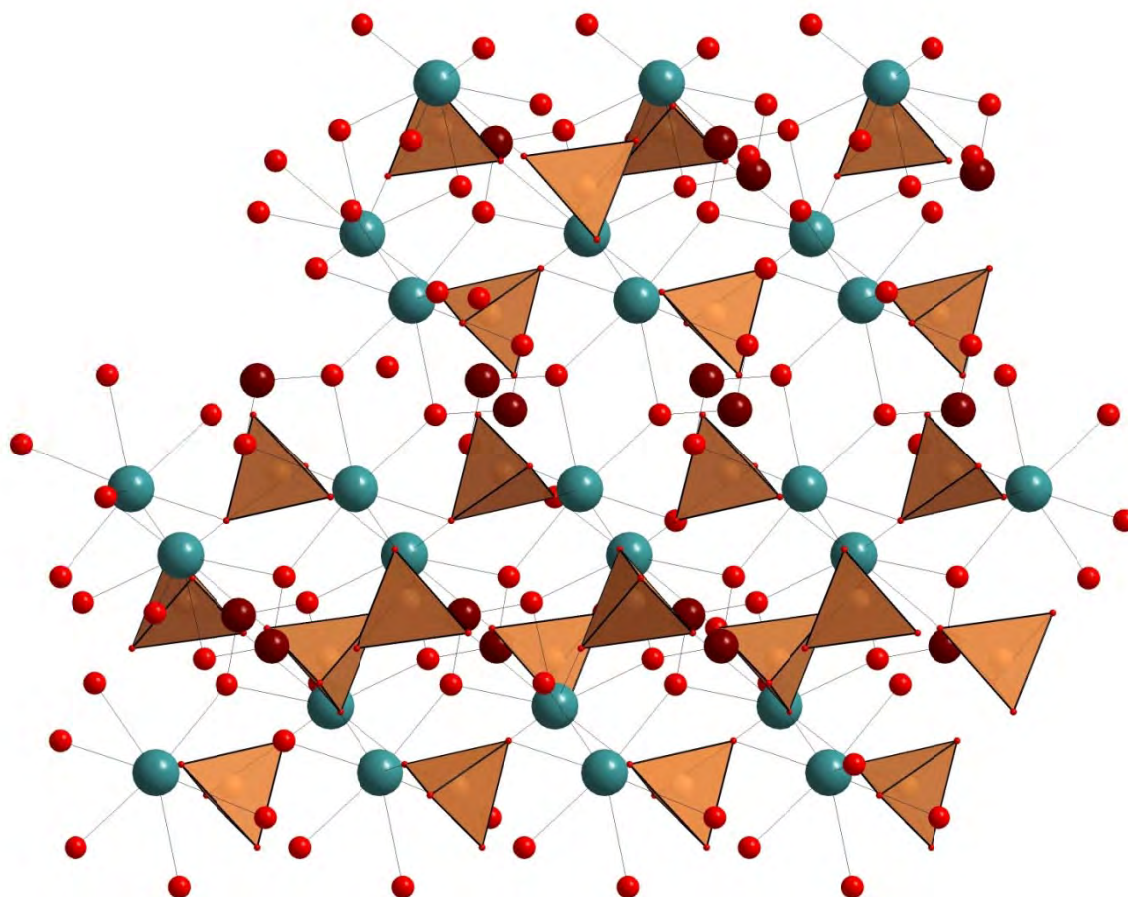


Figure 5 : Enchaînement du groupement PO_4 dans structure du composé $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Le groupement PbO_7 :

Dans ce polyèdre, le Pb est entouré par 7 atomes d'oxygène (figure 6). Les distances Pb - O varient entre 2,434 Å et 2,766 Å. Ces distances sont déjà connues dans la littérature [8]. L'enchainement de ces groupements est représenté dans la figure 7.

Chaque oxygène de ce groupement est commun entre un groupement PO_4 et un autre groupement VO_6 . Le pontage de ces groupements avec les autres entités de la structure est représenté la figure 9.

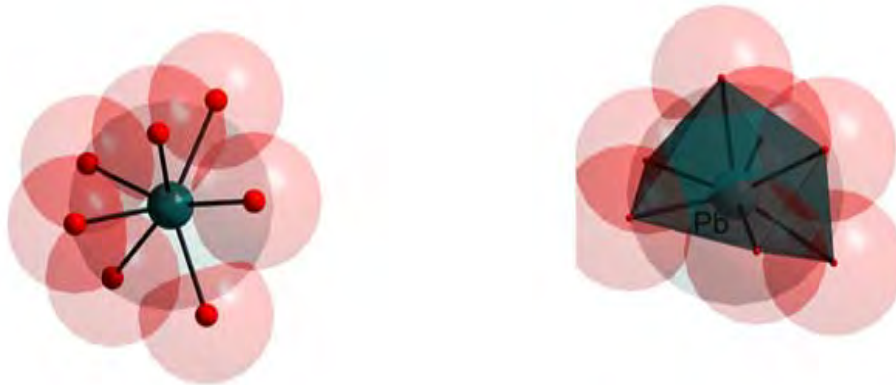


Figure 6: Représentation du groupement PbO_7

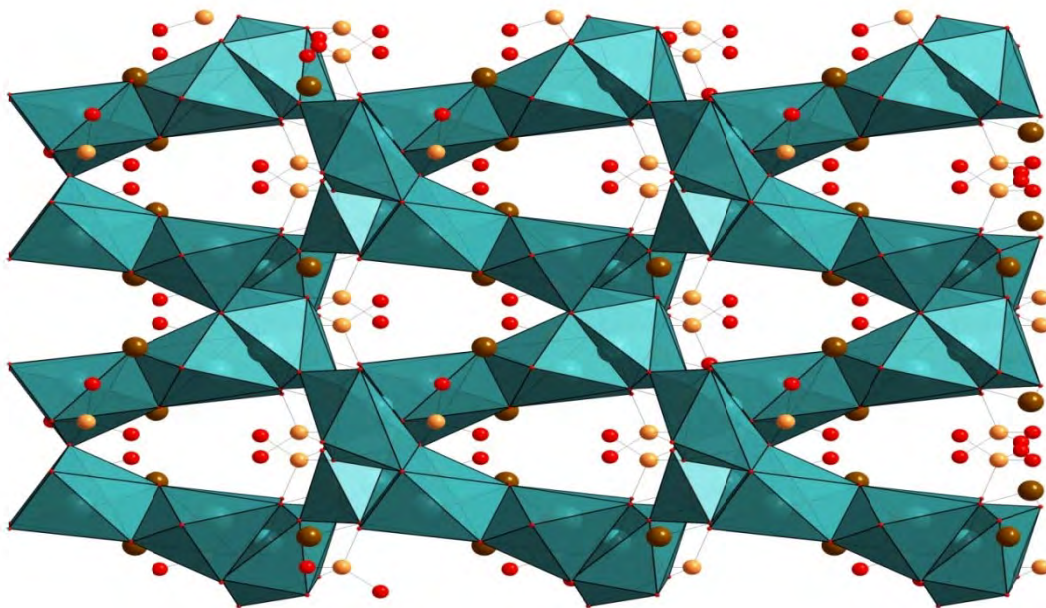


Figure 7: Enchainement du groupement PbO_7 dans structure du composé $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Le groupement VO_6 :

C'est un octaèdre de sommets en oxygène ou l'atome de vanadium occupe le centre (figure 8). Les distances V - O varient entre 1,645 Å et 2,245 Å. Ces distances son en bon accord avec la littérature [9].

Chaque oxygène de ce groupement est commun entre un groupement PO_4 et un autre groupement PbO_7 . Le pontage de ces groupements avec les autres entités de la structure est représenté la figure 9.

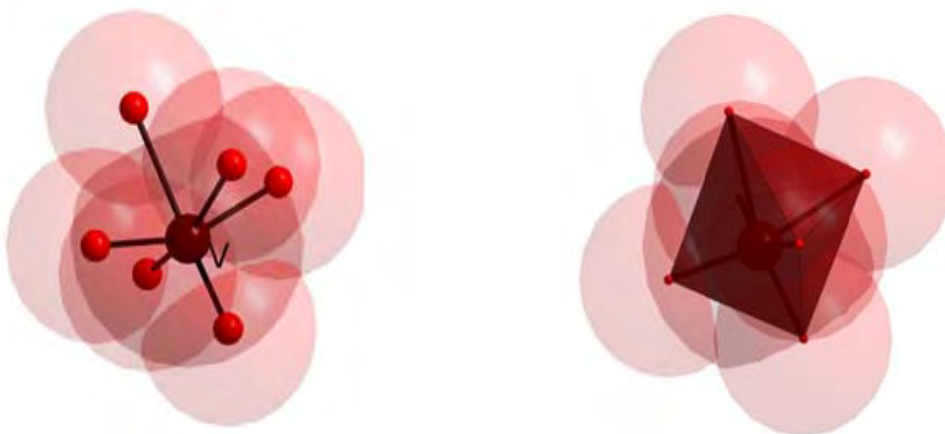


Figure 8 : Représentation du groupement VO_6

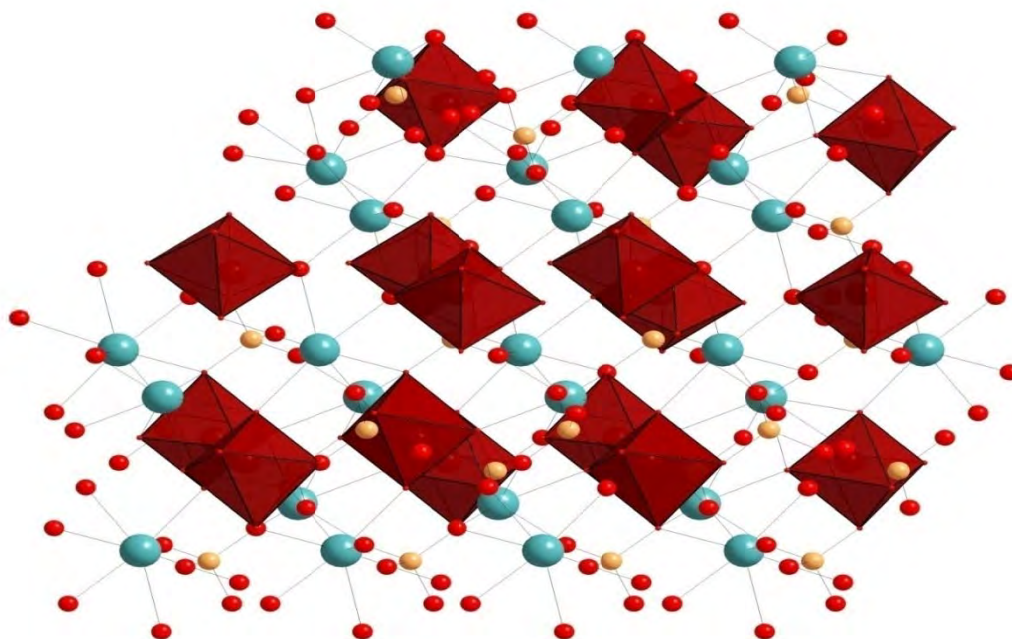


Figure 9 : Pontage des groupements VO_6 dans la structure.

L'enchaînement de ces trois types de polyèdres dans les trois directions de l'espace forme une charpente tridimensionnelle (figure 10-12).

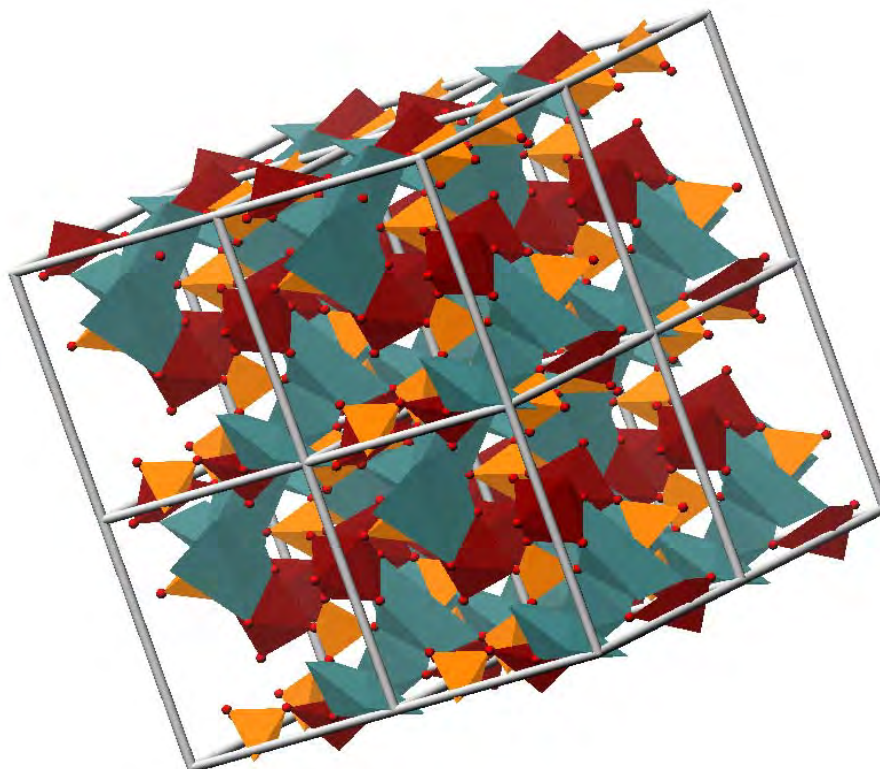


Figure 10 : Enchaînement des polyèdres dans les trois directions de l'espace

L'enchaînement des polyèdres montre l'existence de tunnels parallèles à l'axe a (figure 11), c'est une structure poreuse.

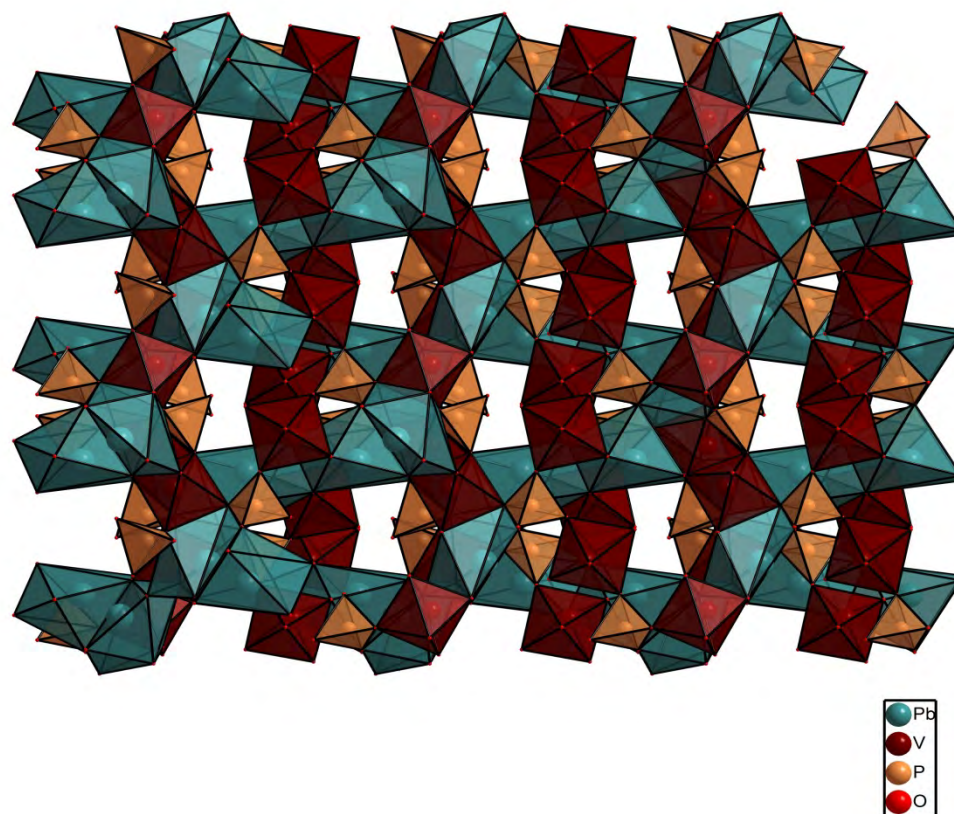


Figure 11 : Projection de la structure sur le plan (100)

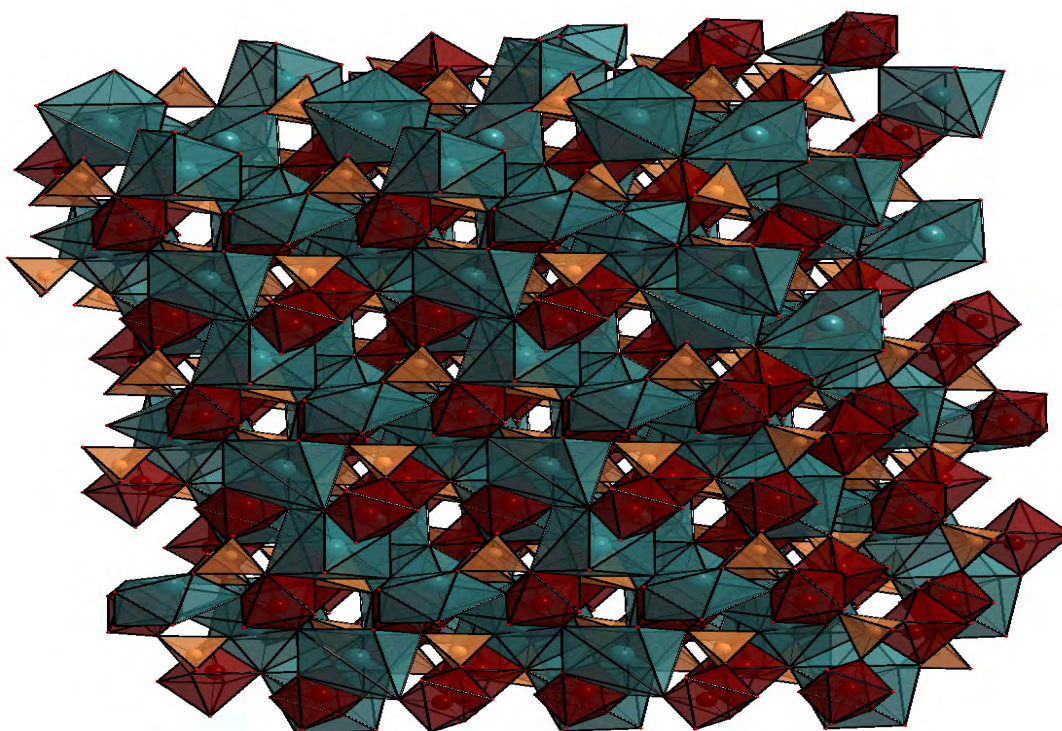


Figure 12 : Vue de la structure selon l'axe b

4. Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons présenté la synthèse par voie hydrothermale d'un phosphate métallique à valences mixte $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ce composé cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace $P21/a$. La structure est tridimensionnelle et présente deux tunnels tout au long de l'axe a par maille.

Références:

- 1- Mourad Hidouri, Mongi, Ben Amara. Acta Cryst. (2009). E65, i66
- 2- Frederic Hatert Acta Cryst. (2009). E65, i30
- 3- Chi-Shen Lee, Sheng-Feng Weng Acta Cryst. (2008). E64, i17
- 4- D.E.C. Cobridge, The structural Chemistry of Phosphorus, Amsterdam: Elsevier, 1974.
- 5- Haushlter R.C. Mundi L.A. (1992). Chem. Mater. 4,31.
- 6- Andre Leclaire, Josiane Chardon ,Bernard Raveau J. Mater. Chem., 2001, 11, 1482–1485
- 7- Young Hoon Lee, Jack K. Clegg, Leonard F, Lindoy, G. Q. Max Lu, Yu-Chul Park, Yang
- 8- A. Grandin, J. Chardon, M. M. Borel, A. Leclaire ,B. Raveau, Acta Crystallogr., Sect. C, 1992, 48, 1113.
- 9- A. Leclaire, J. Chardon, A. Grandin, M.M. Borel, B. Raveau, J. Solid State Chem., 1994, 108, 291.

Conclusion générale

Les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse ont permis l'élaboration et la caractérisation de deux phosphates mixtes d'éléments bi et trivalent pour le premier composé, bi et pentavalent pour le deuxième. Ces résultats qui confirment la richesse structurale des phosphates à charpentes mixtes ont été synthétisés par voie hydrothermale.

Pour le premier composé $\text{Cr}_2\text{Mn}_5(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4$, la résolution structurale par diffraction des rayons X montre qu'il cristallise dans le groupe d'espace P-1 du système triclinique. La structure ne présente pas de tunnels mais des cavités très petites de diamètres ne dépassant pas 1 Å. La structure est isotype à $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ et $\text{M}_7(\text{HPO}_4)_4(\text{PO}_4)_2$ avec $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}$. Suite à une recherche bibliographique faite sur les phosphates métalliques, il nous semble que notre composé est original, pas de structure de composé contenant le chrome ne cristallisant dans ce type de structure.

Pour le deuxième composé $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, la résolution structurale par diffraction des rayons X montre qu'il cristallise dans le groupe d'espace P21/a du système monoclinique. Aussi que la richesse de notre structure en tunnels à cause des groupements PO_4 et les différentes géométries des métaux.

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

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

Résumé :

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à la synthèse hydrothermale et l'étude structurale des nouveaux phosphates mixtes bi et trivalent a base des métaux de transitions. On a réussi d'obtenir deux nouveaux phosphates inorganiques, l'une a base de manganèse et chrome et l'autre a base de plomb et vanadium

Le premier composé est un nouveaux phosphate mixtes a deux métaux le manganèse bivalent et le chrome trivalent $H_2Cr_2Mn_5(PO_4)_6$ qui cristallise dans le groupe d'espace P-1 du système triclinique ou on a un enchainement des polyèdres tridimensionnels laissent apparaitre des cavités intéressantes dans les trois directions de l'espace.

Le deuxième composé est un phosphate mixte a base de plomb bivalent et le vanadium tétravalent $Pb_2V_2O_4(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, l'analyse structurale par diffraction des rayons X montre que ce composé cristallise dans le groupe d'espace P21/a du système monoclinique.les polyèdres s'enchainent périodiquement selon les trois directions et forment des tunnels dans deux directions.

Mots clés :

Phosphates, monocristaux, composés inorganique, analyse par diffractions des rayons X,

Summary:

In this work we were interested in the hydrothermal synthesis and the structural study of new mixed phosphates bi and trivalent has base of metals of transitions We have reussi to obtain two inorganic phosphates, the one has base of manganese and chromium and the other one has lead base and vanadium

The first compound is a new phosphate mixed at two metals the bivalent manganese and the chromium trivalent $H_2Cr_2Mn_5(PO_4)_6$ who crystallizes in the group of space P-1 of the system triclinique .we have an enchainment of the three-dimensional polyhedrons contain interesting cavities in three directions of the space.

The second compound is a mixed phosphate has base of bivalent lead and the vanadium tetravalent $Pb_2V_2O_4(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, the structural analysis by diffraction of the X-rays shows that this compound crystallizes in the group of space P21 /a of the system monoclinique. We have an enchainment of the three-dimensional polyhedrons contain interesting cavities in two directions of the space.

ملخص:

في هذا العمل ركزنا اهتمامنا على التحضير الهيدرو حراري و الدراسة البنيوية لمركبي مزيج فوسفات و معادن ذو درجات تأكسد مختلفة

-بالنسبة للمركب الأول $H_2Cr_2Mn_5(PO_4)_6$ هو عبارة عن مزيج فوسفات بمعدنين، الكروم ثلاثي التأكسد و المغنزيوم ثنائي التأكسد، يتبلور هذا المركب في المجموعة الفضائية P-1، كما أن هذا المركب يحتوي على تسلسل ثلاثي الأبعاد لمتعددات الأوجه تاركة بينها أنفاق لها عدة ميزات في الدراسات الكيميائية .

-بالنسبة للمركب الثاني $Pb_2V_2O_4(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ هو عبارة عن مزيج فوسفات بمعدنين، الفاناديوم رباعي التأكسد و الرصاص ثنائي التأكسد، يتبلور هذا المركب في المجموعة الفضائية P21/a، كما أن هذا المركب يحتوي على تسلسل ثلاثي الأبعاد لمتعددات الأوجه تاركة بينها أنفاق لها عدة ميزات في الدراسات الكيميائية .

الكلمات الدالة:

الفوسفات، الدراسة البنيوية بانكسار الأشعة السينية، مركبات غير عضوية، بلورات