



I) Cristallochimie des Carboxylates Métalliques Inhibiteurs de la Corrosion de Métaux et II) Structure et Magnétisme de Dicarboxylates (téréphtalate et thiophène) de Métaux de Transition

Adel Mesbah

► To cite this version:

Adel Mesbah. I) Cristallochimie des Carboxylates Métalliques Inhibiteurs de la Corrosion de Métaux et II) Structure et Magnétisme de Dicarboxylates (téréphtalate et thiophène) de Métaux de Transition. Autre. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 2008. Français. NNT : 2008NAN10048 . tel-01748444

HAL Id: tel-01748444

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01748444>

Submitted on 29 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

U.F.R. : S. T.M.P.

Ecole Doctorale : E.M.M.A.

Formation Doctorale : Physique et Chimie de la Matière et des Matériaux.

THESE

Présentée pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université Henri POINCARÉ, Nancy I

En Physique et Chimie de la Matière et des Matériaux

Par

Adel MESBAH

I) Cristallochimie des Carboxylates Métalliques Inhibiteurs de la Corrosion de Métaux et II) Structure et Magnétisme de Dicarboxylates (téréphtalate et thiophène) de Métaux de Transition

Soutenue publiquement le 09 septembre 2008 devant la commission d'examen

Membres du jury :

Président :

B. MALAMAN Professeur, Université Nancy I

Rapporteurs :

F. LEROUX Directeur de recherche, UBP Clermont Ferrand II

R. CERNY Maître d'enseignement et de recherche, Université de Genève

Examineurs :

N. GUILLOU Chargé de recherche, Institut Lavoisier (UVSQ)

S. AMMAR-MERAH Professeur, Université Paris 7

J. STEINMETZ Professeur, Université Nancy I

M. FRANÇOIS Professeur, Université Nancy I (directeur de thèse)

À la mémoire de mon père

À ma mère

À ma sœur et mon frère,

À toute ma famille

À tous mes amis, et en particulier Mich François

Remerciements

Je remercie le Directeur du Laboratoire de Chimie du Solide Minérale Pierre Steinmetz, de m'avoir accueilli.

Je souhaite témoigner de ma reconnaissance et faire part de mes sincères remerciements à la personne que je considère comme mon père scientifique, le Pr Michel FRANÇOIS, pour m'avoir formé et supporté pendant toutes ces années, à cet ami avec qui j'ai passé des très bons moments.

Je remercie le Pr Bernard MALAMAN pour tous ses conseils précieux, pour m'avoir initié à la diffraction neutronique et la spectroscopie Mössbauer, pour ses leçons de rigueur scientifique. Merci à lui d'avoir accepté de présider mon jury de thèse.

J'exprime mes plus vifs remerciements aux membres du jury qui ont accepté de juger mon travail. Que Messieurs Radovan CERNY et Fabrice LEROUX trouvent ici toute ma gratitude pour avoir accepté de rapporter ce travail, tout comme Mme Nathalie GUILLOU et Mme Souad AMMAR-MERAH ainsi que M. Jean STEINMETZ qui ont accepté d'en être les examinateurs.

Mes sincères remerciements vont également aux personnes sans qui ce travail n'aurait pu être mené à terme :

Jean-Paul EMERAUX et Ghouti MEDJAHDI pour les mesures de diffraction de rayons X sur poudre.

Lionel ARANDA pour les analyses thermiques et Johann RAVAUX pour les analyses MEB et microsondes ainsi que Jaafar GHANBAJA.

Slimane DAHAOUI, Emmanuel WENGER et Florence PORCHER du LCM3B pour les mesures de diffraction sur monocristal.

Mon travail de thèse a nécessité l'utilisation des grands instruments et je tiens donc à remercier Bachir OULDIAF et Alain DARAMZY de la ligne D1b de l'ILL pour les mesures neutronique, Mme Fabia GOZZO de la ligne MSXA04 du synchrotron Suisse et Mlle Irene MARGIOLAKI de la ligne ID31 à l'ESRF pour les mesures synchrotron.

Je tiens également à saluer mes camardes et amis:

Florimonde LEBEL et Edwige NICOLAS pour ces trois années inoubliables passées auprès de vous, pour ces nombreux délires dans le bureau, pour ces longues soirées, et surtout pour cette soirée à l'Olympia, et enfin pour ces discussions philosophiques interminables qui me manqueront assurément !!!

Je tiens également à honorer ceux qui ont efficacement pris en charge l'organisation du pot de thèse (la beuverie) :

Voraksmy BAN (Yellow) et Ludovic HERICHER (Le Gros). Merci à ce dernier de m'avoir réjoui avec ses subtils petits plats qui m'étaient inconnus.

Johann RAVAUX (The Legend), Lionel ARANDA (Aceveda), Laurent ROYER (le Vosgien), Caroline JUERS (la Marseillaise), Pierric LEMOINE (Sans étiquette), Aurélie CHIARAVALLE (Bob Marley) d'avoir été de fidèles compagnons de route tout au long de ces années.

Je n'oublie pas non plus mes potes Karim, Tchernob (Parigot), Rudy (Le Boulet), les « Thermomen » (Hichem, Ferhath, Ibra, Tewfik).

Enfin, j'associe dans une pensée commune tous mes camardes du labo à qui je souhaite une bonne fin de thèse, en particulier à ceux qui ont une situation précaire.

INTRODUCTION GENERALE	1
TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET OUTILS.....	4
E 1 Méthodes de synthèses	4
E 1-1 Synthèse des poudres	4
E 1-1-1 La coprécipitation	4
E 1-1-2 La voie hydrothermale.....	5
E 1-2 Synthèse des monocristaux	6
E 2 Caractérisation	8
E 2-1 Caractérisations cristallographiques.....	8
E 2-1-1 Diffraction des rayons X	8
E 2-1-1-1 Diffraction des rayons X sur poudre	9
E 2-1-1-1-1 Les rayons X au laboratoire.....	9
E 2-1-1-1-1-1 Mesure en réflexion.....	9
E 2-1-1-1-1-2 Mesure en transmission.....	10
E 2-1-1-1-2 Rayonnement synchrotron	10
E 2-1-1-1-2-1 La ligne ID31 (ESRF).....	10
E 2-1-1-1-2-2 La ligne MSX04SA (SLS)	11
E 2-1-1-1-3 Logiciels utilisés pour le traitement des données sur poudre	12
E 2-1-1-1-3-1 Traitement des données et identification	12
E 2-1-1-1-3-2 L'indexation.....	12
E 2-1-1-1-3-3 La résolution structurale	13
E 2-1-1-1-3-3-1 Le logiciel FOX	13
E 2-1-1-1-3-3-2 Le logiciel EXPO 2004	15
E 2-1-1-1-3-4 L'affinement.....	16
E 2-1-1-1-3-4-1 Contrainte de maille (profile matching).....	16
E 2-1-1-1-3-4-2 L'affinement Rietveld.....	16
E 2-1-1-2 Diffraction des rayons X sur monocristal.....	17
E 2-1-1-2-1 Diffractomètres utilisés	17
E 2-1-1-2-1-1 XCalibur2.....	17
E 2-1-1-2-1-2 Nonius kappa CCD	17
E 2-1-1-2-2 Logiciels utilisés pour le traitement des données	17
E 2-1-2 Diffraction des neutrons sur poudres.....	19
E 2-1-2-1 Principe	19
E 2-1-2-2 Source utilisée	20
E 2-2 Mesures magnétiques.....	21
E 2-3 Analyse thermogravimétrique	22

E 2-4	Observations microscopiques	24
E 2-5	Spectroscopie Mössbauer du ^{57}Fe	24
E 2-6	Spectroscopie XPS.....	28

PARTIE I: CRISTALLOCHIMIE DES CARBOXYLATES METALLIQUES INHIBITEURS DE LA CORROSION DES METAUX..... 32

INTRODUCTION..... 32

Chapitre 1 Les carboxylates de zinc $\text{Zn}(\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{O}_2)_2$ (abrégé $\text{Zn}(\text{Cn})_2$) avec $2 \leq n \leq 18$34

1-1	Résultats antérieurs	34
1-1-1	Evolution des paramètres de maille en fonction de n	34
1-1-2	Structures cristallographiques	36
1-1-2-1	Structure des feuillets de type I et II	37
1-1-2-2	Empilement des feuillets.....	37
1-1-2-3	Le motif de base.....	38
1-1-3	Intérêt industriel	39
1-1-3-1	Caractérisation des dépôts.....	39
1-1-3-1-1	Analyse de surface et l'analyse structurale	39
1-1-3-2	Résistance à la corrosion aqueuse	41
1-1-3-3	Résistance à la corrosion atmosphérique	42
1-1-3-4	Essais de tribologie.....	43

Chapitre 2 Etude cristallographique des mono carboxylates de zinc à longues chaînes $\text{Zn}(\text{Cn})_2$ ($n > 10$) ... 46

2-1	L'undécanoate de zinc ($n = 11$)	46
2-1-1	Synthèse	46
2-1-2	DRX sur monocristal	46
2-1-2-1	Phase I « P21/c »	46
2-1-2-1-1	Collecte des données.....	46
2-1-2-1-2	Résolution structurale	47
2-1-2-1-3	Description structurale et discussion.....	48
2-1-2-2	Phase II « Cc ».....	50
2-1-2-2-1	Collecte des données.....	50
2-1-2-2-2	Résolution structurale	50
2-1-2-2-3	Description structurale et discussion.....	51
2-1-2-3	DRX sur poudre	55
2-1-2-3-1	Phase I ($\text{P2}_1/\text{c}$).....	56
2-1-2-3-2	Phase II (Cc).....	56

2-1-2-3-3	Phases $P2_1/c$ et Cc	57
2-1-2-3-4	Proposition d'un troisième modèle sur poudre (phase III).....	58
2-2	Dodécanoate de zinc ($n = 12$) et le tétradécanoate de zinc ($n = 14$)	61
2-2-1	Synthèse	61
2-2-2	DRX sur monocristal de $Zn(C14)_2$	61
2-2-2-1	Collecte des données	61
2-2-2-2	Résolution structurale.....	62
2-2-2-3	Description structurale.....	63
2-2-3	DRX sur poudre de $Zn(C12)_2$ et $Zn(C14)_2$	65
2-2-3-1	Collecte des données	65
2-2-3-2	Le tétradécanoate de zinc $Zn(C14)_2$	66
2-2-3-2-1	Affinement de Le Bail.....	66
2-2-3-2-2	Affinement Rietveld.....	67
2-2-3-3	Le dodécanoate de zinc $Zn(C12)_2$	67
2-2-3-3-1	Affinement Le Bail	68
2-2-3-3-2	Affinement Rietveld.....	68
2-2-3-4	Description structurale.....	70
2-3	Discussion	71
2-3-1	Mode d'empilement en fonction de n	71
2-3-2	Problèmes de polytypies	71
Chapitre 3	Structures des carboxylates de zinc mixtes $Zn(Cn)(Cn')$	76
3-1	Intérêt et application	76
3-2	Synthèse.....	80
3-3	Diagramme DRX sur poudre de $Zn(C10)(C14)$, $Zn(C10)(C16)$	80
3-4	Indexation et affinement Le Bail	82
3-5	Résolution structurale.....	84
3-6	Description structurale	88
3-7	Discussion	92
Chapitre 4	Carboxylates de magnésium à longues chaînes.....	94
4-1	Résultats antérieurs	94
4-1-1	Structures cristallographiques	94
4-1-1-1	Structure du feuillet	94
4-1-1-2	Empilement des feuillets.....	95
4-1-1-3	Le motif de base.....	96
4-1-2	Intérêt industriel	96
4-2	Décanoate de magnésium $Mg(C_{10}H_{19}O_2)(H_2O)_3$	99
4-2-1	Synthèse	99

4-2-2	Analyse thermogravimétrique	99
4-2-3	Structure cristallographique.....	99
4-2-3-1	Indexation et affinement de Le Bail	99
2-2-3.1	Résolution structurale et affinement Rietveld	100
4-2-3-2	Description structurale et discussion	102
4-3	Sebacate de magnésium $Mg(C_{10}H_{16}O_4)(H_2O)_2$	103
4-3-1	Synthèse	103
4-3-2	Analyse thermogravimétrique	103
4-3-3	Analyse cristallographique	104
4-3-3-1	Indexation et affinement de Le Bail	104
4-3-3-2	Résolution structurale.....	105
4-3-3-3	Affinement Rietveld	106
4-3-3-4	Description structurale et discussion	107
Chapitre 5	Etudes de l'interaction des carboxylates avec les surfaces métalliques.....	112
5-1	Introduction	112
5-2	Résultats antérieurs	113
5-3	Motivation de l'étude XPS sur cuivre monocristallin	114
5-4	Etude XPS de l'heptanoate (NaC7) de sodium avec des monocristaux orientés de cuivre (100) et (110)	115
5-4-1	Préparations des surfaces métalliques	115
5-4-2	Dépôts d'un film mince sur les surfaces de cuivre	116
5-4-3	Résultats.....	116
Résumé	122	
PARTIE II: DICARBOXYLATES (TEREPHTALATE ET THIOPHENE) DE METAUX DE TRANSITION : STRUCTURES ET PROPRIETES MAGNETIQUES.....124		
INTRODUCTION.....124		
Chapitre 1	Etude de l'aqua-hydroxy téréphtalate de nickel en fonction de la température.....	126
1-1	Synthèse.....	126
1-2	Analyse thermogravimétrique	127
1-3	Spectroscopie IR.....	129
1-4	DRX résolue en température	129
1-4-1	Collecte des données	129
1-4-2	Mise en évidence des changements structuraux dus à la déshydratation	130
1-4-3	Rappel : phase A.....	130

1-4-4	Phase B : partiellement déshydraté (intermédiaire).....	132
1-4-4-1	Indexation et affinement Le Bail	132
1-4-4-2	Résolution structurale et affinement Rietveld	133
1-4-4-3	Description structurale et discussion	135
1-4-5	Phase C : anhydre.....	138
1-4-5-1	Indexation et affinement Le Bail	138
1-4-5-2	Résolution structurale et affinement Rietveld	139
1-4-5-3	Description structurale et discussion	143
1-4-6	Récapitulatif et comparaison entre les trois phases A, B et C.....	146
1-5	Etude magnétique.....	147
1-5-1	Comportement magnétique de la phase A	147
1-5-2	Comportement magnétique de la phase B	149
1-5-3	Comportement magnétique de la phase C	150
1-6	Conclusion.....	153
Chapitre 2	: L'aqua hydroxy thiophène de nickel $\text{Ni}_3(\text{OH})_2(\text{O}_2\text{CC}_4\text{H}_2\text{SCO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_4$.....	154
2-1	Synthèse.....	154
2-2	Etude cristallographique	155
2-2-1	Collecte des données	155
2-2-2	Indexation et affinement de Le Bail	155
2-2-3	Résolution structurale	155
2-2-4	Affinement Rietveld	156
2-2-5	Description structurale et discussion	158
2-3	Conclusion.....	166
Chapitre 3	: L'aqua téréphtalate de manganèse $\text{Mn}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$	168
3-1	Synthèse.....	168
3-2	Analyse thermogravimétrique	168
3-3	Spectres IR	169
3-4	Structure cristallographique	170
3-4-1	Indexation et affinement de Le Bail	170
3-4-2	Résolution structurale et affinement Rietveld	171
3-4-3	Description structurale et discussion	173
3-5	Propriétés magnétiques.....	175
3-5-1	Mesures magnétiques.....	175
3-5-2	Structure magnétique par diffraction des neutrons sur poudre.....	178
3-5-2-1	Evolution des diagrammes en fonction de la température	178
3-5-2-2	Affinement Rietveld de la structure nucléaire à 100K	179
3-5-2-3	Structure magnétique à 2K	181

3-6	Conclusion.....	183
Chapitre 4	Etude magnétique des hydroxy-téréphtalates de fer et de manganèse	184
4-1	Structure magnétique du téréphtalate de fer	188
4-1-1	Diffraction des neutrons sur poudre.....	188
4-1-1-1	Structure nucléaire à 100K.....	188
4-1-1-2	Structure magnétique à 2K	189
4-1-2	Spectroscopie Mössbauer du ^{57}Fe	194
4-2	Etude de la structure magnétique du téréphtalate de manganèse.....	197
4-2-1	Diffraction des neutrons sur poudre.....	198
4-2-1-1	Evolution des diagrammes en fonction de la température	198
4-2-1-2	Structure nucléaire à 100K.....	198
4-2-1-3	Structure magnétique à 2K	200
4-3	Conclusions	203
Chapitre 5	Etude des solutions solides $\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x(\text{OH})_2(\text{tp})$	204
5-1	Synthèse.....	204
5-2	Etude structurale	204
5-2-1	DRX sur poudre	204
5-2-1-1	Paramètres de maille en fonction du taux de substitution.....	204
5-2-2	Diffraction anormale par rayonnement synchrotron.....	206
5-3	Etude magnétique.....	210
5-3-1	Diffraction des neutrons	210
5-3-1-1	Structure nucléaire à 100K.....	210
5-3-1-2	Structures magnétiques à 2K	212
5-3-2	Spectroscopie Mössbauer	215
5-3-2-1	Domaine paramagnétique	215
5-3-2-2	Etude préliminaire à 10K.....	217
5-4	Discussion et conclusion	218
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....		220

INTRODUCTION GENERALE

Les travaux présentés dans ce mémoire proviennent de recherches menées au Laboratoire de Chimie du Solide Minéral (LCSM), à la Faculté des Sciences et Techniques de l'université Henri Poincaré de Nancy, sous la direction de Michel FRANCOIS, professeur. Le mémoire est subdivisé en deux parties. La première partie traite de la cristallographie des savons métalliques, des monocarboxylates métalliques, produits résultants des traitements anticorrosion développés au LCSM. La seconde partie concerne les propriétés magnétiques et structurale de matériaux hybrides. Ces deux parties ont en commun d'étudier des matériaux obtenus par 'chimie douce', constitués de métaux divalents pour leur partie minérale (Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Mg) et de carboxylates pour la partie organique. Il s'agit essentiellement de monocarboxylates pour les inhibiteurs de corrosion et de dicarboxylates pour les matériaux à propriétés magnétiques.

Les techniques utilisées pour ces travaux sont tout d'abord décrites dans 'Techniques Expérimentales et Outils' qui est subdivisé en 'Méthodes de synthèse' et 'Caractérisation'. Les méthodes de synthèses comprennent notamment la voie hydrothermale en pression autogène. Les températures de synthèse restent inférieures à 200°C et les maxima de pressions de l'ordre de 5 atmosphères permettent de ranger ces méthodes dans celle de la 'chimie douce'. Les techniques de caractérisation sont d'une part la diffraction des rayons X sur poudre et monocristal. Un grand travail de résolution de structures à partir des poudres a dû être entrepris. Les spectroscopies sont également largement utilisées : IR, la spectroscopie Mössbauer, XPS. Enfin, les analyses thermiques indispensables sont également abondamment employées. Les mesures magnétiques ont été réalisées sur les composés hybrides de la partie II. Les deux thématiques développées ont également fait l'objet de mesures sur les grands instruments. Les savons métalliques de la partie I et les composés hybrides de la partie II ont été mesurés par diffraction à l'aide du rayonnement synchrotron du SLS (Swiss Light Source) et à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facilities). Des mesures de diffraction neutronique à l'ILL (Institut Laue Langevin) ont été réalisées sur les composés magnétiques de la partie II.

Partie I : La première partie intitulée ‘Cristallochimie des Carboxylates Métalliques Inhibiteurs de la corrosion des Métaux’ faite suite à plusieurs thèses développées au LCSM sur les carboxylates métalliques. La plus récente sur le sujet est celle de Sophie JACQUES [1] intitulée ‘*Nouveau traitement de surface du zinc par des acides organiques d'origine végétale : la carboxylation*’. Cette thèse développait un aspect plutôt appliqué de cette recherche et était en grande partie financée par des industriels. Ici, ce sont des aspects plus fondamentaux qui sont étudiés, comme la cristallochimie de ces matériaux. Cette thèse est plus en continuité avec celle de Françoise LACOUTURE [2] intitulée ‘*Synthèse et Caractérisation de Carboxylates Métalliques : Produits de Traitement de Conversion de Surface*’. Les thèses plus anciennes de Christophe RAPIN [3] et Valérie BOUR [4] respectivement sur la protection du cuivre et du fer, ont été les travaux pionniers dans ce domaine au LCSM. Signalons qu’un des atouts majeurs de ces matériaux est d’être élaboré par des procédés écologiques, appelé ‘carboxylation’ en milieu acide, et ‘carboxylation’ en milieu basique, destinés à remplacer des procédés classiques et polluants comme la chromatisation et la phosphatation. Les résultats sont exposés en cinq courts chapitres. Le chapitre 1 constitue un rappel sur les principales caractéristiques cristallochimiques des carboxylates de zinc et montre l’intérêt (industriel) de ce type de traitement anticorrosion. Le chapitre 2 permet d’étendre l’étude cristallographique aux carboxylates de zinc à chaînes longues, la généralisation des caractéristiques cristallochimiques de ces matériaux. Le chapitre 3 propose une étude originale de carboxylates de zinc mixtes, constitués de deux chaînes linéaires de longueurs différentes. Le chapitre 4 est consacré à la structure cristallographique de $\text{Mg}(\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_3$ est montrée et enfin dans le chapitre 5 de cette première partie, une étude préliminaire par XPS (X ray Photo Spectroscopy) sur monocristaux orientés de cuivre d’un film d’heptanoate de cuivre est exposée.

Partie II : La deuxième partie est intitulée ‘Dicarboxylates (téréphtalate et thiophène) de Métaux de Transition : Structures et Propriétés Magnétiques’. Elle est subdivisée en cinq chapitres. Cette thématique avait déjà démarrée au LCSM à l’occasion du travail de thèse de Anne CARTON [5] et se raccroche au GDR n° 2922 ‘MHOM’ (Matériaux Hybrides Organisés Multifonctionnels). Le chapitre 1 concerne l’étude des propriétés structurales et magnétiques de l’aqua-hydroxy téréphtalate de nickel en fonction de la deshydratation provoquée par un chauffage modéré. Les structures, résolues *ab-initio* à partir de la diffraction sur poudre, de l’aqua hydroxy thiophène de nickel $\text{Ni}_3(\text{OH})_2(\text{O}_2\text{CC}_4\text{H}_2\text{SCO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ et de

l'aqua téréphtalate de manganèse $\text{Mn}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$ sont décrites en chapitres 2 et 3 respectivement. Le deuxième composé a fait l'objet d'une étude originale des propriétés magnétiques. Le chapitre 4 est essentiellement axé sur les propriétés magnétiques des téréphtalates de fer et de manganèse $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{tp}$ et $\text{Mn}_2(\text{OH})_2\text{tp}$. Le chapitre 5 traite des propriétés magnétiques et structurales des composés bimétalliques $\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x(\text{OH})_2(\text{tp})$. Les chapitres 3, 4 et 5 utilisent notamment la diffraction des neutrons. L'étude des composés au fer des chapitres 4 et 5 bénéficient de l'apport de la spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe .

Techniques expérimentales et outils

E 1 Méthodes de synthèses

Les méthodes de synthèse décrites ici concernent des matériaux hybrides. Ce sont des monocarboxylates métalliques ou savons métalliques traités dans la partie I de ce mémoire et des dicarboxylates de métaux de transition traités en partie II. Les métaux étudiés (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mg) sont tous divalents. De manière générale, les paramètres qui gouvernent ces synthèses [6] sont le pH, la température, la concentration, la durée de la synthèse, la pression et éventuellement l'utilisation d'un agent structurant (pipérazine[7] ou hydrazine). Nous distinguons dans ces méthodes de synthèses celles qui permettent l'obtention de composés polycristallins ou **poudres** de celles qui donnent des **monocristaux** pour des études par diffraction des rayons X.

Des paramètres de synthèse plus précis sont donnés par la suite pour chaque nouvelle phase. Ici nous décrivons les méthodes générales de synthèse utilisées pour ces travaux.

E 1-1 Synthèse des poudres

La synthèse des produits sous forme de poudre est réalisée par coprécipitation ou par voie hydrothermale. Quelque soit la méthode, les phases solides obtenues sont filtrées, lavées à l'eau distillée ou dans un mélange eau/alcool puis séchées en dessiccateur. La voie hydrothermale a été essentiellement utilisée pour les hydroxy-dicarboxylates métalliques.

E 1-1-1 La coprécipitation

Cette méthode requiert l'addition d'une solution contenant le ou les sels métalliques dans une solution de carboxylate [8, 9]. Cette solution est obtenue à partir de l'acide carboxylique et de NaOH. Le produit est obtenu sous la forme d'un précipité qui est filtré, lavé puis séché. Notons que cette méthode est également utilisée dans la littérature pour la synthèse des Hydroxydes Doubles Lamellaires [10] contenant par définition des cations divalents et trivalents.

La coprécipitation est réalisée en contrôlant le pH et nécessite l'utilisation d'un titrimètre comme le montre la Figure 1.

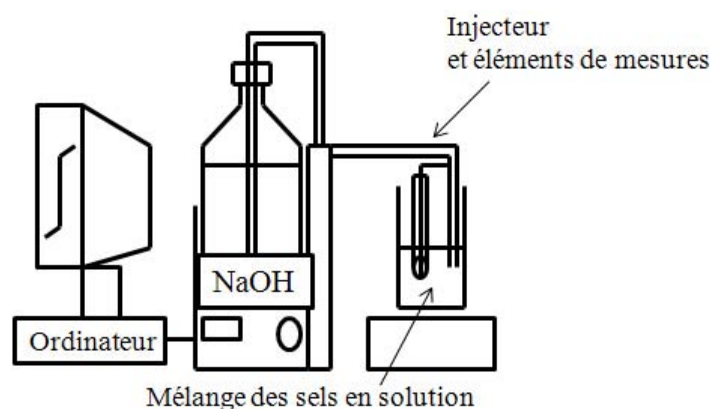
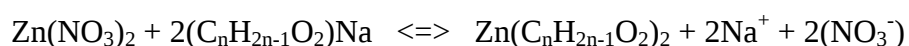


Figure 1 : Schéma de montage de la méthode de coprécipitation

A titre d'exemple, nous détaillons ici la synthèse des savons métalliques à base de zinc notés Zn(II)(Cn)_2 où $\text{Cn} = \text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{O}_2$ qui s'effectuent selon la réaction suivante :



Le carboxylate de sodium est versé lentement dans la solution de nitrate de zinc. Le pH est constamment contrôlé car il doit rester proche de 5 afin d'éviter la précipitation d'espèces hydroxylées. La coprécipitation de l'hydroxy-carboxylate nécessiterait de travailler à pH plus élevé comme c'est le cas pour l'étude de l'hydroxy-heptanoate de zinc [11].

Il est important de signaler qu'au delà de 10 atomes de carbone ($n > 10$) dans la chaîne carbonée, la solubilité du carboxylate de sodium est faible. Pour y remédier, il devient nécessaire de maintenir le système à environ 40°C.

E 1-1-2 La voie hydrothermale

Cette méthode de synthèse est bien connue et souvent utilisée pour la synthèse des complexes de coordination, des cristaux microporeux ou des matériaux hybrides de type 'MOFs' [12]. Elle consiste à faire réagir les sels ou les hydroxydes en milieu aqueux comme dans le cas de la synthèse par coprécipitation mais à une température supérieure à 100°C et à une pression supérieure à la pression atmosphérique. La solution obtenue est donc placée dans une bombe hydrothermale schématisée sur la Figure 2. Les bombes utilisées (fabrication maison) permettent de travailler jusqu'à 200°C et sous pression autogène qui atteint environ 10 atmosphères à cette température. Comparée à la méthode précédente, la méthode hydrothermale permet d'obtenir des phases mieux structurées. Les béchers en téflon utilisés ont un volume de 23 et 45 mL.

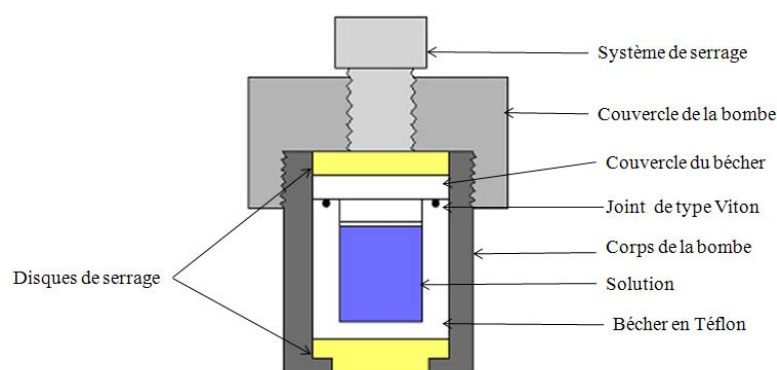


Figure 2 : Schéma de la bombe hydrothermale utilisée lors des synthèses, en coupe

Cette méthode a été employée pour la synthèse des hydroxy-dicarboxylates des métaux de transition. Le sel métallique précisément pesé est dissous dans l'eau puis ajouté à une solution de carboxylate de sodium. Le rapport molaire sel métallique/carboxylates varie entre 1/3 et 1 selon le besoin de la synthèse. Le volume total de la solution est de 15 ou de 40 mL selon la taille de la bombe utilisée. La solution est ajustée à pH basique (entre 8-10) par ajout de NaOH (2M). La bombe est placée dans une étuve portée à la température de 150°C pendant 3-5 jours. Les produits sont obtenus sous forme de poudre de différentes couleurs suivant les sels de métaux utilisés. Ces poudres sont ensuite lavées par centrifugation plusieurs fois dans un mélange eau/éthanol. Elles sont séchées à l'air libre ou sous dessiccateur.

E 1-2 Synthèse des monocristaux

Des cristaux de carboxylates de zinc ont été obtenus par recristallisation lente dans le méthanol absolu en baissant la température d'environ un demi-degré par jour. Pour réaliser cette cristallisation, 10 mg de poudre environ, obtenus comme il est décrit précédemment, sont solubilisés dans 200 ml de méthanol absolu à 55°C. Les cristaux sont récupérés quand les solutions atteignent la température ambiante. Le montage utilisé est représenté sur la Figure 3.



Figure 3: Manipulation de recristallisation montrant les cristallisoirs et le système de régulation connecté aux thermomètres à contact de mercure.

Des plaquettes de $\text{Zn}(\text{C11})_2$ obtenues au bout d'un mois environ sont montrées sur la Figure 4. Les dimensions moyennes de ces plaquettes rectangulaires sont d'environ $200 \times 100 \mu\text{m}$ dans le plan et d'une épaisseur de $20 \mu\text{m}$. Ceci est un résultat encourageant dans la mesure où les cristaux obtenus auparavant, par simple évaporation lente dans le solvant (alcool), se présentaient généralement sous forme de plaquettes beaucoup plus fines ($2\text{-}5 \mu\text{m}$ seulement), donc plus fragiles et diffractant relativement peu.

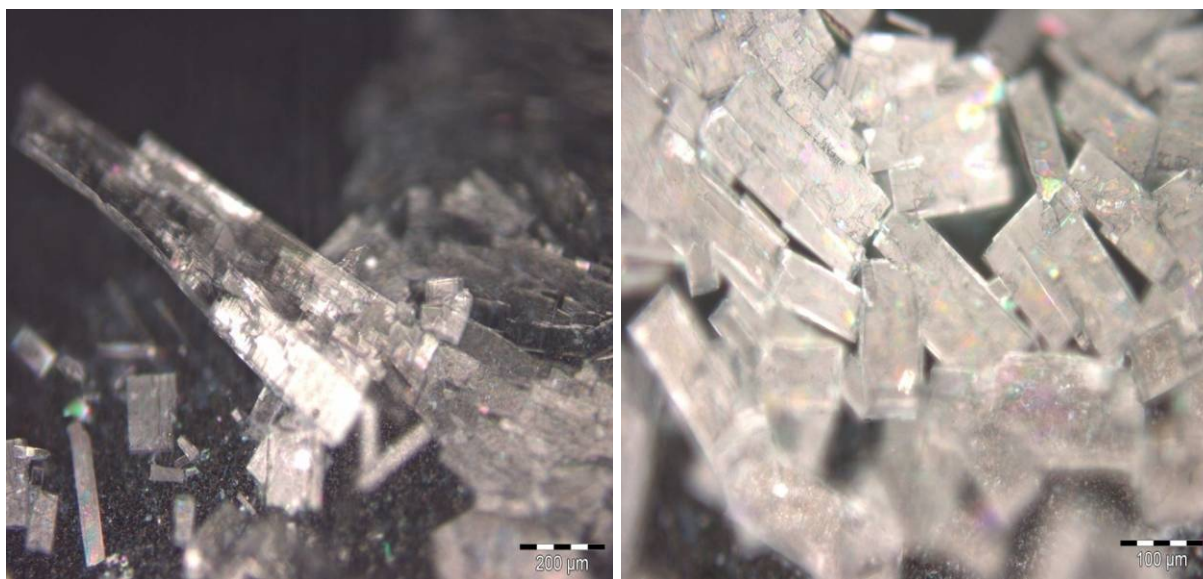


Figure 4: Cristaux de $\text{Zn}(\text{C11})_2$ vus en microscopie optique

Les cristaux sélectionnés (monophasés et relativement grands) sont triés et collés sur une tige de silice avec de la graisse à vide et montés sur une tête goniométrique pour l'étude structurale sur monocristal.

E 2 Caractérisation

Les techniques de caractérisation et les appareils utilisés pour l'étude des propriétés structurales et physiques des produits synthétisés sont brièvement décrits ci-dessous.

E 2-1 Caractérisations cristallographiques

La diffraction des rayons X et des neutrons représente la technique la plus utilisée pour ces travaux, avec notamment plusieurs séjours sur les grands instruments (ESRF, SLS, ILL).

E 2-1-1 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est le nec plus ultra des techniques de caractérisation en chimie du solide. Elle permet une connaissance des matériaux à l'échelle atomique. Il faut malgré tout posséder des solides bien structurés, sans quoi la résolution des structures reste difficile.

Nous rappelons d'abord quelques principes fondamentaux de la diffraction. Après la diffraction sur monocristal, nous nous arrêterons un peu plus longuement sur la diffraction sur poudre, qui a permis dans plusieurs cas la résolution structurale *ab-initio*.

Rappelons que l'intensité des pics de Bragg est proportionnelle au facteur de structure qui s'écrit :

$$F(\vec{H}) = \sum_i f_i(\vec{H}) e^{(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_i)}$$

Un atome à une température donnée vibre autour de sa position d'équilibre $\vec{r}_0$ avec :

$$\vec{r}_e = \vec{r}_0 + \vec{u}$$

Donc la formule du facteur de structure devient :

$$F(\vec{H}) = \sum_i f_i(\vec{H}) e^{(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_{0i})} e^{(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{u}_i)}$$

$$F(\vec{H}) = \sum_i f_i(\vec{H}) e^{(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_{0i})} \cdot W_i(H)$$

Avec $W_i(H)$ est le facteur de Debye Waller de l'atome i à la température T

$$W_i(H) = e^{(2\pi i (\vec{H} \cdot \vec{u}_i))} = e^{(8\pi^2 \langle u_i^2 \rangle \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2})} = e^{(B_i \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2})}$$

B_i est le facteur de déplacement thermique isotrope de l'atome i $B_i = 8\pi^2 \langle u_i^2 \rangle$

E 2-1-1-1 Diffraction des rayons X sur poudre

La majorité des produits ont été obtenus sous forme de poudre. Seuls certains savons métalliques de la partie I ont pu être obtenus sous forme de monocristaux. Mais, même dans ce cas, la cristallinité décroît fortement à mesure que les longueurs de chaînes augmentent. Tous les matériaux de la partie II, c'est-à-dire les dicarboxylates, ont été obtenus sous forme de poudre. Cette technique a donc été largement utilisée.

E 2-1-1-1-1 Les rayons X au laboratoire

Le LCSM possède un diffractomètre X'Pert Pro de chez Panalytical [13] de géométrie Bragg-Brentano. Il s'agit plus précisément d'une configuration dite $(\theta - \theta)$ (contrairement au classique $(\theta - 2\theta)$), où l'échantillon est fixe et horizontal alors que la source et le détecteur sont en mouvement. Ce diffractomètre est muni d'une anticathode en cuivre délivrant une radiation qui est filtrée ($\lambda_{K\alpha 1,2} = 1,5418 \text{ \AA}$) ou monochromatisée à l'aide d'un miroir hybride ($\lambda_{K\alpha 1} = 1,54056 \text{ \AA}$). Le diffractomètre est piloté par le logiciel « *X'Pert Data Collector* ».

La détection s'effectue avec le détecteur X'celerator utilisant la technologie STMS (Real Time Multiple Strip) ce qui permet de réduire d'une façon considérable la durée de la mesure et éviter la saturation du détecteur. Grâce à son système d'optique PreFIX(TM) interchangeable et ses supports porte-échantillons, le diffractomètre X'pert pro offre une flexibilité remarquable pour passer d'un montage à l'autre (réflexion, transmission, etc....).

Pour cette étude deux types de mesures ont été utilisées, en réflexion et en transmission.

E 2-1-1-1-1-1 Mesure en réflexion

Cette configuration a été essentiellement utilisée pour l'identification des phases. Pour les mesures résolues en température (mesure des paramètres de maille et suivi des modifications structurales en fonction de la température), les échantillons sont placés dans la chambre HTK 450 de 'Anton Paar'. Cette chambre permet des mesures entre 100 et 723 K.

Le montage en réflexion est montré sur la Figure 5.

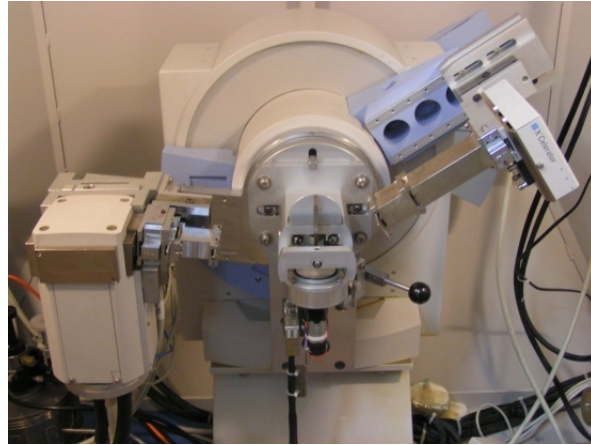


Figure 5: Le diffractomètre X'pert pro (montage en réflexion)

E 2-1-1-1-2 Mesure en transmission

Les mesures en transmission ont été utilisées pour des études structurales plus fines. L'échantillon à caractériser est placé dans un capillaire de diamètre 0,5 à 1 mm (tube de Lindeman) en rotation continu autour de l'axe ϕ . Cette configuration a pour but de diminuer les éventuels effets de l'orientation préférentielle, courante dans ces matériaux lamellaires. L'utilisation d'un miroir hybride (miroir de Göbel plus deux monocristaux de silicium, en optique primaire) permet de travailler avec la radiation monochromatique $K_{\alpha 1}$ du cuivre ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) sans trop de perte d'intensité. La détection est également réalisée par le détecteur X'Celerator (voir plus haut). Les temps d'acquisition sont tout de même nettement plus longs que pour le montage en réflexion. Une bonne mesure dure typiquement de 8 à 12 heures.

E 2-1-1-2 Rayonnement synchrotron

Des expériences ont été effectuées en utilisant le rayonnement synchrotron de l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facilities) [14] sur la ligne **ID31** et au SLS (Swiss Light Source) [15, 16] sur la ligne **MSX04SA**. Toutes les mesures ont été effectuées en capillaires tournant (transmission) et à basse température (100 K) afin de réduire l'agitation thermique. Pour cela nous avons utilisé un dispositif à jet d'azote (Cryojet) dirigé au niveau du capillaire. Les principales caractéristiques de ID31 et MSX04SA sont décrites ci-dessous.

E 2-1-1-2-1 La ligne ID31 (ESRF)

Le diffractomètre installé sur la ligne ID31 est montré sur la Figure 6 a). Ce diffractomètre à très haute résolution a la particularité d'être muni de neuf détecteurs à scintillation précédés chacun d'un cristal analyseur Si (111) [17] (Figure 6 b)). Nous l'avons utilisé dans la géométrie en transmission (DS) avec le montage en capillaire. Il faut noter la possibilité de translater de manière automatique l'échantillon suivant l'axe de rotation du capillaire. Cette

possibilité permet de limiter le temps d'exposition sur une zone du capillaire. Elle est nécessaire pour l'étude d'échantillons sensibles aux flux très intenses de la radiation synchrotron.

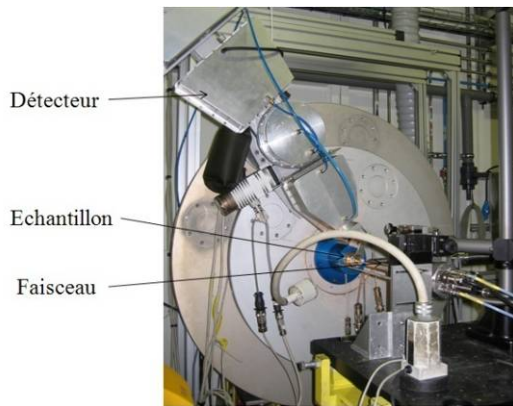
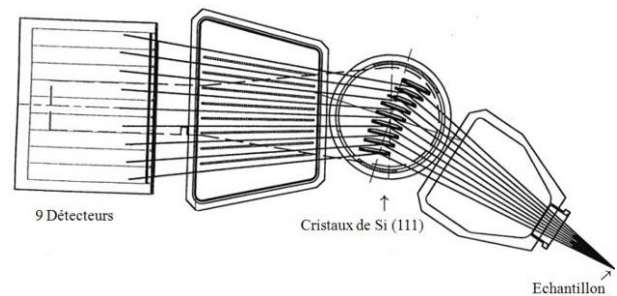


Figure 6: a) Le diffractomètre de ligne ID31



b) Schéma du détecteur de la ligne ID31

E 2-1-1-2-2 La ligne MSX04SA (SLS)

Le diffractomètre sur poudre [18] installé sur la ligne MSX04SA permet l'utilisation de deux systèmes de détection (voir Figure 7). Pour la très haute résolution (largeur intrinsèque = 0.001°), le système contient cinq cristaux analyseurs de Si (111). Pour des mesures très rapides mais avec une résolution un peu moins bonne (largeur intrinsèque = 0.004°), c'est un 'microstrip' qui est utilisé [19]. Le **microstrip** est un détecteur ultra rapide en forme de banane contenant pas moins de 15360 semi-conducteurs intégrés et distribués sur une plage angulaire de 60° en 2θ . Il peut être utilisé par exemple pour mesurer des échantillons qui se dégradent sous le flux intense des photons X ou bien pour l'étude de transitions structurales.

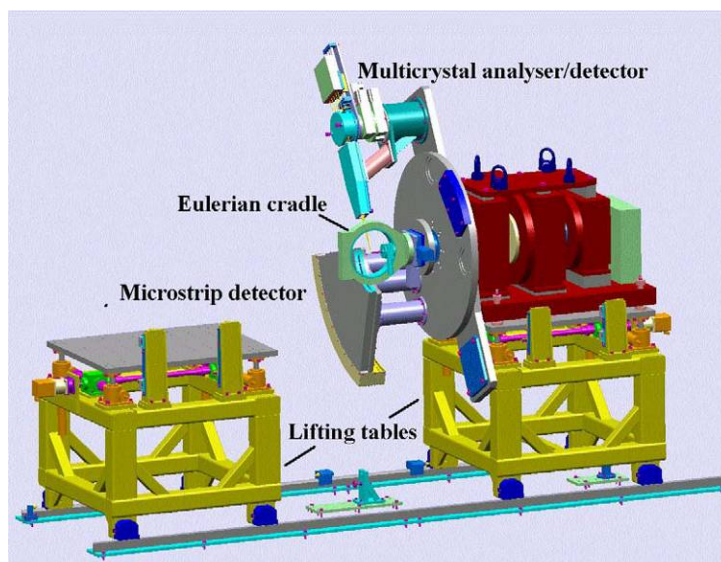


Figure 7 : Schéma du diffractomètre sur poudre de la ligne MSX04SA au SLS

E 2-1-1-1-3 Logiciels utilisés pour le traitement des données sur poudre

Plusieurs logiciels ont été utilisés pour l'identification, l'indexation, la résolution et l'affinement Rietveld des structures cristallines. Ces logiciels sont présentés ci-dessous.

E 2-1-1-1-3-1 Traitement des données et identification

Les logiciels Diffrac^{plus} Evaluation [20] et X'Pert HighScore Plus [13] ont été essentiellement utilisés pour l'identification des phases. La base de données PDF (*Powder diffraction file, set 1 à 49*) est incorporée dans ces deux logiciels.

E 2-1-1-1-3-2 L'indexation

Le module **Reflex** intégré dans le système 'MS Modeling' version 3.0 d'Accelrys a été utilisé pour l'indexation des diagrammes de poudre. Plusieurs logiciels d'indexation sont intégrés dans Reflex : TREOR90, DICVOL91, ITO15 et X-Cell [21]. Les trois premiers sont les plus anciens.

Par rapport à ces derniers, le logiciel X-Cell présente la particularité de permettre également une recherche du groupe d'espace. Les intensités sont prises en compte pour l'analyse des extinctions systématiques. Dans ce travail, nous l'avons très souvent utilisé. Comme DICVOL91, il recherche les mailles par dichotomie et prend aussi en compte le 'décalage du zéro'. Mais contrairement à DICVOL91 il est possible de tenir compte de la présence d'impuretés éventuelles. La définition du facteur de mérite dans 'X'Cell', reportée parfois dans le texte, est la suivante :

$$Fa = (\bar{\theta} / \overline{|\Delta\theta|})(N_{obs} / N_{calc})(4,5 / N_{par})$$

$\overline{|\Delta\theta|}$ est la moyenne absolue de la différence entre les positions des pics observés et calculés, N_{obs} et N_{calc} sont les nombres des pics observés et calculés respectivement. N_{par} est le nombre de paramètres à déterminer incluant le décalage du zéro et les paramètres de maille.

E 2-1-1 -1-3-3 La résolution structurale

La détermination structurale par les méthodes de résolution ab initio à partir de données de diffraction des rayons X sur poudre a été plusieurs fois nécessaire dans ce travail. Les deux logiciels FOX [22] et EXPO 2004 [23] ont été utilisés à cette fin. Ils sont basés sur des méthodes différentes qui sont brièvement décrites ci-dessous.

E 2-1-1-1-3-3-1 Le logiciel FOX

Le logiciel Fox [22] est basé sur une approche dans l'espace direct. Il utilise un algorithme d'optimisation globale où il s'agit d'explorer la fonction χ^2 (voir plus loin) pour trouver le minimum global. Les modèles sont générés par des méthodes aléatoires de type Monte Carlo par le biais de deux algorithmes de minimisation (simulated annealing et parallel tempering). Le chemin vers la solution est fait en évaluant la fonction coût (CF) calculée par exemple à partir de χ^2 . L'algorithme du 'recuit simulé' est reproduit sur la Figure 8.

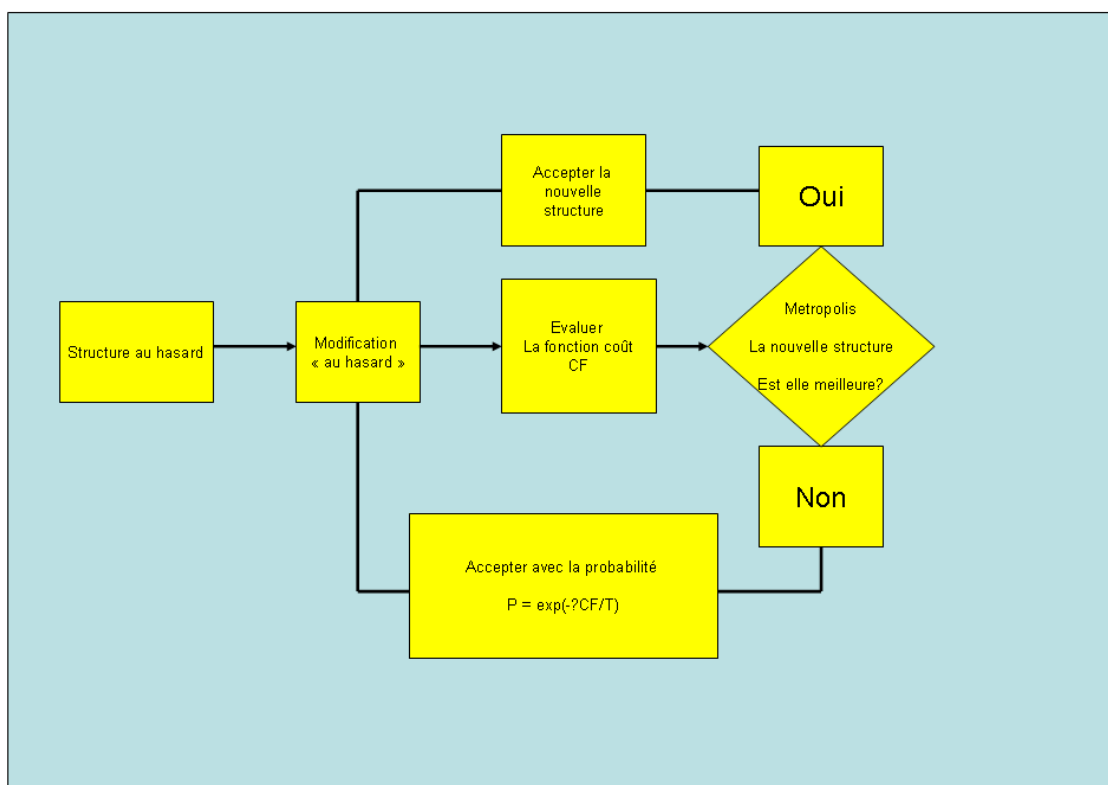
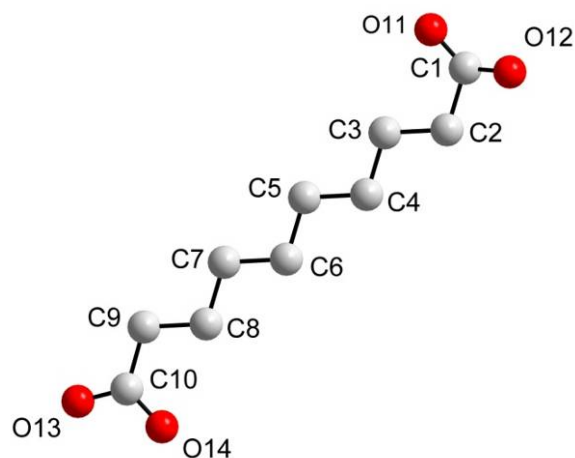


Figure 8: Algorithme pour la méthode d'optimisation par 'recuit simulé'.

Travaillant dans le réseau direct, le logiciel FOX est bien adapté pour la résolution de structures organiques et organométalliques. En effet la connexion des atomes (espace direct) pourra être définie par une matrice Z ('Z-matrix') ou matrice des contraintes. Elle est définie par les distances, les angles directs et les angles dièdres de la molécule. Le nombre de paramètres libres est ainsi limité ce qui permet de réduire la complexité de la fonction χ^2 . Les 'Z-matrix' correspondant aux molécules de sébacate et téréphtalate sont reportés sur la Figure 9.

14

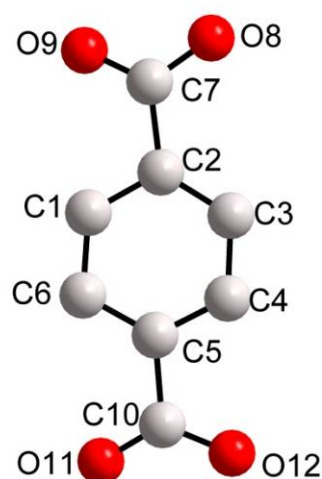
C	1						
C	1	1.54					
C	2	1.54	1	109			
C	3	1.54	2	250	1	0	
C	4	1.54	3	250	2	0	
C	5	1.54	4	250	3	0	
C	6	1.54	5	250	4	0	
C	7	1.54	6	250	5	0	
C	8	1.54	7	250	6	0	
C	9	1.54	8	250	7	0	
O	1	1.25	2	120	3	0	
O	1	1.25	2	240	3	0	
O	10	1.25	9	120	8	0	
O	10	1.25	9	240	8	0	



Géométrie de la molécule de sébacate

12

C	1						
C	1	1.39					
C	2	1.39	1	120.			
C	3	1.39	2	120.	1	0.0	
C	4	1.39	3	120.	2	0.0	
C	1	1.39	2	120.	3	0.0	
C	2	1.54	1	120.	6	180.0	
O	7	1.28	2	120.	1	0.0	
O	7	1.28	2	120.	1	-180.0	
C	5	1.54	4	120.	3	-180.0	
O	11	1.28	5	120.	4	0.0	
O	12	1.28	5	120.	4	-180.0	



Géométrie de la molécule de téréphtalate

*Figure 9 : Z-matrix des molécules de sébacate (Haut) et de téréphtalate (Bas)***E 2-1-1-1-3-3-2 Le logiciel EXPO 2004**

Ce logiciel [23] permet la décomposition et l'extraction des intensités intégrées à partir d'un diagramme de poudre. La détermination structurale est réalisée en utilisant les méthodes directes (dans le réseau réciproque) [24]. Le logiciel permet de travailler directement à partir du diffractogramme ou bien à partir d'un fichier *.hkl contenant comme information l'indexation hkl des plans, la largeur à mi hauteur du pic de Bragg et le facteur de structure au

carré. Ce fichier peut être créé par Fullprof_suite dans le mode ‘Profil-matching’ ou affinement de Le Bail.

E 2-1-1-1-3-4 L’affinement

Le logiciel Fullprof_suite [25, 26] a été utilisé pour des affinements avec contraintes de maille (profil matching) ou pour des affinements Rietveld.

E 2-1-1-1-3-4-1 Contrainte de maille (profile matching)

Le mode ‘profil matching’ est utilisé pour vérifier les solutions données par la procédure d’indexation. Cette routine permet également l’extraction des intensités. Dans le logiciel Fullprof_Suite, l’extraction des intensités est réalisée en utilisant la méthode de ‘Le bail’ [28]. C’est une méthode basée sur les affinements par moindres carrés. L’autre grande méthode, la méthode ‘Pawley’[27].

E 2-1-1-1-3-4-2 L’affinement Rietveld

Cette méthode [29] consiste à minimiser la quantité χ^2 . Des contraintes dites ‘douces’ sur les distances inter atomiques et les angles directs peuvent être imposées. Les différents critères statistiques rencontrés pour les affinements sont reportés ci-dessous.

$$R_p = 100 \left[\frac{\sum_i |Y_{oi} - Y_{ci}|}{\sum_i |Y_{oi}|} \right]$$

$$R_{wp} = 100 \left[\frac{\sum_i w_i |Y_{oi} - Y_{ci}|^2}{\sum_i w_i |Y_{oi}|^2} \right]^{1/2}$$

$$R_{Bragg} = 100 \left[\frac{\sum_k |I_{ok} - I_{ck}|}{\sum_k |I_{ok}|} \right]$$

$$R_F = 100 \left[\frac{\sum_k |F_{ok} - F_{ck}|}{\sum_k |F_{ok}|} \right]$$

$$\chi^2 = [R_{wp}/R_{exp}]^2$$

$$R_{exp} = 100 \left[n - p / \sum_i w_i Y_{oi}^2 \right]^{1/2}$$

Avec Y_{O_i} et Y_{C_i} , les intensités observées et calculées du diffractogramme pour chaque point i , I_{O_k} et I_{C_k} , les intensités intégrées observée et calculée pour chaque pic de Bragg k , $n-p$ est le nombre de degrés de liberté.

F_{O_k} et F_{C_k} , les facteurs de structures observées et calculées pour chaque pic de Bragg k . Pour la modélisation des profils, la fonction de Thompson-Cox-Hastings (fonction pseudo-Voigt convoluée avec la fonction d'asymétrie due à la divergence axiale) a souvent été utilisée. C'est la fonction 7 dans le logiciel 'Fullprof_suite'.

E 2-1-1-2 Diffraction des rayons X sur monocristal

Les monocristaux obtenus sont extraits puis collés sur une tige de silice ou de verre sous la loupe binoculaire. Les tiges sont elles-mêmes collées sur des douilles en laiton. Pour le collage nous avons le plus souvent utilisé de la graisse à vide qui se fige à basse température. Elle présente en outre l'avantage par rapport à des colles telles que les résines ou la cyanolite d'éviter des effets de contraintes mécaniques sur les cristaux.

E 2-1-1-2-1 Diffractomètres utilisés

E 2-1-1-2-1-1 XCalibur2

Le diffractomètre à quatre cercles « Xcalibur2 Oxford Diffraction » [30] équipé du détecteur 2D « Sapphire2 » a été utilisé. La source est un tube à RX scellé avec une anticathode en molybdène (3kW, $\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$) muni d'un système d'optimisation du flux. Un dispositif à flux d'azote (Cryojet) permet de travailler de l'ambiante jusqu'à 100 K. Le diffractomètre est piloté par un PC fonctionnant sous le système d'exploitation Windows.

E 2-1-1-2-1-2 Nonius kappa CCD

Ce diffractomètre [20] est constitué d'un Générateur FR 590 à tube scellé (3 kW en foyer fin avec anticathode en Mo, $\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$), d'un goniomètre à quatre cercles Nonius Kappa CCD, d'un monochromateur en graphite et d'un détecteur bidimensionnel de type CCD. Un système de refroidissement sous flux d'azote (Cryostream) permet de mesurer de l'ambiante à 100 K. Le diffractomètre est piloté par un PC fonctionnant sous le système d'exploitation Linux.

E 2-1-1-2-2 Logiciels utilisés pour le traitement des données

Les divers logiciels utilisés pour le traitement des données sur monocristal sont répertoriés dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Les divers logiciels utilisés pour le traitement des données sur monocristal

Nom du logiciel	Description
COLLECT [31]	Logiciel d'acquisition des intensités sur le diffractomètre « Nonius Kappa CCD ».
Crysalis 171 [32]	Logiciel d'acquisition et de réduction des données du diffractomètre 'Xcalibur2'
DENZO-SMN [33]	Logiciel d'acquisition et de réduction des données du diffractomètre 'Nonius Kappa –CCD'
Chaîne DREAR [34]	SORTAV : programme moyennant les réflexions équivalentes, et permettant les corrections d'absorption par une méthode empirique (méthode des harmoniques sphériques)
SIR 2004 [35]	Logiciel permettant la résolution structurale par les méthodes directes (dans le réseau réciproque)
SHELX97 [36]	Logiciel d'affinement des structures à partir des F_o par la méthode des moindres carrés

Définition des facteurs de confiances rencontrés dans les tableaux de résultats

La cohérence des données est contrôlée par la valeur du facteur R_{int}

$$R_{int} = \frac{\sum_n (I_n - \bar{I})}{\sum_n (I_n)} \quad \text{avec } n, \text{ le nombre de réflexions d'intensité } I \text{ et } \bar{I} \text{ est}$$

l'intensité moyenne calculée pour les réflexions équivalentes.

Pour l'affinement, les facteurs de confiance sont définis comme il suit :

$$R1 = \frac{\sum_n (F_{o_n} - F_{c_n})}{\sum_n F_{o_n}} \quad wR2 = \sqrt{\frac{\sum_n w_n (F_{o_n} - F_{c_n})^2}{\sum_n w_n (F_{o_n})^2}}$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum w_n (F_{o_n} - F_{c_n})^2}{n - p}} = \text{Goof (Goodness of fit)}$$

Pour ces trois formules, n est le nombre de réflexions, p le nombre de paramètres, F_o et F_c , les facteurs de structure observés et calculés. Le facteur de pondération w est défini par $w^{-1} = \sigma^2 F_o + g F_o^2$ où σ est la déviation standard de F_o et g une fonction empirique.

E 2-1-2 **Diffraction des neutrons sur poudres**

E 2-1-2-1 **Principe**

Le neutron est une particule électriquement neutre de spin 1/2 et porteuse d'un moment magnétique de $1,913 \mu_N$. Sa neutralité électrique lui confère un fort pouvoir pénétrant et la longueur d'onde pour les neutrons thermiques ($\lambda \approx 2\text{\AA}$) est de l'ordre de grandeur des distances interatomiques dans un cristal. Le rayonnement neutronique a la particularité de présenter à la fois une interaction avec la matière similaire à celle des rayons X (appelée diffraction nucléaire dans le cas des neutrons) mais aussi des interactions qui lui sont propres (interaction entre le spin du neutron et le champ magnétique dipolaire créé par les électrons non appariés, appelée diffraction magnétique). Ces deux contributions, caractérisées par des amplitudes de diffusion du même ordre de grandeur, s'ajoutent simplement en intensité lorsque les neutrons incidents sont non polarisés. La diffraction des neutrons est donc un outil adapté à la détermination des structures nucléaires et magnétiques.

La diffusion nucléaire est isotrope et correspond à la diffusion élastique du neutron par le noyau de l'atome. Cette interaction est caractérisée par un paramètre b , appelé longueur de Fermi (ou longueur de diffusion cohérente), équivalent au facteur de diffusion atomique des rayons X. Cependant, contrairement aux rayons X, cette longueur de diffusion b est indépendante de l'angle de diffusion (le noyau pouvant être considéré comme ponctuel pour l'onde associée au neutron). Le facteur de structure nucléaire s'écrit :

$$F_N(\vec{q}) = \sum_i b_i \cdot \exp(\vec{q} \cdot \vec{r}_i) \exp(-W_i(\vec{q}))$$

La diffusion magnétique est caractérisée par le paramètre $f_j(\vec{q})$, appelé facteur de forme magnétique de l'ion j . Sa dépendance angulaire est semblable à celle du facteur de diffusion atomique des rayons X. Le facteur de structure magnétique, qui est un vecteur, s'écrit :

$$\vec{F}_M(\vec{q}) = \frac{r_0 \gamma}{2} \sum_j f_j(\vec{q}) \vec{m}_{j\perp}(\vec{q}) \exp(\vec{q} \cdot \vec{r}_j) \exp(-W_j(\vec{q}))$$

$r_0 = \frac{e^2}{mc^2}$ est le rayon classique de l'électron, $\gamma \approx 1,913$ est le rapport gyromagnétique du neutron et $\vec{m}_{j\perp}(\vec{q})$ correspond à la projection du moment magnétique $\vec{m}_j$ sur le plan perpendiculaire au vecteur de diffusion $\vec{q}$. On remarque que le facteur de structure magnétique contient deux types d'information : l'amplitude et la direction des moments magnétiques sur chaque site et le facteur de forme magnétique qui reflète la distribution de la densité de spin.

E 2-1-2-2 Source utilisée

L'enregistrement des diagrammes de poudre a été effectué sur la ligne D1b (Figure 10) situé à l'ILL (Institut Laue Langevin) à Grenoble. Le diffractomètre est équipé d'un monochromateur au Ge (311) avec $\lambda = 1,28 \text{ \AA}$ ou au graphite (002) avec $\lambda = 2,52 \text{ \AA}$, d'un détecteur sous forme de banane avec un domaine angulaire de 80° en 2θ . Les échantillons ont été refroidis avec un cryostat à hélium qui permet de travailler entre 1,7 et 300 K. L'expérience est schématisée sur la Figure 11.

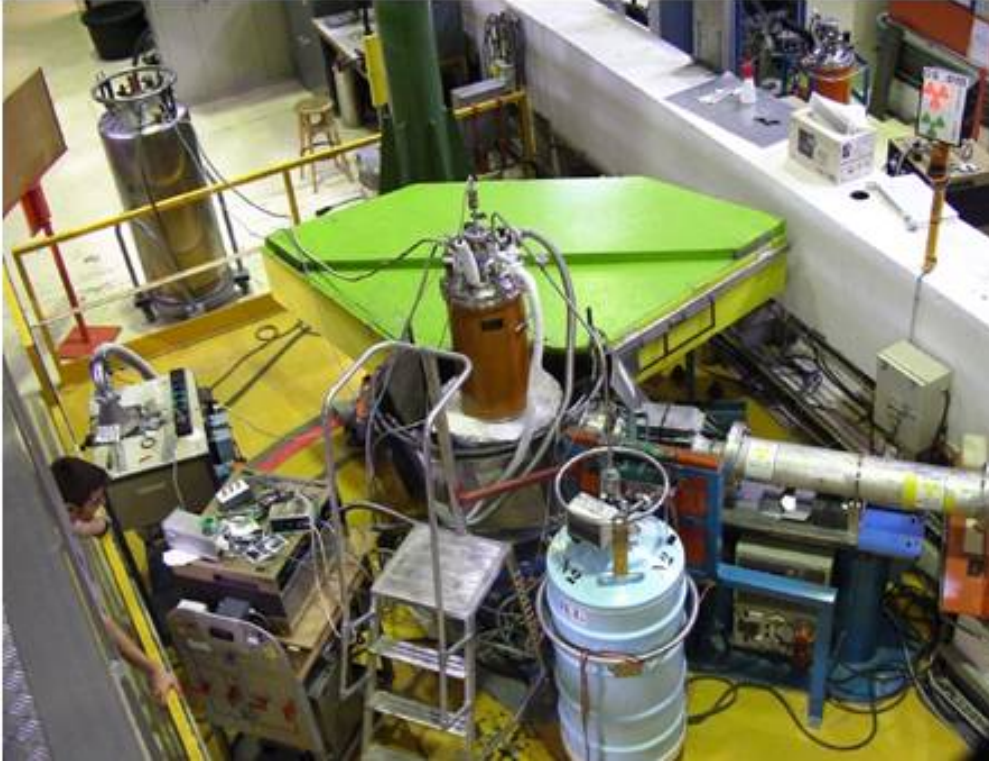


Figure 10: Diffractomètre à deux axes D1b (Institut Laue Langevin de Grenoble)

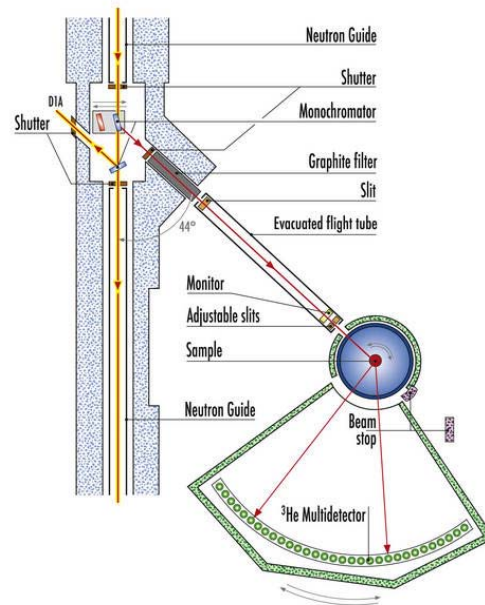


Figure 1 1: Schéma descriptif de la ligne D1b

E 2-2 Mesures magnétiques

Pour les mesures magnétiques nous utilisons le système PPMS-9 (*Physical Property Measurements System*, Quantum Design) présenté sur la Figure 12. Ce système permet notamment de réaliser des mesures de susceptibilité continue (χ_{DC}) (en mode statique) ou alternative (χ_{AC}) (en mode dynamique) entre 1,9 et 350 K (cryostat à bain).

Mesure de χ_{DC} : Le champ appliqué à l'échantillon est produit par une bobine supraconductrice. Il est compris entre 0 et 90 kOe (0 - 9 T) et la mesure se fait par extraction. L'échantillon, aimanté par le champ appliqué, est déplacé selon l'axe de la bobine supraconductrice ce qui génère une variation de flux magnétique dans les bobines de mesures coaxiales. Cette variation de flux est proportionnelle à l'aimantation de l'échantillon.

Mesure de χ_{AC} : Un champ magnétique alternatif H_{AC} ($10 \text{ Hz} \leq \nu \leq 10 \text{ kHz}$) de faible amplitude ($2 \text{ mOe} \leq H_{AC} \leq 15 \text{ Oe}$) - superposé ou non à un champ continu H produit par la bobine supraconductrice - est appliqué à l'échantillon. Son aimantation est alors dépendante du temps et le champ magnétique qu'elle génère engendre un courant électrique dans les bobines de détection. Cela se produit sans qu'il y ait déplacement de l'échantillon. Dans la limite des très basses fréquences, on se rapproche des mesures en champ statique et l'aimantation de l'échantillon suit alors la courbe $M(H)$ qui serait mesurée au cours d'une expérience en champ continu. Tant que le champ alternatif est petit, l'aimantation induite peut s'écrire :

$$M_{AC} = (dM/dH) \times H_{AC} \cdot \sin(\omega t)$$

où ω est la pulsation ($\omega = 2\pi\nu$) et dM/dH est la pente de la courbe $M(H)$ (i.e. la susceptibilité).

Si le champ statique est nul, ce qui est le cas pour toutes les mesures de susceptibilités alternatives effectuées pendant ce travail, cela correspond donc à la susceptibilité initiale. De faibles variations de la pente de la courbe $M(H)$ peuvent ainsi être détectées. Aux plus hautes fréquences, des effets dynamiques interviennent et l'aimantation AC s'écarte de la courbe $M(H)$. L'aimantation AC peut être '*en retard*' par rapport au champ alternatif. Il est donc possible de définir une composante en phase, ou réelle, χ' et une composante en quadrature de phase, ou imaginaire, χ'' telles que $\chi_{AC} = \chi' + i\chi''$ avec $\chi' = \chi_{AC} \cos \varphi$ et $\chi'' = \chi_{AC} \sin \varphi$, donc $\chi_{AC} = (\chi'^2 + \chi''^2)^{1/2}$, où le déphasage φ est donné par $\varphi = \arctan(\chi'' / \chi')$. A basse fréquence, lorsque les mesures AC se rapprochent des mesures DC, la partie réelle χ' correspond à la pente de la courbe $M(H)$ alors que la partie imaginaire χ'' reflète les phénomènes dissipatifs au sein de l'échantillon. Ainsi, dans un corps ferromagnétique, le déplacement irréversible des parois de domaine conduit à une susceptibilité imaginaire χ'' non nulle.



Figure 12 : PPMS-9T (Physical Property Measurements System, Quantum Design)

E 2-3 Analyse thermogravimétrique

Le principe de cette mesure repose sur l'enregistrement, lors d'une montée en température, de la perte de masse subie par un échantillon ainsi que les différentes quantités de chaleur relatives entre l'échantillon et une référence stable chimiquement (généralement l'alumine). L'échantillon est placé dans une nacelle en alumine montée sur une canne ATD (analyse

thermique différentielle) reliée à une microbalance. Lors de la montée en température, les pertes de masses dues à la déshydratation, la déshydroxylation et la décomposition des produits organiques sont mesurées et sont exploitées de manière quantitative. Les pics endothermiques de ces réactions sont enregistrés par rapport à la référence et permettent de déterminer avec précision les températures où ont lieu ces réactions et ainsi de calculer au mieux les pertes de masse dues à chacune.



*Figure 13: La thermobalance
TG/ATD 92*

L'appareil utilisé, de type SETARAM 'TG/ATD 92-16.18 (Figure 13), fonctionne dans une gamme de température allant de l'ambiante jusqu'à 1500°C. Nos échantillons sont chauffés jusqu'à 600 ou 1000°C avec une vitesse de 1°C/min sous flux d'air ou d'argon. Les produits obtenus après ce chauffage et caractérisés par DRX sont généralement les métaux de transitions ou leurs oxydes entrant dans la composition de départ du composé.

E 2-4 Observations microscopiques.

E 2-4-1 Microscopie optique.

Les échantillons sont caractérisés en microscopie photonique à l'aide d'un microscope Olympus BX51 équipé d'objectifs grossissant 5, 10, 20, 50 et enfin 100 fois. Les micrographies sont numérisées par un capteur 3 millions de pixels.

E 2-4-2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les images à fort grossissement ou nécessitant une grande profondeur de champ sont obtenues à l'aide d'un microscope PHILIPS XL 30, avec des tensions d'accélération de 7 à 20kV (Service Commun de Microscopies Electroniques et de Microanalyses de Nancy). Une préparation métallographique suivie d'un dépôt d'une mince couche de carbone est nécessaire pour évacuer les charges induites lors de l'observation. Les analyses qualitatives et semi-quantitatives ont nécessité l'utilisation d'un spectromètre EDS, type KEVEX.

E 2-4-3 La microsonde électronique de Castaing

Les analyses quantitatives sont effectuées au Service Commun de Microscopies Electroniques et de Microanalyses de Nancy à l'aide de deux microsondes électroniques de Castaing de type SX 50 (CAMECA) munies de spectromètres à sélection de longueur d'onde (WDS). Les concentrations de première approximation obtenues par cette technique sont corrigées à l'aide du programme PAP [37]

E 2-5 Spectroscopie Mössbauer du ^{57}Fe

La spectroscopie Mössbauer est une technique d'absorption. Son principe repose l'absorption des rayons γ émis par le noyau d'un élément source par le même élément dans un échantillon.

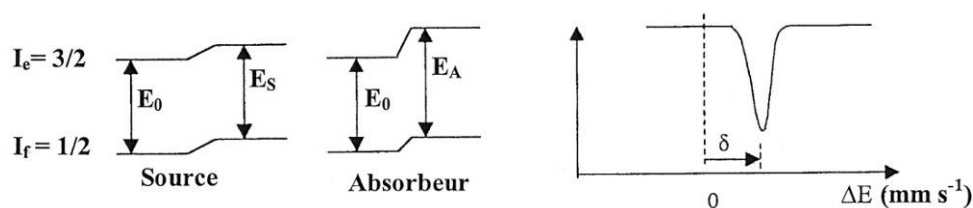


Figure 14: Illustration du déplacement isomérique en spectrométrie Mössbauer

Le déplacement isomérique

Le déplacement isomérique δ (mm/s) est dû à l'interaction entre la distribution de charge nucléaire supposée sphérique et la densité de charge électronique contenue dans le volume atomique (interaction monopolaire électrique). Cette interaction translate les niveaux d'énergie comme le montre la Figure 14. Le déplacement caractérise l'environnement différent des noyaux émetteurs et absorbeurs, donc l'état d'oxydation du métal (du fer).

Fe(II) 0,75 – 1,55 mm/s [38].

Fe(III) 0,15 – 0,65 mm/s [38]

L'éclatement quadripolaire ΔE_Q

Il y a interaction entre le gradient de champ électrique (asymétrie de la distribution des charges électroniques qui entourent le noyau) et le moment quadripolaire nucléaire (qui mesure l'écart à la sphéricité du noyau). Les noyaux de spin $I = 1/2$ sont sphériques et ne sont donc pas affectés (c'est le cas de ^{57}Fe dans l'état fondamental). Par contre il y a une levée de dégénérescence pour l'état excité ($I = 3/2$). Une illustration est représentée sur la Figure 15.

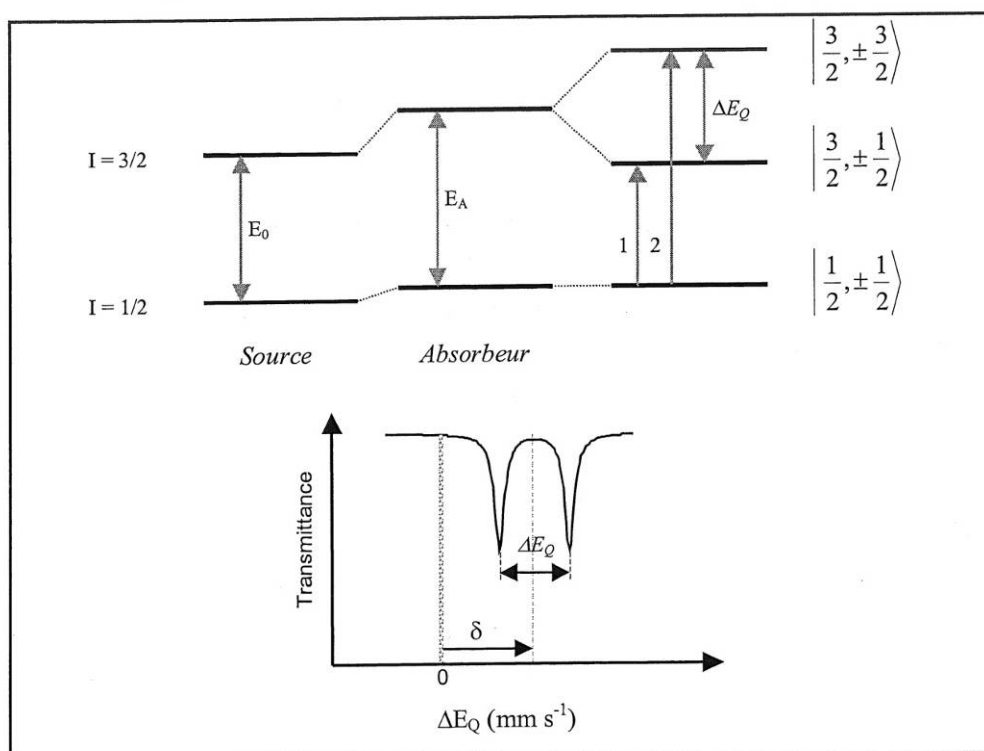
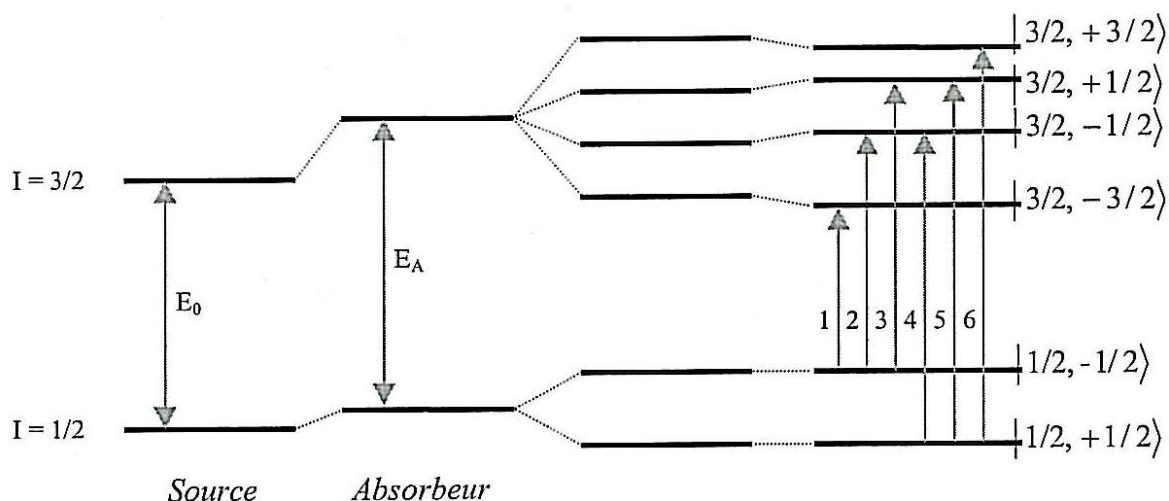


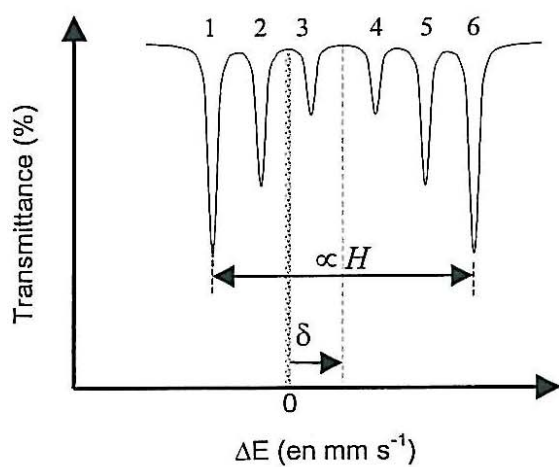
Figure 15 : Illustration de l'éclatement quadripolaire dans un spectre Mössbauer

Interaction magnétique (effet Zeeman) et champ Hyperfin H

Elles résultent des interactions entre le moment dipolaire magnétique et un champ magnétique. Ce champ magnétique peut être un champ extérieur appliqué ou le champ interne dû au magnétisme intrinsèque du matériau, c'est-à-dire aux électrons du matériau. Il se traduit par une levée de dégénérescence des niveaux $1/2$ et $3/2$. Dans le cas du ^{57}Fe , les transitions entre l'état excité ($I = 3/2$) et l'état fondamental ($I = 1/2$) forment un groupe de 6 raies d'absorption (appelé sextuplet) en accord avec les règles de sélection (Δm vaut 0, -1, 1)(Figure 16). on arrive ainsi à six transition. Pour les transitions $3/2 \leftrightarrow 1/2$ d'un noyau de ^{57}Fe , les intensités des différents pics d'un sextuplet se trouvent dans le rapport 3 :2 :1 :1 :2:3. L'écart entre les pics extrêmes est proportionnel au champ magnétique hyperfin qui agit au noyau



**Effet Zeeman seul
sans effet quadripolaire**



$\propto H$: proportionnel à H .

**Effet Zeeman
avec effet quadripolaire**

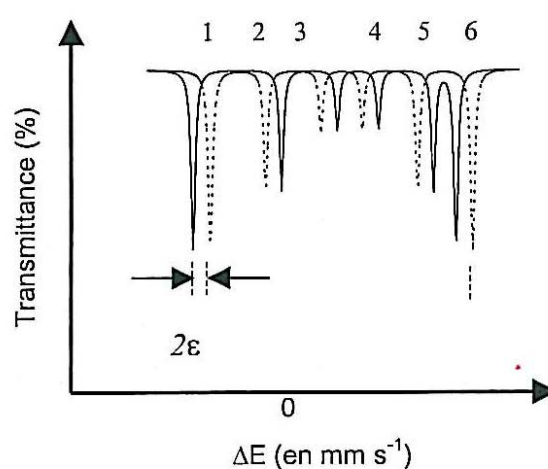


Figure 16 : Effets combinés de l'interaction magnétique, de l'effet quadripolaire et du déplacement isomérique

Les notations classiques sont utilisés v_i (en mm/s , $i = 1, \dots, 6$, classant les vitesses les plus faibles au plus élevées) donnant les positions des raies d'un sextuplet, ses paramètres hyperfins sont obtenus à l'aide des relations suivantes, dans le cas où l'interaction quadripolaire est une perturbation de l'interaction magnétique hyperfine

- Déplacement isomérique : $IS = \frac{v_1 + v_2 + v_3 + v_4}{4}$ [mm/s]
- Effet quadripolaire : $EQ = \frac{[v_6 - v_3] - [v_2 - v_1]}{2}$ [mm/s]
- Champ interne : $H = 31,1332 \times (v_6 - v_1)$ [kG]

L'exploitation des spectres Mössbauer est effectuée par l'intermédiaire du logiciel mis au point par Gérard LE CAER (Communication privée).

E 2-6 Spectroscopie XPS

La spectroscopie photoélectronique à rayonnement X, technique d'extrême surface ($\approx 50\text{\AA}$), est un moyen d'investigation parmi les plus directs de la structure chimique et électronique des matériaux. Elle correspond à l'analyse des électrons émis par un échantillon soumis à un rayonnement X. L'application de la loi de conservation de l'énergie permet de relier l'énergie cinétique E_{cin} du photoélectron k à l'énergie de liaison E_l ou potentiel d'ionisation par la relation :

$$h\nu + E_i^k(N) = E_f^k(N-1) + E_{\text{cin}}(k)$$

$$\text{d'où } E_l(k) = E_f^k(N-1) - E_i^k(N) = h\nu - E_{\text{cin}}(k)$$

E_i et E_f étant les énergies fondamentales du système dans les états initial (neutre à N électrons) et final (ionisé à $N-1$ électrons). Le principe de la mesure consiste donc à déterminer les énergies cinétiques des photoélectrons éjectés et à en déduire les énergies de liaison ; d'un point de vue pratique, c'est le niveau de Fermi qui est utilisé comme référence dans le cas des solides.

On distingue généralement les potentiels d'ionisation de valence (≈ 0 à 30 eV) et de cœur (≈ 30 à 1000 eV) (figure 1).

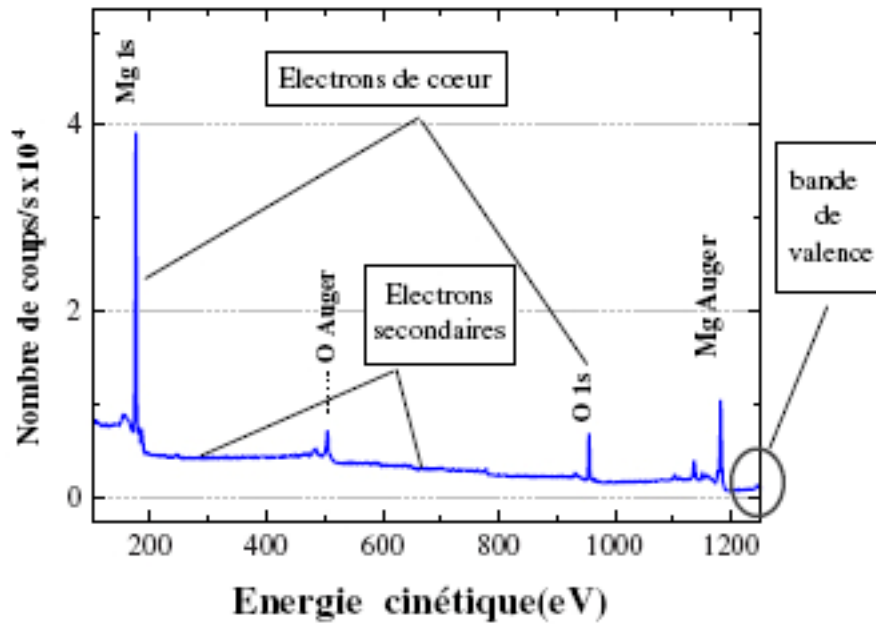


Figure 17 : Exemple de spectre XPS obtenu sur un monocristal MgO avec une source d'Al

L'intérêt de la détermination des énergies de liaison associées aux pics de cœur réside dans la sensibilité de ces paramètres à l'environnement des atomes. Les variations d'énergie de liaison ou déplacement chimique peuvent s'interpréter sur la base des propriétés liées à l'état initial et, au premier ordre, sont fonction de la charge portée par l'atome considéré. Ainsi, l'analyse en haute résolution des potentiels d'ionisation de cœur, qui constitue le mode d'exploitation principal de cette technique, fournit des informations sur les environnements des atomes à l'échelle locale, sur les transferts électroniques, les degrés d'oxydation...

Il convient toutefois de souligner qu'il existe deux « sondes » complémentaires dont l'exploitation bien que moins courante n'en est pas moins riche d'informations :

- les pics satellites (pics secondaires d'ionisation) : ils se révèlent dans certains cas mieux adaptés que les déplacements chimiques pour différencier des degrés d'oxydation.
- les bandes de valence (visualisation expérimentale des densités d'états du matériau) : leur analyse requiert fréquemment le support de modélisations théoriques.

Par ailleurs, l'exploitation des résultats nécessite un traitement des spectres qui s'effectue sur la base de différents critères déduits de l'analyse de composés de référence.

Enfin, il est important de noter que les discussions sont généralement menées sur la base de degrés d'oxydation caractérisés par des charges formelles entières, sachant qu'en réalité

beaucoup de nuances peuvent exister mais qu'il n'est pas possible dans l'état actuel de quantifier.

Conditions expérimentales:

Les analyses XPS ont été réalisées sur un spectrophotomètre Kratos Axis Ultra (Figure 18) qui utilise une lentille à immersion de façon à augmenter l'angle solide de collection des photoélectrons depuis de petites aires d'irradiation et à minimiser les aberrations optiques. Une radiation monochromatique focalisée Al K α ($E = 1486.6\text{eV}$) opère à 450W sous une pression résiduelle de 5×10^{-9} mbar. Le spectrophotomètre a été calibré en utilisant les raies de photoémission de l'or ($\text{Au}4f_{7/2} = 83,9\text{eV}$, en référence au niveau de Fermi) et Cu ($\text{Cu}2p_{3/2} = 932,5\text{eV}$); pour la raie $\text{Au}4f_{7/2}$, la largeur à mi-hauteur était de 0,86 eV dans les conditions d'enregistrement. Les pics XPS ont été analysés en utilisant un algorithme des moindres carrés et une ligne de base non linéaire (type Shirley). Les convolutions des profils expérimentaux ont été réalisés en établissant une combinaison des distributions mathématiques Gaussiennes (70 %)/ Lorentziennes (30 %).



Figure 18 : Spectrophotomètre XPS Kratos Ultra 165 de l'Université de Pau & des Pays de l'Adour

Partie I: Cristallochimie des Carboxylates Métalliques

Inhibiteurs de la Corrosion des Métaux

Introduction

Des mesures électrochimiques ont prouvé que les monocarboxylates aliphatiques de sodium sont de bons inhibiteurs de la corrosion des métaux ($M = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Pb}$) en solution aqueuse et que les propriétés anticorrosives des carboxylates $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-2}\text{COONa}, n=7 \text{ à } 18)$ augmentent avec la longueur des chaînes carbonées [1, 2]; La protection du métal est attribuée à la formation d'un carboxylate métallique sur la surface de formule générale $\text{M(II)(C}_n\text{H}_{2n-1}\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_x$. La Figure 19 représente un dépôt d'heptanoate de zinc (ZnC_7) sur une plaque de zinc observée par microscopie électronique à balayage.

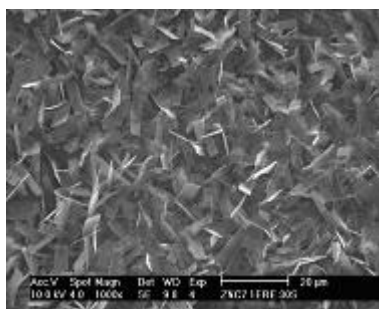


Figure 19 : Image d'un dépôt de ZnC_7 sur une plaque de zinc

Contrairement aux produits utilisés dans la chromatation par exemple, ces inhibiteurs sont compatibles avec les nouvelles normes environnementales. Le mécanisme de protection des métaux par mise en contact de solutions corrosives contenant un carboxylate linéaire saturé comporte une étape initiale d'oxydation du substrat par l'oxygène dissout ou par un peroxyde. Une fois la concentration interfaciale critique en cations atteinte, un savon métallique, hydrophobe et couvrant, précipite à la surface du métal : cuivre [3], fer [4], zinc [39-42], magnésium [2, 43], plomb [8, 44].

Les revêtements de savons métalliques présentent par ailleurs de remarquables propriétés tribologiques, qui peuvent être mises à profit au cours du procédé de laminage, qui nécessite le huilage des tôles. Le procédé nouveau de 'carboxylation' permet de réaliser dans la même opération la protection temporaire contre la corrosion atmosphérique et le huilage.

D'un point de vue fondamental, la nature des interactions entre la surface du métal et le savon métallique reste inconnue. Des études de dépôts sur des surfaces métalliques orientées devraient être engagées. Elles devraient permettre, la détermination d'éventuelles relations d'épitaxie entre le savon métallique et la surface du métal, le calcul des taux de recouvrement en fonction de l'orientation de cette surface. Des calculs semblables ont été réalisés sur le taux de recouvrement par l'inhibiteur (3-(4-méthylbenzoyl)-acide proprionique), sur une surface orientée de lepidocrocite (un hydroxyde de fer) recouvrant un acier doux [45]. Une telle étude passe par une bonne connaissance des structures cristallographiques de ces savons.

Dans ce travail, nous passons en revue toutes les structures des carboxylates de zinc à chaînes linéaires issus de résultats acquis récemment ou antérieurement par notre équipe, c'est à dire les travaux concernant les composés à chaînes longues ($n > 6$) [2, 9, 40], et des données de la littérature pour $n \leq 6$ [46-51]. Les structures des carboxylates de zinc ZnC_n ont été résolues par DRX sur poudre ou sur monocristaux dans la plupart des cas, jusqu'à $n = 14$. Pour les chaînes plus longues ($n > 14$), des monocristaux adaptés à la DRX sont difficiles, voire impossibles à obtenir. En effet, la cristallinité de ces composés semble décroître avec la longueur de chaîne du carboxylate. Des résultats de DRX sur poudre (rayonnement synchrotron) des composés mixtes $Zn(C10)(C14)$ et $Zn(C10)(C16)$ sont présentés ainsi que les structures de deux nouveaux carboxylates de magnésium $Mg(C7)_2$ et $Mg(C10)_2$.

Sur la base de ces résultats une description cristallographique générale de ces deux familles des savons métalliques est proposée.

Chapitre 1 Les carboxylates de zinc $\text{Zn}(\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{O}_2)_2$ (abrégé $\text{Zn}(\text{Cn})_2$) avec $2 \leq n \leq 18$

1-1 Résultats antérieurs

Les résultats antérieurs concernent des carboxylates de zinc à courtes chaînes avec $n < 11$. La plupart de ces résultats ont été obtenus lors du travail de thèse de Françoise LACOUTURE [2].

1-1-1 Evolution des paramètres de maille en fonction de n

De manière générale, les carboxylates de zinc ont des structures lamellaires avec une période d'empilement qui dépend de la longueur de la chaîne carbonée. Les principales données cristallographiques obtenues antérieurement sont indiquées en bleu dans le Tableau 2. Est également indiqué, quand il est connu, le groupe d'espace du carboxylate de zinc et la qualité des affinements sur poudre ou sur monocristal. La Figure 20 montre l'évolution linéaire de la distance d_0 entre les plans de zinc qui centrent les feuillettes avec le nombre d'atomes de carbone n des chaînes carbonées. Elle est directement liée à la valeur du grand paramètre.

Tableau 2: Résumé des paramètres de maille de ZnC_n avec $2 \leq n \leq 12$ et $n=14, 16, 18$

		a(Å)	b(Å)	c(Å)	Angles	Méthode	Affinement	Ref.
ZnC2	Fdd2	15,712(3)	15,558(2)	10,901(1)	/			[46]
	C2/c	30,237(2)	4,799(1)	9,260(1)	99,49(1)	Mono	R1 = 0,025, wR = 0,027	[47]
ZnC3	P2 ₁ /c	19,144(4)	4,794(1)	9,286(2)	91,8(2)	Mono	R1 = 0,076	[48]
	P2 ₁ cn = Pna2 ₁	19,0871(12)	4,7934(4)	9,2862(9)	/	Mono	R1 = 0,044, wR = 0,053	[49]
ZnC4	P2 ₁ /c	23,48(3)	4,795(4)	9,380(9)	90,08(9)	Mono	R1 = 0.091, wR = 0.098	[50]
ZnC5	/	9,288(4)	4,598(2)	28,211(9)	90,98(3)			/
ZnC6	P2 ₁ /c	32,395(3)	4,7914(2)	9,3450(8)	93,661(1)	Mono	R1 = 0,030, wR = 0,071	[51]
ZnC7	Pbc2 ₁	4,765(6)	9,3404(1)	37,066(6)	/	Mono	R1 = 0,055, wR = 0,159	[40]
	P2 ₁ /c	36,735	4,794	9,286	90	poudre	R _{wp} = 0,196, R _B = 0.193	[2]
ZnC8	Pc	21,093(2)	4,6905(3)	9,2544(9)	101,323(3)	Mono	R1 = 0,058, wR = 0,1671	
ZnC9	P2 ₁ /c	46,524(5)	4,720(5)	9,349(5)	92,295(5)	Mono	R1 = 0,146, wR = 0,359	
ZnC10	C2	7,8348(1)	5,6077(1)	25,034(1)	93,02(3)	Mono	R1 = 0,105, wR = 0,130	[2]
ZnC11	P2 ₁ /c	54,460(4)	4,670(4)	9,240(8)	92,47(1) °	Mono	R1 = 0,089, wR = 0,18	Ce travail
	Cc	53.451 (2)	4,670 (4)	9,178(8)	91,53(7)	Mono	R1 = 0.081, wR = 0.194	
	Pna2 ₁	9,339(4)	4,739(1)	54,648(2)	/	Poudre	R _{wp} = 0,240, R _B = 0.240	
ZnC12	C2	7,802(2)	5,560(1)	28,931(1)	90,67(2)°	Poudre	R _{wp} = 0,110, R _B = 0.210	
ZnC14	C2	7,857 (1)	5,576(1)	33,736(5)	92,05(1)	Mono	R1 = 0,067, wR = 0,160	
		7,785(1)	5,538(1)	33,211(7)	93,25(1)	Poudre	R _{wp} = 0,081, R _B = 0.210	
ZnC16	/	7,809(5)	5,600(4)	38,39(1)	92,09(4)	Poudre	Pas de résolution structurale	[2]
ZnC18	/	7,699(3)	5,602(2)	42,61(1)	93,02(4)	Poudre	Pas de résolution structurale	[2]

Mono : structure résolue sur monocristal. Poudre : structure résolue sur poudre.

Remarque: P2₁cn est équivalent à Pna2₁ dans une autre orientation de la maille.

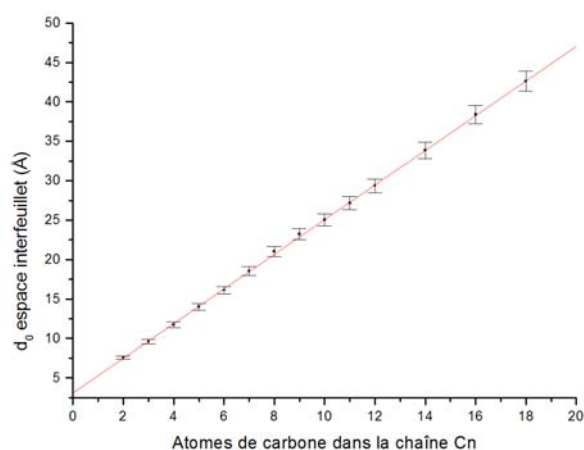


Figure 20: Evolution de l'espace interfeuille en fonction de la longueur de la chaîne carbonée

Dans toutes ces structures lamellaires, il apparaît dans les périodicités un petit paramètre (4,7 ou 5,6 Å), un paramètre 'moyen' (9,3 ou 7,7 Å) et un 'grand' paramètre dont la valeur est directement liée à la longueur de la chaîne carbonée et à la période d'empilement des feuillets.

Les petits et moyens paramètres représentent les périodicités dans les feuillets constitutifs de ces structures lamellaires. Ces deux périodes présentent donc deux jeux de valeurs différentes, soit 4,7 et 9,3 Å (**Type I**), soit 5,6 et 7,8 Å (**Type II**). Les valeurs trouvées dépendent de la valeur de n , nombre d'atome de carbones dans la chaîne. Jusqu'à $n = 9$, c'est le premier jeu de paramètres qui est adopté (4,7 et 9,3 Å) et pour n pair et supérieur ou égal à 10, c'est le deuxième (5,6 et 7,8 Å).

Sept groupes d'espace différents sont répertoriés dans la série des carboxylates de zinc $Zn(C_n)_2$, dans les systèmes orthorhombique et monoclinique. Le groupe $P2_1/c$ est celui qui est rencontré le plus fréquemment.

1-1-2 Structures cristallographiques

Les carboxylates de zinc présentent des structures 2D polymériques de formule $[Zn(C_nH_{2n-1}O_2)_2]_y$. Les cations Zn^{2+} en coordination tétraédrique sont connectés par des carboxylates bidentates et pontants. Les quatre ligands oxygène proviennent de quatre carboxylates différents. La description structurale de ces carboxylates de zinc à chaînes linéaires peut être simplifiée en considérant séparément, la structure d'un seul feuillet, l'empilement des feuillets et le motif de base constitutif du feuillet.

Les structures des carboxylates pour $n < 11$ ont été résolues à partir de données obtenues sur monocristal.

1-1-2-1 Structure des feuillets de type I et II

Les deux types de feuillets (type I et type II) sont représentés sur la Figure 21.

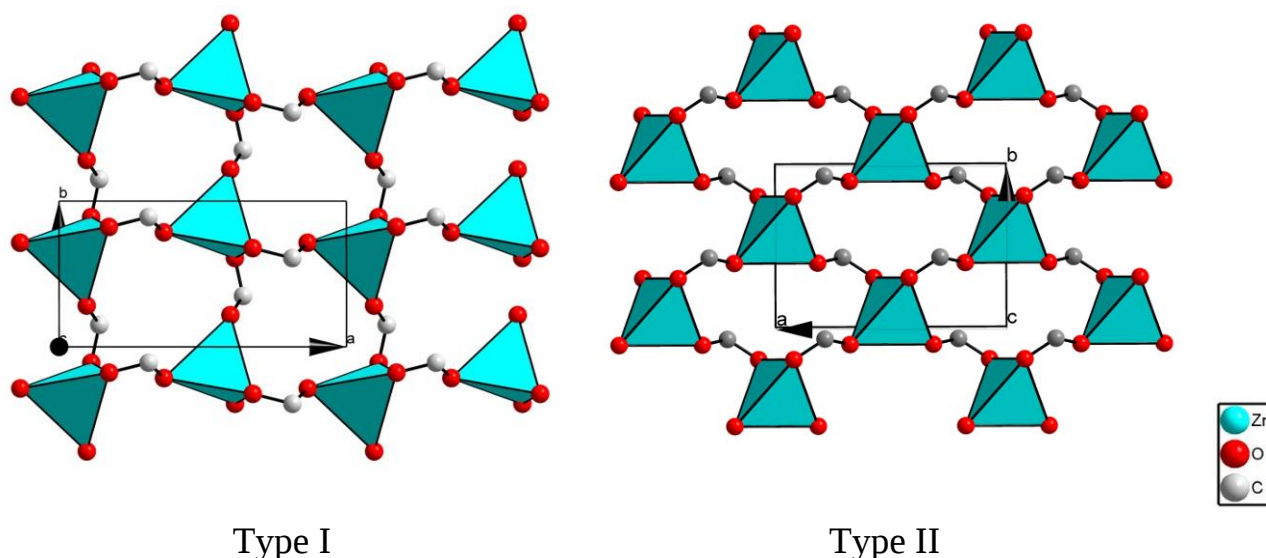


Figure 21 : Projections des feuillets suivant les grand paramètres pour les structures $Zn(Cn)_2$

Le type I (base 4,7 par 9,3 Å) est adopté pour $n = 2-9$. L'opérateur de symétrie commun à tous ces composés est un miroir perpendiculaire au petit paramètre et translatore suivant le paramètre moyen. L'orientation des tétraèdres est alternée suivant le paramètre moyen de 9,3 Å ce qui correspond au double du petit paramètre de 4,7 Å.

Le type II (base 5,6 par 7,8 Å) est généré par le mode de réseau C. Ne subissant que des translations dans ces feuillets (faces C centrées), tous les tétraèdres présentent la même orientation.

1-1-2-2 Empilement des feuillets

Dans ces composés lamellaires, l'empilement des feuillets peut conduire à des structures centro ou non centrosymétriques, comme dans le cas de l'heptanoate de zinc $Zn(C7)_2$ pour lequel deux modes d'empilement ont été observés. La Figure 22 illustre ces deux empilements des feuillets du $Zn(C7)_2$.

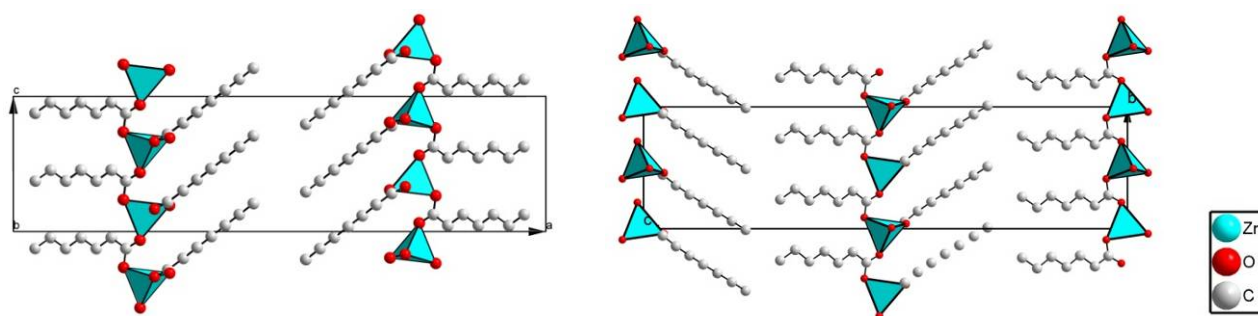


Figure 22 : Empilement centro $P2_1/c$ (gauche) et non centro symétrique $Pbc2_1$ (droite) du $Zn(C7)_2$

La connexion des feuillets est réalisée par l'intermédiaire d'interaction de Van der Waals entre les groupements terminaux $-CH_3$ des chaînes aliphatiques. L'espace de Van der Waals est d'environ 2,6 Å.

1-1-2-3 Le motif de base

Aux feuillets de type (I) et (II) correspondent les motifs de base (I) et (II) représentés sur la Figure 23.

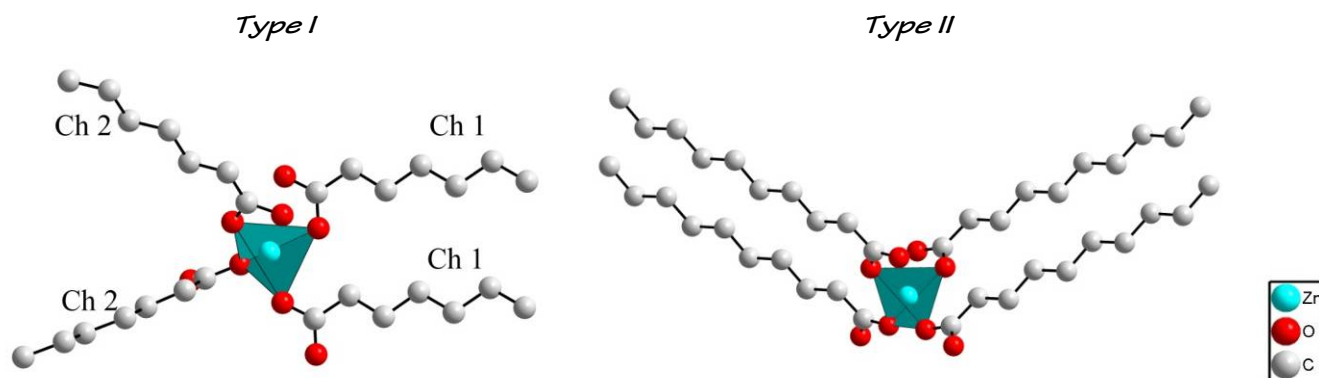


Figure 23 : Motifs de base (type I) et (type II) dans les structures des composés $Zn(Cn)_2$ avec $n = 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 11$ (type I) et $n = 10$ (type II)

D'un point de vue cristallographique, le motif associé aux feuillets de type I contient deux chaînes aliphatiques indépendantes notées Ch1 et Ch2. Dans le motif associé aux feuillets de type II, une seule chaîne est indépendante car les quatre chaînes sont reliées par symétrie.

1-1-3 Intérêt industriel

Selon les conditions optimales et les solubilités des HC_n déterminées dans la thèse de Sophie Jacques [1], les compositions ainsi que les températures des bains utilisées dans le but de comparer le comportement de chaque carboxylate de zinc sont indiquées au Tableau 3.

Tableau 3 : Composition et température des bains de carboxylation

HC_n	Concentration (g/L)	T (°C)	eau / MMB (% _{vol})
HC_7	100	45	50 / 50
HC_{10}	60	45	50 / 50
HC_{12}	60	45	50 / 50
HC_{14}	80	45	40 / 60
HC_{16}	80	55	40 / 60
HC_{18}	13	55	40 / 60

1-1-3-1 Caractérisation des dépôts

1-1-3-1-1 Analyse de surface et l'analyse structurale

Les revêtements obtenus avec chaque acide gras sont globalement très couvrants (Figure 24). Un seul dépôt a été perturbé et présente des zones mal recouvertes : c'est celui réalisé avec HC_{16} . Pour le dépôt de laurate de zinc $\text{Zn}(\text{C}_{12})_2$, il semble que celui-ci se décolle à certains endroits de la tôle. Le dépôt d'heptanoate de zinc $\text{Zn}(\text{C}_7)_2$ est composé de cristaux de taille comprise entre 5 et 20 μm alors que les autres revêtements sont constitués de cristaux de très petite taille.

La couverture de chaque tôle, la taille des cristaux ainsi que les distances interfeuillet d_0 des dépôts et des poudres de référence ont été rassemblées dans le Tableau 4.

La comparaison des diffractogrammes des poudres de référence et des revêtements montre que ces derniers sont principalement composés du carboxylate de zinc correspondant. Tout au plus, de légères différences sont observées au niveau des distances interfeuillet qui sont dues à un léger décalage du zéro du diffractomètre. Nous n'avons pas utilisé de standard interne pour affiner les valeurs.

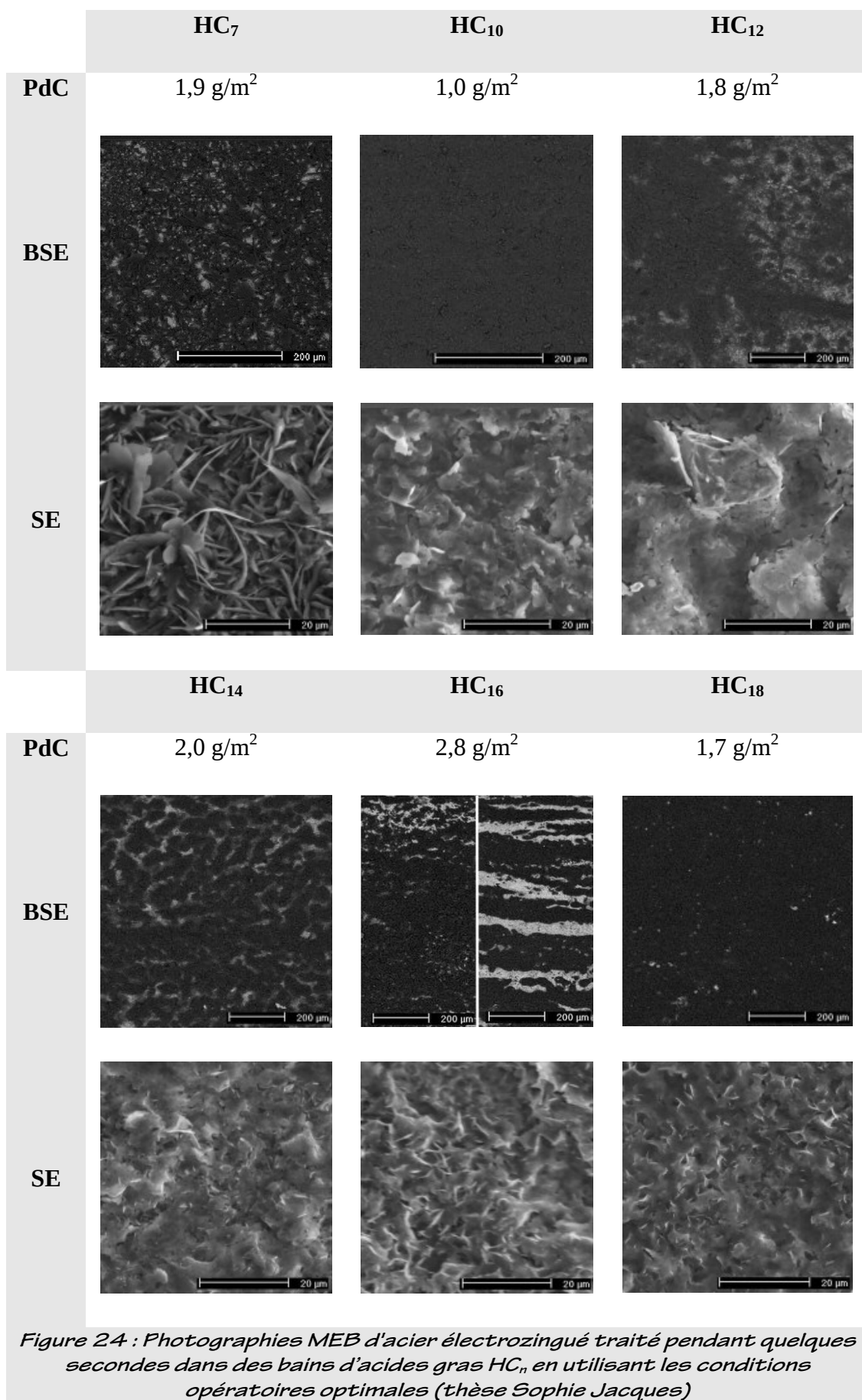


Tableau 4 : Couvertures, tailles des cristaux et distances interfeuilletes pour chaque dépôt de $Zn(C_n)_2$

$Zn(C_n)_2$	Couverture	Taille cristaux (μm)	d_0 poudre ($\text{\AA}$)	d_0 dépôt ($\text{\AA}$)
$Zn(C_7)_2$	+	5 – 20	18,5 (6)	18,81 (5)
$Zn(C_{10})_2$	++	5 – 10	24,99 (2)	25,08 (5)
$Zn(C_{12})_2$	+	5 – 10	29,4 (2)	29,94 (5)
$Zn(C_{14})_2$	+	5 – 10	33,92 (2)	33,74 (5)
$Zn(C_{16})_2$	-/+	5 – 10	38,08 (2)	38,38 (5)
$Zn(C_{18})_2$	++	5 – 10	42,42 (2)	42,38 (5)

avec : -/+ couverture moyenne, + bonne couverture, ++ très bonne couverture et (σ), l'incertitude

1-1-3-2 Résistance à la corrosion aqueuse

La résistance de polarisation R_p de l'acier électrozingué EG non revêtu a une valeur moyenne de $2 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$. Les Figures Figure 25 et Figure 26 montrent que le comportement des dépôts de $Zn(C_7)_2$ et $Zn(C_{14})_2$ est proche de celui de EG. L'acier électrozingué revêtu par $Zn(C_{10})_2$ présente une résistance de polarisation et un potentiel de corrosion légèrement supérieur à celui de EG. Les dépôts offrant les meilleurs comportements en corrosion aqueuse, c'est-à-dire une résistance de polarisation élevée et un potentiel de corrosion supérieur à l'acier électrozingué non traité, sont $Zn(C_{12})_2$, $Zn(C_{16})_2$ et $Zn(C_{18})_2$.

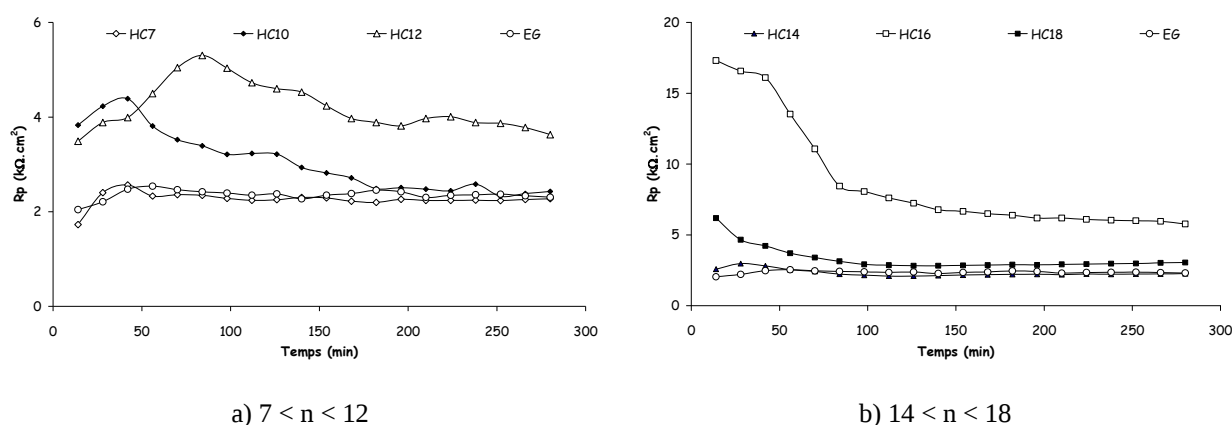


Figure 25 : Résistances de polarisation R_p d'acier électrozingué nu et traité dans des bains de HC_n en fonction du temps d'immersion dans de l'eau corrosive ASTM D1384-87 (thèse Sophie Jacques)

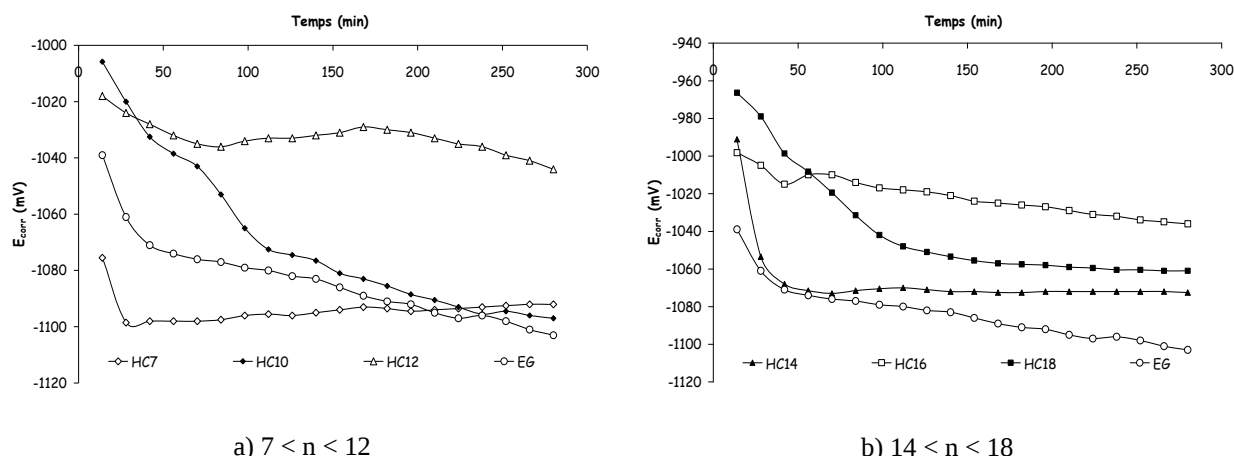


Figure 26 : Potentiels de corrosion E_{corr} d'acier électrozingué nu et traité dans des bains de HC_n en fonction du temps d'immersion dans de l'eau corrosive ASTM D1384-87 (thèse Sophie Jacques)

1-1-3-3 Résistance à la corrosion atmosphérique

L'acier électrozingué non revêtu ne résiste pas à la corrosion atmosphérique ; on observe de la rouille blanche $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ [52] dès le premier cycle. Pour le dépôt de $Zn(C_7)_2$, le pourcentage de surface corrodée est faible bien que l'analyse DRX ait montré que le produit évoluait au cours du temps. Dès 3 cycles, $Zn(C_7)_2$ n'est plus observé sur la plaque. Le produit de transformation a été analysé comme étant l'hydroxyheptanoate de zinc $Zn_5(OH)_8(C_7)_2$ [11], qui retarde l'apparition de la rouille blanche.

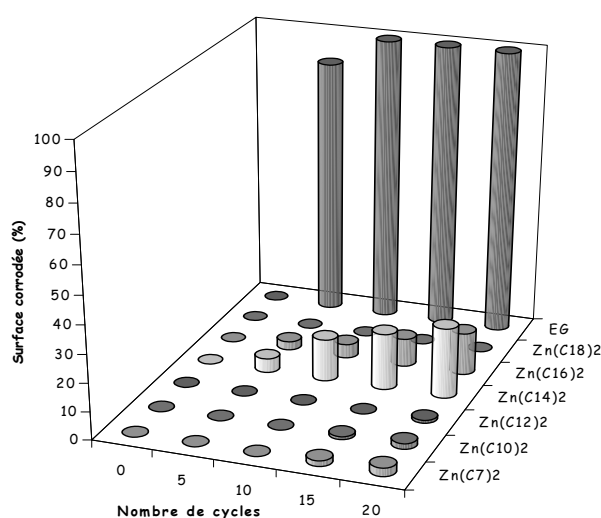


Figure 27 : Tenue à la corrosion atmosphérique d'acier électrozingué nu et recouvert de $Zn(Cn)_2$ (thèse Sophie Jacques)

Son domaine de prédominance a alors été déterminé sur le diagramme potentiel-pH. Il se situe entre ceux de l'heptanoate de zinc et de l'hydroxyde de zinc (Figure 28).

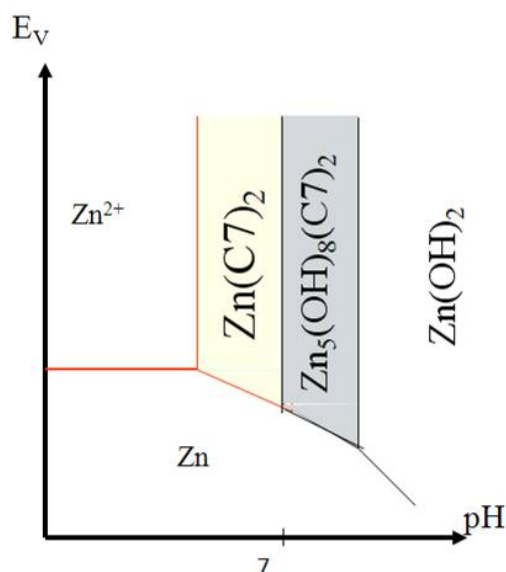


Figure 28 : Diagramme potentiel-pH du zinc en présence d'acide heptanoïque

L'existence de l'hydroxyheptanoate de zinc laisse à penser que le même type de composé existe pour chaque carboxylate de zinc. En effet, des poudres de $\text{Zn}(\text{C}_{10})_2$ et $\text{Zn}(\text{C}_{12})_2$ vieillissant dans une solution basique ($\text{pH} = 10$) ont conduit à l'obtention de nouveaux produits lamellaires dont la distance interfeuille est augmentée de 4-5 Å par rapport à celle de $\text{Zn}(\text{C}_n)_2$ et qui doivent être des hydroxycarboxylates de zinc $\text{Zn}(\text{OH})_{2-x}(\text{C}_n)_x$.

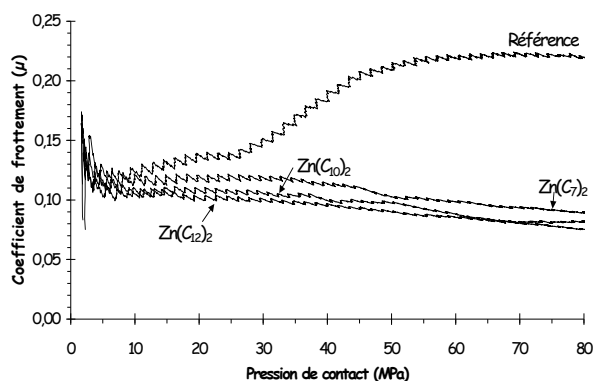
Les carboxylates $\text{Zn}(\text{C}_{10})_2$, $\text{Zn}(\text{C}_{12})_2$ et $\text{Zn}(\text{C}_{18})_2$ confèrent à la tôle une très bonne résistance à la corrosion atmosphérique et présentent très peu de dégradation à 20 cycles. Pour comparaison, un acier électrozingué préphosphaté ne présente pas de dégradation après 20 cycles. Les mauvaises performances des dépôts de $\text{Zn}(\text{C}_{14})_2$ et $\text{Zn}(\text{C}_{16})_2$ sont dues à une mauvaise couverture de la plaque en sortie du procédé.

La transformation du carboxylate de zinc $\text{Zn}(\text{C}_n)_2$ en hydroxycarboxylate de zinc $\text{Zn}(\text{OH})_{2-x}(\text{C}_n)_x$ est donc beaucoup plus lente avec les acides gras à longues chaînes carbonées ($n \geq 10$) ce qui explique leur bonne résistance à la corrosion atmosphérique.

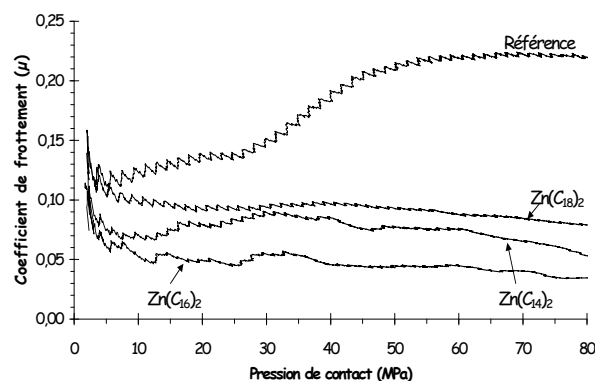
1-1-3-4 Essais de tribologie

La Figure 29 montre que les dépôts de $\text{Zn}(\text{C}_n)_2$ améliorent très nettement le comportement tribologique de l'acier électrozingué. Les valeurs de coefficient de frottement sont faibles et relativement stables ; la longueur des chaînes carbonées n'a que peu d'influence. De plus, la fusion n'apporte aucune amélioration supplémentaire de la valeur du coefficient de frottement.

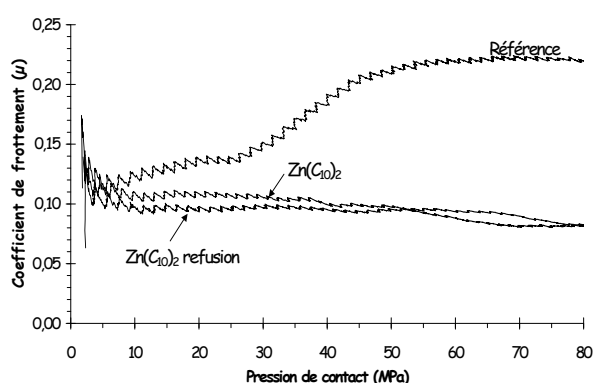
On notera toutefois l'allure un peu perturbée de la courbe du dépôt de $\text{Zn}(\text{C}_{14})_2$ en début d'essai et l'allure très perturbée des coefficients de frottement du dépôt de $\text{Zn}(\text{C}_{16})_2$, s'expliquant certainement par une hétérogénéité du dépôt, ainsi qu'un dépôt significatif sur les outils. L'encrassement de l'outil par le dépôt de $\text{Zn}(\text{C}_{16})_2$ peut s'expliquer par le poids de couche élevé de ce dernier.



a) $7 < n < 12$ sans fusion



b) $14 < n < 18$ sans fusion



c) $n = 10$ avec et sans fusion

Figure 29 : Evolution du coefficient de frottement en fonction de la pression de contact de l'outil pour chaque revêtement de $\text{Zn}(\text{C}_n)_2$ (thèse Sophie Jacques)

Pour comparaison, le coefficient de frottement d'un acier électrozingué préphosphaté huilé est de l'ordre de 0,12-0,13. Les carboxylates présentent donc un meilleur comportement tribologique.

En combinant tous ces résultats, ce sont les acides carboxyliques à longue chaîne carbonée qui permettent d'obtenir les meilleurs résultats, et plus particulièrement : HC_{10} , HC_{12} , HC_{16} et HC_{18} . En effet, plus la chaîne de l'acide gras est longue et plus le carboxylate de zinc est hydrophobe et insoluble.

Chapitre 2 Etude cristallographique des mono carboxylates de zinc à longues chaînes $\text{Zn}(\text{Cn})_2$ ($n > 10$)

Dans la continuité des travaux précédents [2], les carboxylates de zinc $\text{Zn}(\text{Cn})_2$, avec n allant de 11 à 14 ont été étudiés. Les structures cristallographiques des composés $\text{Zn}(\text{C11})_2$, $\text{Zn}(\text{C12})_2$ et $\text{Zn}(\text{C14})_2$ ont été résolues.

2-1 L'undécanoate de zinc ($n = 11$)

2-1-1 Synthèse

Une solution de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (10^{-2}M) a été versée lentement dans une solution de l'undécanoate de sodium $(\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{O}_2)\text{Na}$ (10^{-2}M) avec un rapport molaire 1:3. Le carboxylate en excès permet de consommer tout le zinc présent dans la solution et d'éviter la précipitation de l'oxyde ou l'hydroxyde de zinc. La coprécipitation a été réalisée à $\text{pH} = 6$ et à 40°C pour une meilleure solubilité de l'undécanoate de zinc.

Le produit obtenu sous forme de poudre a été filtré sur Büchner avec une solution eau/éthanol et séché à l'air libre ou sous dessiccateur. Une recristallisation a été effectuée dans le méthanol (voir Figure 3) par refroidissement lent de 40°C à T_a pendant un mois. Des monocristaux de $\text{Zn}(\text{C11})_2$ adaptés à la diffraction des rayons X ont été obtenus.

2-1-2 DRX sur monocristal

2-1-2-1 Phase I « P21/c »

2-1-2-1-1 Collecte des données

Un cristal de $\text{Zn}(\text{C}_{11})_2$, sous forme de plaquette de dimensions ($0,130 \times 0,094 \times 0,013$ mm) a été collé sur une tige en silice avec de la graisse à vide et a été monté sur une tête goniométrique. L'enregistrement des intensités diffractées a été réalisé en utilisant le diffractomètre 4 cercles (Xcalibur2) [32], avec un temps de mesure de 120 secondes par image. La durée totale de la mesure est de 155 heures. Notons que la collecte a été effectuée à 100 K à l'aide d'une soufflette à jet d'azote. Les résultats antérieurs avaient montré que les atomes de carbone des chaînes linéaires sont d'autant plus agités qu'ils se trouvent en bout de chaîne, loin du métal coordonné. La basse température permet de réduire significativement le facteur de Debye Waller de ces atomes.

2-1-2-1-2 Résolution structurale

L'indexation et l'intégration des taches de diffraction ont été effectuées avec le logiciel CrysAlis 171 [32]. La structure de $\text{Zn}(\text{C}_{11})_2$ a été résolue par les méthodes directes à l'aide du logiciel SIR2004 [35] et l'affinement avec le logiciel Shelx97 [36]. Les paramètres de la collecte sont regroupés dans le Tableau 5 et les coordonnées atomiques affinées dans le Tableau 6.

L'undécanoate de zinc $\text{Zn}(\text{C}_{11})_2$ cristallise dans le groupe d'espace monoclinique centrosymétrique $P2_1/c$ avec comme paramètres de maille $a = 54,460(4) \text{ \AA}$, $b = 4,6700(4) \text{ \AA}$, $c = 9,240(8) \text{ \AA}$ et $\beta = 92,47(1)^\circ$.

Tableau 5: Paramètres de la collecte et de l'affinement de la structure de $\text{Zn}(\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{O}_2)_2$ (phase $P2_1/c$)

Undécanoate de zinc	$\text{Zn}(\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{O}_2)_2$
Masse molaire :	435,93 g.mol ⁻¹
Température :	100(2) K
Système cristallin, groupe d'espace :	Monoclinique $P2_1/c$
Paramètres de maille :	$a = 54,411(4) \text{ \AA}$ $b = 4,666(4) \text{ \AA}$ $c = 9,2231(8) \text{ \AA}$ $\beta = 92,54(7)^\circ$
Volume / Z / Densité calculée :	2341(2) $\text{\AA}^3$ / 4 / 1,236 g.cm ⁻³
Coefficient d'absorption :	1,07 mm ⁻¹
Diffractomètre :	Xcalibur2
Radiation / Longueur d'onde :	Mo ($K\alpha$) / 0,71073 $\text{\AA}$
F(000) :	944
Taille du cristal :	0,130 x 0,094 x 0,013 mm
Rangée angulaire de la collecte :	3 à 17,5
Limite des indices de Miller :	$-45 \leq h \leq 45$; $-3 \leq k \leq 3$; $-6 \leq l \leq 7$
Réflexions collectées / indépendantes :	9549 / 1428 [$R(\text{int}) = 0,082$]
Méthode d'affinement :	moindres carrés sur F^2
Qualité de l'affinement :	1,28
Facteurs de confiance [$I > 2\sigma(I)$] :	$R_1 = 0,089$; $wR_2 = 0,18$
R indices (all data) :	$R_1 = 0,089$; $wR_2 = 0,18$
Résidus :	1,27 e/ $\text{\AA}^3$

Les facteurs de confiance restent relativement élevés ($R > 7\%$). Ceci est attribué à la qualité des cristaux (mosaïcité importante) qui semble décroître quand n augmente.

2-1-2-1-3 Description structurale et discussion

Les paramètres de maille et le groupe d'espace de $\text{Zn}(\text{C}_{11})_2$ indiquent que l'arrangement des tétraèdres ZnO_4 et des feuillets caractéristiques de cette structure lamellaire sont identiques à ceux du propanoate, du butanoate, de l'hexanoate et du nonanoate de zinc [2], c'est-à-dire que les feuillets sont probablement de type I. En effet, les mêmes valeurs sont obtenues pour les petit et moyen paramètres (4,7 et 9,3 Å) et la même symétrie, monoclinique $P2_1/c$, est observée. Ceci est vérifié par la résolution et l'affinement de la structure (voir après). La valeur du paramètre a qui est liée à la longueur des chaînes aliphatiques, est de 54,46 Å. Cette valeur est en accord avec les mesures réalisées par diffraction des rayons X sur poudre.

Tableau 6: Coordonnées atomiques et déplacements thermiques équivalents de $\text{Zn}(\text{C}_{11})_2$ (phase $P2_1/c$)

	X	Y	Z	U(eq) Å ²
Zn1	0,7560(1)	0,1863(4)	0,4279(2)	0,014(1)
O11	0,7641(2)	-0,216(2)	0,4046(10)	0,017(3)
O21	0,7258(2)	0,323(2)	0,3251(12)	0,013(3)
O12	0,7864(2)	0,386(3)	0,3897(11)	0,025(3)
O22	0,7486(2)	0,217(2)	0,6346(11)	0,019(3)
C11	0,7827(3)	-0,356(5)	0,3622(18)	0,023(5)
C12	0,8012(3)	-0,198(3)	0,2769(18)	0,023(5)
C13	0,8205(3)	-0,385(3)	0,2022(17)	0,019(4)
C14	0,8395(2)	-0,215(3)	0,1230(15)	0,014(4)
C15	0,8589(2)	-0,397(3)	0,0531(15)	0,015(4)
C16	0,8788(3)	-0,226(3)	0,0203(16)	0,017(4)
C17	0,8987(3)	-0,403(3)	-0,0914(16)	0,019(4)
C18	0,9178(3)	-0,220(4)	-0,1611(17)	0,025(5)
C19	0,9380(3)	-0,397(3)	-0,2321(17)	0,025(5)
C110	0,9569(3)	-0,216(4)	-0,3052(17)	0,030(5)
C111	0,9767(3)	-0,385(4)	-0,3798(16)	0,029(5)
C21	0,7284(4)	0,380(4)	0,1880(20)	0,043(7)
C22	0,7097(3)	0,558(4)	0,1106(15)	0,020(5)
C23	0,6888(2)	0,668(3)	0,1935(15)	0,015(5)
C24	0,6697(3)	0,830(3)	0,0960(15)	0,016(4)
C25	0,6480(3)	0,926(4)	0,1780(15)	0,017(4)
C26	0,6286(3)	1,084(4)	0,0829(16)	0,023(5)
C27	0,6067(3)	1,180(3)	0,1631(16)	0,020(5)
C28	0,5871(3)	1,329(4)	0,0691(16)	0,024(5)
C29	0,5646(3)	1,431(4)	0,1503(16)	0,030(5)
C210	0,5446(3)	1,577(4)	0,0519(16)	0,030(5)
C211	0,5226(3)	1,680(4)	0,1327(17)	0,031(5)

La structure possède deux chaînes indépendantes nommées Ch1 (atomes C1n) et Ch2 (atomes C2n). Le Tableau 7 rassemble les distances interatomiques et les angles dans la structure de $\text{Zn}(\text{C}_{11})_2$. Ces valeurs sont celles attendues, aux erreurs de mesure près. En particulier, les distances Zn-O sont comprises entre 1,94 et 1,98 Å, et les distances C-C et C-O sont situées autour de 1,51 et 1,30 Å respectivement, ce qui correspond aux valeurs rencontrées habituellement.

Tableau 7: Distances interatomiques (Å) et angles (°) dans le composé $\text{Zn}(\text{C}_{11})_2$ (phase $P2_1/c$)

Distances interatomiques		Angles	
Zn-O(11)	1,941(11)	O(12)-Zn-O(22)	110,7(4)
Zn-O(12)	1,943(12)	O(12)-Zn-O(11)	104,1(5)
Zn-O(21)	1,966(10)	O(22)-Zn-O(11)	103,6(4)
Zn-O(22)	1,973(11)	O(12)-Zn-O(21)	117,1(5)
O(11)-C(11)	1,28(2)	O(22)-Zn-O(21)	103,9(4)
O(12)-C(11)#1	1,25(2)	O(11)-Zn-O(21)	116,7(4)
C(11)-C(12)	1,50(2)	O(12)#3-C(11)-O(11)	123,5(15)
C(12)-C(13)	1,550(19)	C(13)-C(12)-C(11)	116,2(15)
O(21)-C(21)	1,303(15)	C(12)-C(13)-C(14)	114,1(13)
O(22)-C(21)#2	1,31(2)	O(21)-C(21)-O(22)	119,0(18)
C(21)-C(22)	1,47(2)	C(23)-C(22)-C(21)	118,1(14)
C(22)-C(23)	1,494(19)	C(22)-C(23)-C(24)	112,3(12)

#1 x,y+1,z #2 x,-y+1/2,z+1/2 #3 x,y-1,z

Une projection de la structure de $\text{Zn}(\text{C}_{11})_2$ dans le plan (010) est donnée sur la Figure 30.

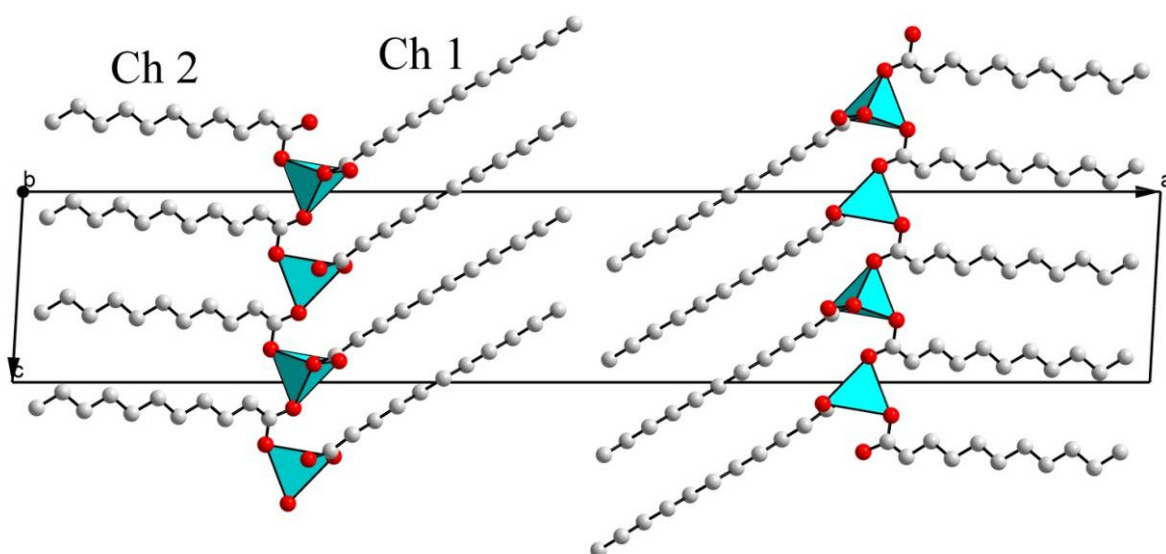


Figure 30: Projection sur (010) de $\text{Zn}(\text{C}_{11})_2$ monoclinique $P2_1/c$

Comme il a été précisé auparavant, le groupe d'espace dans lequel cristallise l'undécanoate de zinc, monoclinique $P2_1/c$ (centrosymétrique), a été rencontré plusieurs fois pour les carboxylates de zinc avec $n = 3, 4, 6, 7$ et 9 . Il est donc clairement vérifié que l'arrangement des feuillet est de type I dans $Zn(C11)_2$ (voir plus haut). La structure présente un aspect bidimensionnel avec des feuillets parallèles au plan (100). L'épaisseur du feuillet est ici de $24,7 \text{ \AA}$ avec un espace de Van der Waals de $2,6 \text{ \AA}$.

Les chaînes notées Ch2 assurent la connexion des tétraèdres dans le sens du paramètre moyen ($9,24 \text{ \AA}$) et les chaînes notées Ch1 assurent leur connexion suivant la direction du petit paramètre ($4,9 \text{ \AA}$). Les chaînes Ch2 forment entre elles un angle de 52° , en revanche les chaînes Ch1 sont parallèles entre elles.

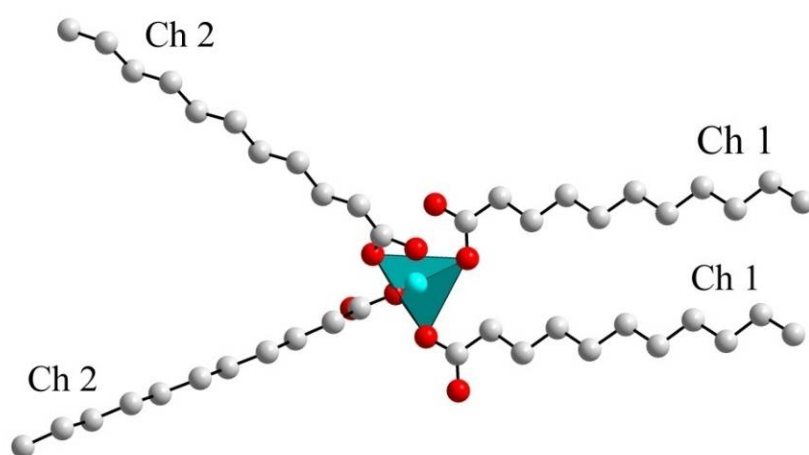


Figure 31 : environnement tétraédrique du $Zn(II)$ dans le cas du $Zn(C11)_2$ ($P2_1/c$)

2-1-2-2 Phase II « Cc »

2-1-2-2-1 Collecte des données

Un autre cristal issu de la même expérience de recristallisation que celle de la phase $P2_1/c$ a été collé sur une tige de silice avec de la graisse à vide puis monté sur une tête goniométrique. L'acquisition des données a été effectuée sur le diffractomètre Nonius Kappa CCD piloté par le logiciel COLLECT [31]. La réduction des données a été effectuée par DENZO-SMN [33]. Pour des raisons expérimentales, la collecte a été effectuée à température ambiante ce qui explique les valeurs relativement élevées des facteurs de l'agitation thermique.

2-1-2-2-2 Résolution structurale

L'indexation des taches de diffraction aboutit à une maille de **type I** avec $a = 53,451 (2) \text{ \AA}$, $b = 4,707 (1) \text{ \AA}$, $c = 9,178 (1) \text{ \AA}$ et $\beta = 91,53(7)^\circ$ de groupe d'espace monoclinique Cc (non-centro symétrique). C'est la première fois que ce groupe d'espace est rencontré dans ces

carboxylates. La structure a été résolue par les méthodes directes à l'aide du logiciel SIR2004 [35]. L'affinement par moindres carrés a été effectué avec Shelx97 [36]. Les paramètres de la collecte et de l'affinement sont regroupés dans le Tableau 8 et les coordonnées atomiques dans le Tableau 9. Les valeurs des facteurs de confiance sont acceptables ($R_1 = 0,08$ et $wR_2 = 0,18$).

Tableau 8: Paramètres de la collecte et de l'affinement de la structure de $Zn(C_{11}H_{21}O_2)_2$ (phase Cc)

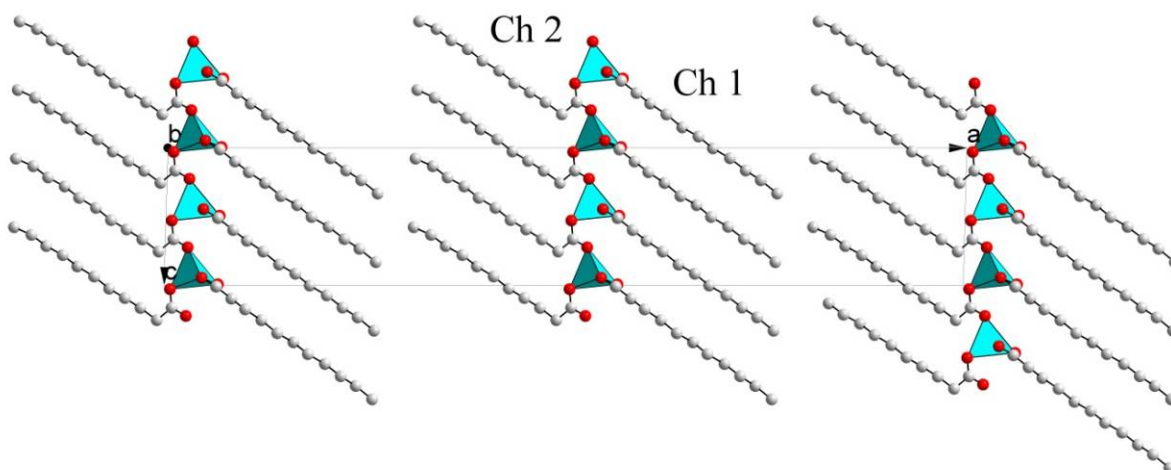
Undécanoate de zinc	$Zn(C_{11}H_{21}O_2)_2$
Masse molaire :	435,93 g.mol ⁻¹
Température :	298(2) K
Système cristallin, groupe d'espace :	Monoclinique Cc
Paramètres de maille :	a = 53,451 (2) Å b = 4,707 (1) Å c = 9,178 (1) Å $\beta = 91,53(7)^\circ$
Volume / Z / Densité calculée :	2308(2) Å ³ / 4 / 1,254 g.cm ⁻³
Coefficient d'absorption :	1,08 mm ⁻¹
Diffractomètre :	Nonius Kappa CCD
Radiation / Longueur d'onde :	Mo (K α) / 0,71073 Å
F(000) :	944
Taille du cristal :	0,150 x 0,100 x 0,02 mm
Rangée angulaire de la collecte :	2,29 à 23,29
Limite des indices de Miller :	$0 \leq h \leq 58; 0 \leq k \leq 5; -9 \leq l \leq 10$
Réflexions indépendantes :	1285 [R(int) = 0,082]
Méthode d'affinement :	moindres carrés sur F ²
Qualité de l'affinement :	1,118
Facteurs de confiance [$I > 2\sigma(I)$] :	$R_1 = 0,0834; wR_2 = 0,1836$
R indices (all data) :	$R_1 = 0,1116; wR_2 = 0,2058$
Résidus :	0,610 e/Å ³

2-1-2-2-3 Description structurale et discussion

Les paramètres de maille $a = 53,451$ (2) Å, $b = 4,707$ (1) Å, $c = 9,178$ (1) Å et $\beta = 91,53(7)$ semble indiquer que le composé adopte les feuillets de **type I**. La structure est représentée sur la Figure 32. La structure contient deux chaînes aliphatiques indépendantes (Ch1 : C11 à C111, Ch2 : C21 à C211). L'orientation des tétraèdres 'ZnO₄' est effectivement celle attendue, c'est-à-dire une orientation alternée suivant le paramètre moyen (ici suivant l'axe c).

Tableau 9 : Coordonnées atomiques et déplacements thermiques équivalents de $\text{Zn}(\text{C}11)_2$ (phase Cc)

	X	Y	Z	U(eq) Å ²
Zn(1)	0,0373(1)	0,9961(6)	0,4321(5)	0,033(1)
O(11)	0,0460(2)	0,585(3)	0,4467(14)	0,028(4)
O(12)	0,0671(2)	1,209(3)	0,4949(13)	0,023(3)
O(21)	0,0280(2)	1,006(3)	0,2247(14)	0,030(3)
O(22)	0,0072(2)	1,131(3)	0,5307(18)	0,035(4)
C(11)	0,0648(4)	1,480(4)	0,511(2)	0,050(8)
C(12)	0,0836(4)	1,631(5)	0,611(3)	0,049(8)
C(13)	0,1041(3)	1,446(4)	0,682(2)	0,020(6)
C(14)	0,1230(4)	1,640(5)	0,765(2)	0,029(6)
C(15)	0,1417(5)	1,443(5)	0,845(4)	0,046(9)
C(16)	0,1627(4)	1,643(5)	0,915(3)	0,032(6)
C(17)	0,1823(4)	1,485(5)	1,008(3)	0,048(11)
C(18)	0,2036(4)	1,664(5)	1,077(2)	0,036(7)
C(19)	0,2229(4)	1,496(5)	1,164(3)	0,036(9)
C(110)	0,2420(4)	1,687(5)	1,240(2)	0,036(7)
C(111)	0,2640(4)	1,540(5)	1,326(3)	0,037(8)
C(21)	0,0093(4)	0,865(4)	0,166(2)	0,022(5)
C(22)	-0,0086(4)	0,682(4)	0,258(2)	0,032(7)
C(23)	-0,0258(5)	0,501(5)	0,157(3)	0,080(15)
C(24)	-0,0483(4)	0,674(6)	0,105(3)	0,078(13)
C(25)	-0,0690(3)	0,509(4)	0,021(2)	0,019(7)
C(26)	-0,0881(4)	0,701(5)	-0,060(3)	0,045(8)
C(27)	-0,1087(4)	0,519(5)	-0,132(3)	0,045(11)
C(28)	-0,1280(4)	0,699(6)	-0,217(3)	0,061(10)
C(29)	-0,1496(5)	0,528(5)	-0,286(3)	0,057(12)
C(210)	-0,1691(4)	0,715(6)	-0,363(3)	0,056(9)
C(211)	-0,1897(5)	0,527(7)	-0,433(3)	0,074(14)


 Figure 32 : Projection sur (010) de $\text{Zn}(\text{C}_{11})_2$ monoclinique Cc

Le Tableau 10 rassemble les distances interatomiques et les angles dans la structure du $\text{Zn}(\text{C}_{11})_2$ (phase Cc). Les valeurs obtenues sont cohérentes. En particuliers, les distances Zn-O sont échelonnées entre 1,95 et 2 Å, les distances C-C et C-O valent environ 1,54 et 1,28 Å respectivement.

 Tableau 10 : Distances interatomiques (Å) et angles (°) dans le composé $\text{Zn}(\text{C}_{11})_2$ (phase Cc)

Distances interatomiques		Angles	
Zn(1)-O(21)	1,954(13)	O(21)-Zn(1)-O(12)	117,2(6)
Zn(1)-O(12)	1,959(12)	O(21)-Zn(1)-O(22)	104,5(6)
Zn(1)-O(22)	1,971(14)	O(12)-Zn(1)-O(22)	111,6(6)
Zn(1)-O(11)	1,993(13)	O(21)-Zn(1)-O(11)	98,1(6)
		O(12)-Zn(1)-O(11)	106,8(6)
C(11)-O(11)#3	1,25(2)	O(22)-Zn(1)-O(11)	118,4(6)
C(11)-O(12)	1,289(18)		
C(21)-O(21)	1,31(2)	O(11)#3-C(11)-O(12)	114,6(14)
C(21)-O(22)#4	1,25(2)	O(22)#4-C(21)-O(21)	116,8(15)
C(11)-C(12)	1,518(18)	C(11)-C(12)-C(13)	116(2)
C(12)-C(13)	1,529(17)	C(12)-C(13)-C(14)	109,0(15)
C(13)-C(14)	1,551(17)	C(13)-C(14)-C(15)	106,7(18)
C(21)-C(22)	1,554(17)	C(23)-C(22)-C(21)	109,9(16)
C(22)-C(23)	1,546(19)	C(24)-C(23)-C(22)	110(2)
C(23)-C(24)	1,522(19)	C(23)-C(24)-C(25)	116,1(18)

#1 $x, y-1, z$ #2 $x, -y+2, z+1/2$ #3 $x, y+1, z$ #4 $x, -y+2, z-1/2$

La grande différence avec la structure 'P21/c' précédente, réside dans la torsion des chaînes aliphatiques comme il est possible de le voir sur la Figure 32. Les angles dièdres des chaînes Ch1 et Ch2 sont reportés dans le Tableau 11. La chaîne Ch2 présente de la torsion comme le montre la valeur de l'angle dièdre C21-C22-C23-C24 de $-84(2)^\circ$. Aucune 'autre torsion n'est observée (tous les angles dièdres valent environ 180°). Cette torsion des chaînes carbonées, qu'il est possible de qualifier de **désordre conformationnel**, est observée pour la première fois dans ces carboxylates de zinc à chaînes aliphatiques.

Tableau 11 : Les angles dièdres des chaînes Ch1 et Ch2

Atome 1	Atome 2	Atome 3	Atome 4	Angles
O11	C11	C12	C13	176.7(18)
O12	C11	C12	C13	1(3)
C11	C12	C13	C14	173.7(17)
C12	C13	C14	C15	175.0(19)
C13	C14	C15	C16	173.8(18)
C14	C15	C16	C17	176.4(19)
C15	C16	C17	C18	179(2)
C16	C17	C18	C19	-178.1(19)
C17	C18	C19	C110	-175.0(18)
C18	C19	C110	C111	-176.4(18)
O21	C21	C22	C23	-170.1(18)
O22#1	C21	C22	C23	5(3)
C21	C22	C23	C24	-84(2)
C22	C23	C24	C25	-171.7(19)
C23	C24	C25	C26	-166(2)
C24	C25	C26	C27	-176.4(19)
C25	C26	C27	C28	-178.7(19)
C26	C27	C28	C29	-178(2)
C27	C28	C29	C210	177(2)
C28	C29	C210	C211	178(2)

#1 : $x, 2-y, -1/2+z$

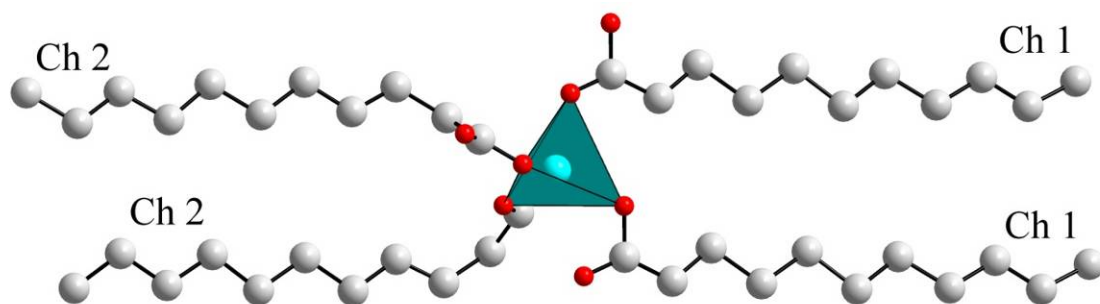


Figure 33 : Environnement tétraédrique du Zn(II) dans le cas du $\text{Zn}(\text{C}11)_2$ (Cc)

Le motif constitutif des feuilletts est représenté sur la Figure 33. A cause de la torsion des chaînes, ce motif est différent des deux autres communément observés. Ici les chaînes Ch1 et Ch2 sont toutes parallèles.

2-1-2-3 DRX sur poudre

Il est commun de comparer les modèles structuraux obtenus sur monocristaux avec les diagrammes DRX. Cela permet généralement de valider un modèle pour l'ensemble de l'échantillon. Un diagramme DRX sur poudre a été obtenu en utilisant la radiation synchrotron du LURE. Il a ensuite été traité par la méthode Rietveld. Nous verrons dans un premier temps qu'aucun des modèles, 'P21/c' et 'Cc' ne permet d'expliquer le diagramme DRX qui est pourtant de bonne résolution. Le diagramme est montré sur la Figure 34. La largeur moyenne des pics (FWHM) de Bragg est de : 0,03. Finalement, un autre modèle a dû être imaginé pour ajuster les diagrammes expérimental et calculé.

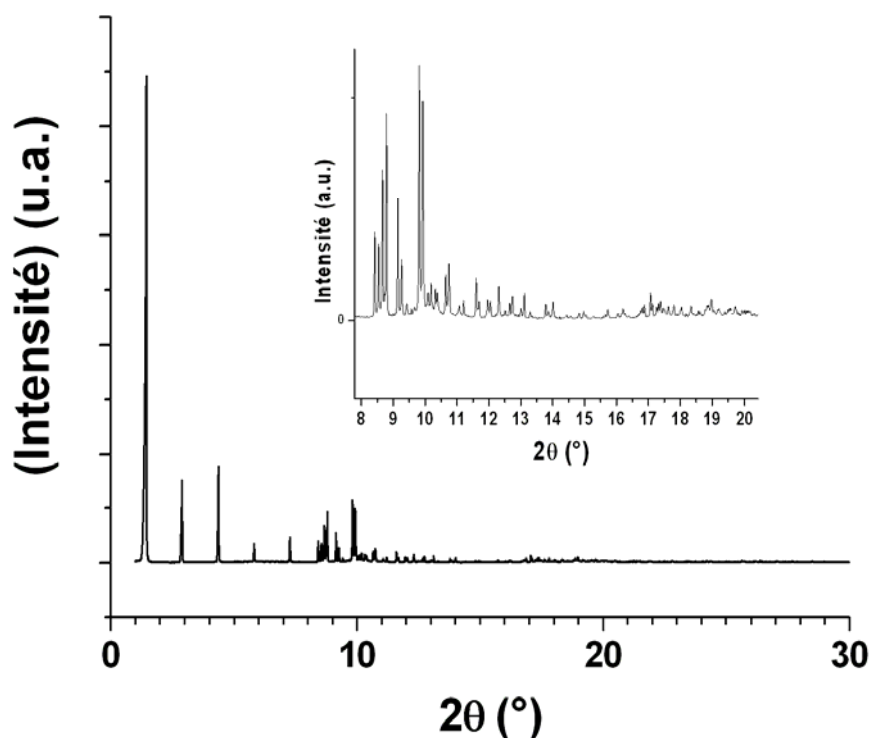


Figure 34: Diagramme DRX de $\text{Zn}(\text{C}11)_2$ enregistré au LURE (Orsay), $\lambda = 0,6936 \text{ \AA}$.

2-1-2-3-1 Phase I ($P2_1/c$)

Un affinement de type Le Bail avec contrainte de maille dans le groupe d'espace $P2_1/c$ a été réalisé. Le résultat de l'affinement est présenté sur la Figure 35.

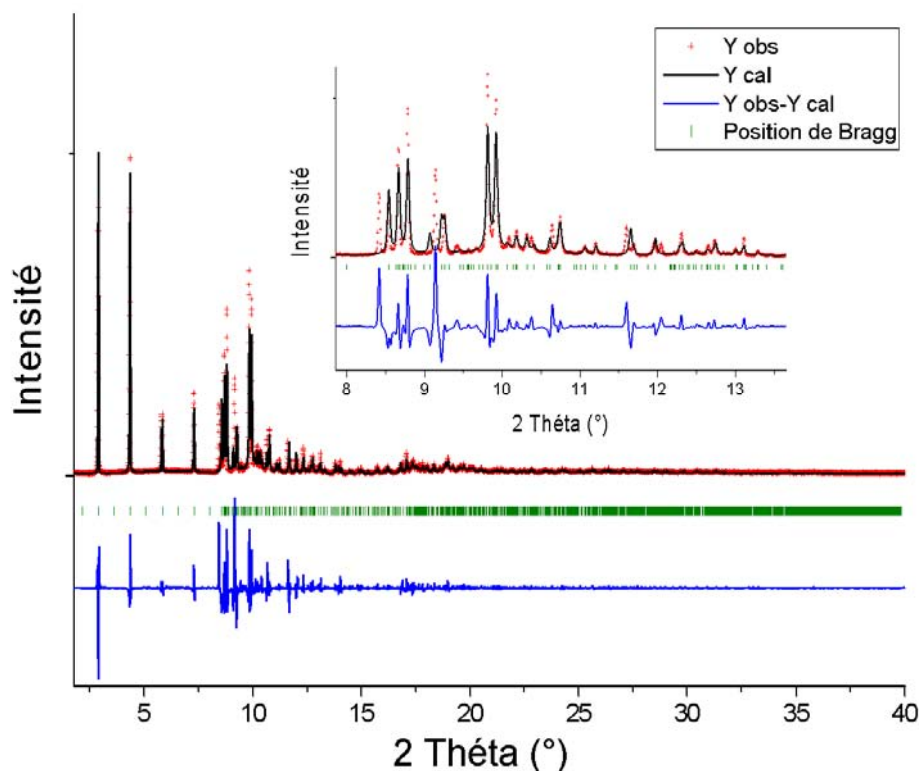


Figure 35 : « Profil-matching » : Diffractogrammes observé et calculé pour $Zn(C11)_2$ avec une maille $P2_1/c$ et la différence entre les deux diagrammes

Les paramètres de maille convergent vers des valeurs proches de ceux obtenus sur monocristal : $a = 54,5584$ (45) Å, $b = 4,7325$ (2) Å, $c = 9,2047$ (5) Å et $\beta = 91,41(1)^\circ$. Cependant l'affinement conduit à des facteurs de confiance assez médiocres, $R_p = 0,16$, $R_{wp} = 0,23$ et $\chi^2 = 4,64$. Tout un ensemble de réflexions ne sont pas calculées, en particulier les réflexions observées à $8,41^\circ$, $9,14^\circ$, $9,41^\circ$ et $10,64^\circ$. Le groupe d'espace $P2_1/c$ ne convient donc pas pour expliquer le diagramme.

2-1-2-3-2 Phase II (Cc)

Pour les mêmes raisons que précédemment, un affinement de Le Bail a été réalisé en utilisant le groupe d'espace Cc. Les résultats de l'affinement sont présentés sur la Figure 36.

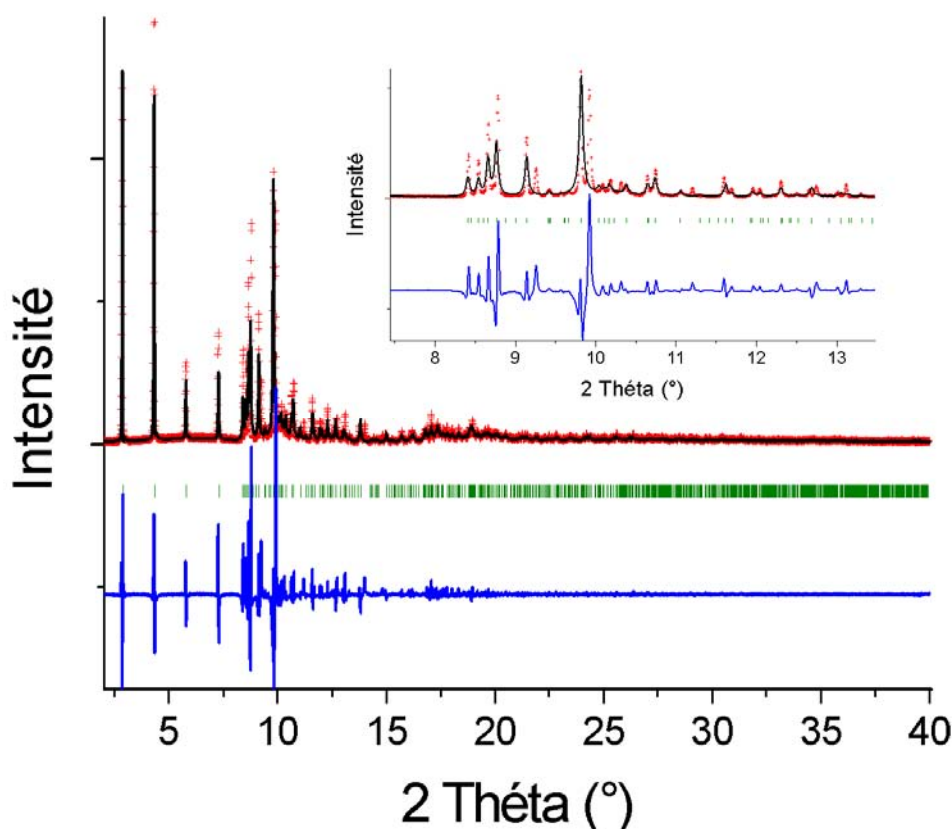


Figure 36 : « Profil-matching » : Diffractogrammes observé et calculé pour $\text{Zn}(\text{C}11)_2$ avec une maille Cc et la différence entre les deux diagrammes

L'affinement conduit à des paramètres de maille proches de ceux obtenus sur monocristal ($a = 54,3819(59) \text{ \AA}$, $b = 4,7388(3) \text{ \AA}$, $c = 9,4015(12) \text{ \AA}$ et $\beta = 91,27(1)^\circ$). De la même manière que précédemment, certains pics de Bragg ne sont pas indexés dans ce groupe. Il s'agit en particulier des pics assez intenses observés à $8,78$, $9,26$ et $9,92^\circ$. Les valeurs élevées des facteurs de confiance ($R_p = 0,27$, $R_{wp} = 0,42$ et $\chi^2 = 15,0$) montrent que ce groupe d'espace ne convient pas non plus pour expliquer le diagramme.

2-1-2-3-3 Phases $P2_1/c$ et Cc

Compte tenu du fait qu'aucun des deux modèles pris séparément ne convient pour interpréter le diagramme DRX, il reste possible que l'échantillon contienne un mélange des deux phases. Un affinement Rietveld à partir des deux modèles structuraux a donc été réalisé. Le diagramme Rietveld obtenu est montré sur la Figure 37. Les différences entre les diagrammes observé et calculé restent grandes, en témoignent les valeurs élevées des facteurs de confiance : $R_p = 0,31$, $R_{wp} = 0,38$, $R_B = 0,49$ ($P2_1/c$), $R_B = 0,34$ (Cc).

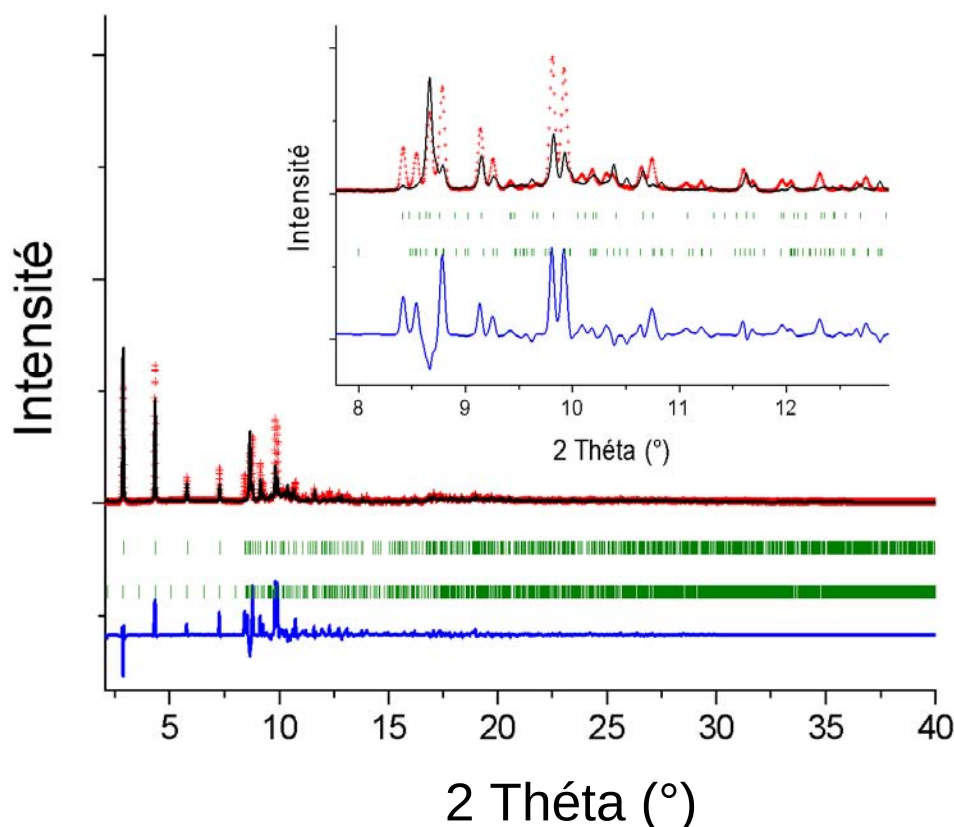


Figure 37 : « Affinement Rietveld » : Diffractogrammes observé et calculé pour $\text{Zn}(\text{C}11)_2$ avec les deux phases (P21/c et Cc) et la différence entre les deux diagrammes

La présence des deux polymorphes (P21/c et Cc) ne permet donc pas d'expliquer le diagramme DRX. Un troisième modèle doit donc être recherché.

2-1-2-3-4 Proposition d'un troisième modèle sur poudre (phase III)

Une autre indexation possible du diagramme de poudre du composé $\text{Zn}(\text{C}11)_2$ a été signalée dans la thèse de Françoise LACOUTURE [2] dans le système orthorhombique avec le groupe d'espace $\text{Pna}2_1$ (voir le Tableau 2), en utilisant le même jeu de paramètres de maille relatif aux feuillettes de **type I**. Un affinement de Le Bail a été réalisé afin de vérifier une possible existence d'une troisième phase pour $\text{Zn}(\text{C}11)_2$, les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 38.

Les paramètres de maille affinés ($a = 9,3375(1) \text{ \AA}$, $b = 4,7386(1) \text{ \AA}$ et $c = 54,6338(14) \text{ \AA}$) sont compatibles avec l'arrangement de **type I** et les facteurs de confiance obtenus après un affinement de Le Bail sont très satisfaisants ($R_p = 8,48$, $R_{wp} = 13,2$ et $\chi^2 = 1,76$). Le groupe d'espace $\text{Pna}2_1$ permet donc l'indexation de tous les pics de Bragg observés.

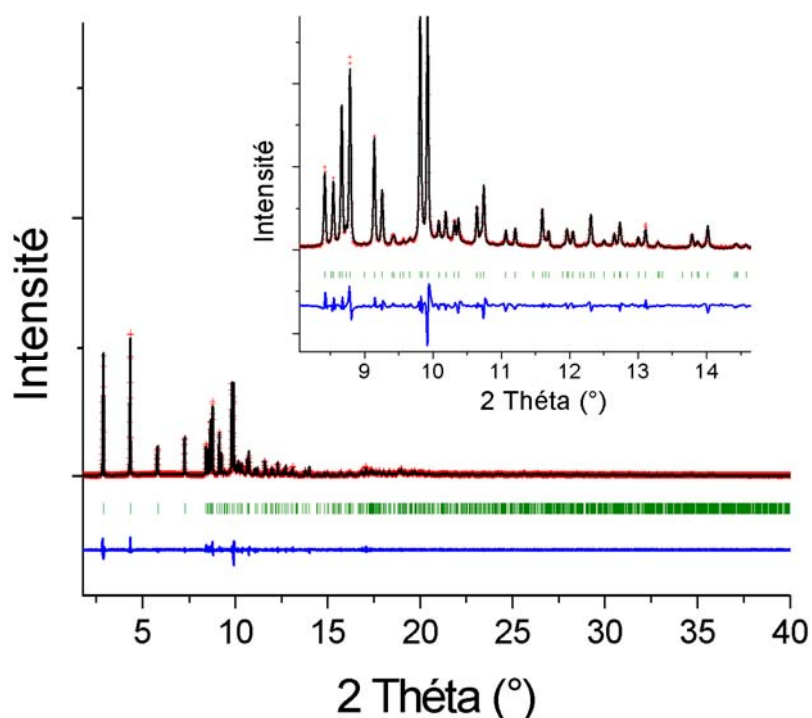


Figure 38 : « Profil-matching » : Diffractogrammes observé et calculé pour $\text{Zn}(\text{C}11)_2$, groupe $\text{Pna}2_1$, et la différence entre les deux diagrammes

Un affinement Rietveld a donc été effectué en utilisant le groupe $\text{Pna}2_1$. Les positions atomiques ont été obtenues à partir de la structure du propanoate de zinc également de symétrie $\text{Pna}2_1$ (voir le Tableau 2). Les coordonnées atomiques non affinées sont reportées dans le Tableau 12.

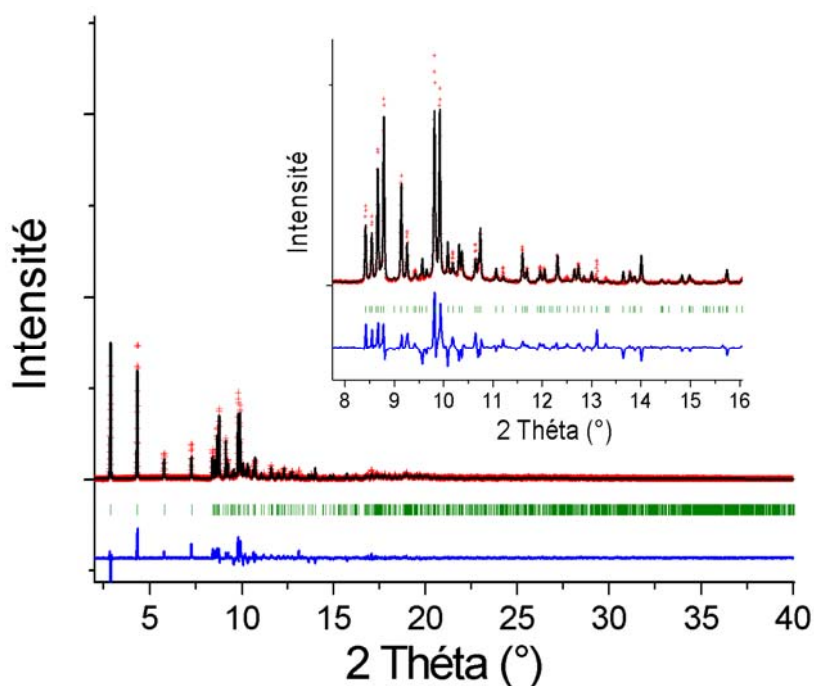


Figure 39 : « Affinement Rietveld » : Diffractogrammes observé et calculé pour $\text{Zn}(\text{C}11)_2$ de la phase ($\text{Pna}2_1$) et la différence entre les deux diagrammes

Tableau 12 : Coordonnées atomiques du $\text{Zn}(\text{C}11)_2$ avec un facteur d'agitation thermique globale $B \approx 6 \text{ \AA}^2$

Atome	X	Y	Z
ZN1	0,377	0,776	0,505
O11	0,371	0,548	0,536
O12	0,416	0,151	0,517
O21	0,475	0,570	0,478
O22	0,668	0,728	0,498
C12	0,244	0,141	0,550
C11	0,349	0,286	0,533
C13	0,191	0,328	0,570
C14	0,086	0,176	0,587
C15	0,032	0,361	0,608
C16	-0,059	0,195	0,626
C17	-0,119	0,363	0,647
C18	-0,200	0,170	0,665
C19	-0,264	0,313	0,687
C110	-0,346	0,107	0,703
C111	-0,410	0,244	0,726
C21	0,610	0,614	0,479
C22	0,698	0,526	0,457
C23	0,614	0,337	0,440
C24	0,694	0,274	0,416
C25	0,606	0,094	0,399
C26	0,684	0,022	0,376
C27	0,593	-0,151	0,358
C28	0,673	-0,241	0,335
C29	0,583	-0,419	0,318
C210	0,663	-0,509	0,295
C211	0,571	-0,689	0,278

L'affinement Rietveld conduit à des facteurs de confiance meilleurs que ceux obtenus précédemment avec les modèles issus des études sur monocristal ($R_p = 0,17$, $R_{wp} = 0,22$ et $R_{Bragg} = 0,24$). Malgré tout, ces valeurs restent relativement élevées. Une projection de la structure suivant l'axe b est présentée sur la Figure 40. La structure non centrosymétrique (Pna21) présente des feuillets de type I.

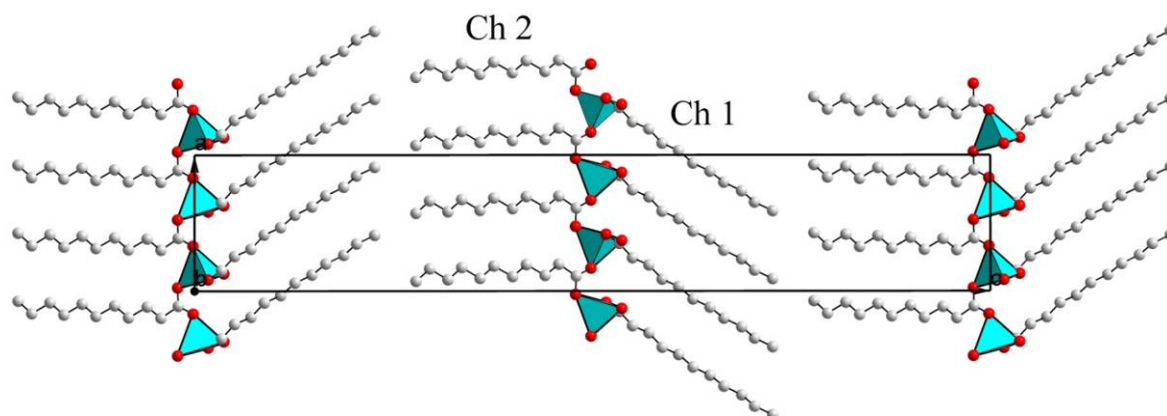


Figure 40 : Projection suivant l'axe $[010]$ du $\text{Zn}(\text{C}_{11})_2$ orthorhombique $Pna2_1$

La difficulté d'interpréter correctement les diagrammes de poudre des carboxylates linéaires de zinc(II) provient probablement de la présence de polytypes comme cela avait été montré pour $\text{Zn}(\text{C}_7)_2$ [2]. Ce fait est rediscuté plus loin.

2-2 Dodécanoate de zinc ($n = 12$) et le tétradécanoate de zinc ($n = 14$)

2-2-1 Synthèse

La synthèse de $\text{Zn}(\text{C}_{12})_2$ et de $\text{Zn}(\text{C}_{14})_2$ est identique à celle de $\text{Zn}(\text{C}_{11})_2$. Le dodécanoate, $(\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_2)\text{Na}$, et le tétradécanoate de sodium, $(\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{O}_2)\text{Na}$ ont été respectivement employés. La solution de nitrate zinc, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, est mélangée au carboxylate de sodium dans le rapport molaire 1:3. La coprécipitation est réalisée à $\text{pH} = 6$ et à 40°C . Les produits obtenus sous forme de poudre sont filtrés sous Buchner, en lavant plusieurs fois avec une solution eau/éthanol 50 : 50. La poudre a été séchée sous dessiccateur. Les essais de recristallisation dans du méthanol par refroidissement de $0,5^\circ$ par heure de 40°C à 22°C ont permis l'obtention de monocristaux de $\text{Zn}(\text{C}_{14})_2$. Par contre, la même procédure pour $\text{Zn}(\text{C}_{12})_2$ n'a pas donné de résultats positifs.

2-2-2 DRX sur monocristal de $\text{Zn}(\text{C}_{14})_2$

2-2-2-1 Collecte des données

Un cristal de $\text{Zn}(\text{C}_{14})_2$ collé avec de la graisse à vide et monté sur une tête goniométrique. L'enregistrement des intensités diffractées a été réalisé en utilisant le diffractomètre 4 cercles (Xcalibur2) [32]. Le temps d'acquisition pour chaque image est de 90 secondes par image. La durée totale de la mesure est de 47 heures. La collecte a été effectuée à température ambiante.

Les paramètres de la collecte sont regroupés dans le Tableau 13.

Tableau 13 : "paramètres de la collecte et de l'affinement de la structure du $Zn(C_{14})_2$ "

Tétradécanoate de zinc $Zn(C_{14}H_{27}O_2)_2$	
Masse molaire :	520,08 g.mol ⁻¹
Température :	293(2) K
Système cristallin, groupe d'espace :	Monoclinique C2
Paramètres de maille :	a = 7,857 (1) Å b = 5,576(1) Å c = 33,736(5) Å $\beta = 92,052(16)^\circ$
Volume / Z / Densité calculée :	1476,8(1) Å ³ / 2 / 1,170 g.cm ⁻³
Coefficient d'absorption :	0,8122mm ⁻¹
Diffractomètre :	Xcalibur2
Radiation / Longueur d'onde :	Mo(K α) / 0,71073 Å
F(000) :	487
Taille du cristal :	0,700 x 0,070 x 0,010 mm
Rangée angulaire de la collecte :	3,02 à 24,01
Limite des indices de Miller :	-8 ≤ h ≤ 8; -6 ≤ k ≤ 5; -37 ≤ l ≤ 37
Réflexions collectées / indépendantes :	1770 / 1498[R(int) = 0,12]
Méthode d'affinement :	Moindres carrés sur F ²
Données / Contraintes / Paramètres :	1770 / 1 / 214
Qualité de l'affinement :	1,011
Facteurs de confiance [I>2sigma(I)] :	R ₁ = 0,0678; wR ₂ = 0,1601
R indices (all data) :	R ₁ = 0,0777; wR ₂ = 0,1691
Résidus :	0,47 et -0,56 e.Å ⁻³

2-2-2-2 Résolution structurale

L'indexation et l'intégration des pics de Bragg ont été effectuées avec le logiciel CrysAlis 171 [32]. La résolution structurale a été effectuée par les méthodes directes à l'aide du logiciel SIR2004 [35] et l'affinement par moindres carrés avec Shelx97 [36]. L'undécanoate de zinc $Zn(C_{14})_2$ cristallise dans le groupe d'espace monoclinique non centro-symétrique C2 avec comme paramètres de maille a = 7,857 (1) Å, b = 5,576(1) Å, c = 33,736(5) Å et $\beta = 92,052(16)^\circ$. Les facteurs de confiance (R₁ = 6,8 %, wR₂ = 16%) indiqués dans le Tableau 13 montrent que l'affinement est satisfaisant. Les valeurs des paramètres de maille obtenues sur le monocristal à température ambiante (a = 7,857(1) Å, b = 5,576(1) Å, c = 33,736(5) Å, $\beta = 92,052(16)^\circ$) sont compatibles avec ceux obtenus sur poudre (a = 7,78 Å, b = 5,53 Å, c = 33,736(5) Å, $\beta = 92,052(16)^\circ$).

3,21 Å, $\beta = 93,264^\circ$). Cela semble donc indiquer que les feuillets dans $\text{Zn}(\text{C14})_2$ adoptent bien l'arrangement de type II. L'affinement structural qui vient ensuite le confirme.

Le Tableau 14 donne les coordonnées atomiques ainsi que les déplacements thermiques équivalents des 17 atomes indépendants dans la maille de tétradécanoate du zinc.

Tableau 14: Coordonnées et déplacements atomiques thermiques équivalents ($\text{\AA}^2$) du $\text{Zn}(\text{C14})_2$

Atome	X	y	z	U (eq)
Zn	0,0000	-0,3840(2)	0,5000	0,0396(5)
O1	-0,0762(7)	-0,187(1)	0,4560(1)	0,0408(14)
O2	0,1804(7)	-0,5957(9)	0,4828(1)	0,0383(13)
C1	-0,2110(9)	-0,0618(13)	0,4563(2)	0,0307(18)
C2	-0,2365(10)	0,133(3)	0,4254(2)	0,039(2)
C3	-0,1068(9)	0,132(3)	0,3933(2)	0,040(2)
C4	-0,1428(11)	0,333(2)	0,3635(3)	0,045(2)
C5	-0,0189(13)	0,335(2)	0,3292(3)	0,051(2)
C6	-0,0551(11)	0,5379(14)	0,2999(2)	0,048(3)
C7	0,0682(13)	0,543(2)	0,2659(3)	0,059(3)
C8	0,0266(14)	0,738(2)	0,2346(3)	0,054(3)
C9	0,1470(15)	0,736(2)	0,2011(3)	0,056(3)
C10	0,1085(13)	0,940(2)	0,1712(3)	0,064(3)
C11	0,2281(17)	0,932(2)	0,1358(3)	0,067(3)
C12	0,1866(13)	1,131(4)	0,1056(2)	0,073(3)
C13	0,3039(14)	1,116(4)	0,0699(3)	0,091(4)
C14	0,261(2)	1,3180(3)	0,0397(4)	0,100(5)

2-2-2-3 Description structurale

Le Tableau 15 rassemble les distances interatomiques et les angles dans la structure de $\text{Zn}(\text{C}_{11})_2$. Ces valeurs sont celles attendues aux erreurs de mesure près. En particulier, les quatre distances Zn-O sont comprises entre 1,92 et 1,95 Å, et les distances C-C et C-O sont situées autour de 1,51 et 1,30 Å respectivement, ce qui est cohérent.

Tableau 15 : Distances interatomiques (Å) et angles (°) dans le composé $\text{Zn}(\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{O}_2)_2$

Distances interatomiques en Å		Angles en degrés	
Zn-O1	2 x 1,921(3)	O1-Zn-O1	110,4(3)
Zn-O2	2 x 1,948(5)	O1-Zn-O2	109,0(2)
O1-C1	1,269(9)	O1-Zn-O2	111,4(2)
O2-C1	1,273(2)	O1-Zn-O2	111,4(2)
C1-C2	1,514(15)	O1-Zn-O2	109,0(2)
C2-C3	1,512(10)	O2-Zn-O2	105,4(3)
C3-C4	1,524(14)	O2-C1-O1	120,3(7)
C4-C5	1,540(12)	C3-C2-C1	114,5(10)
C5-C6	1,521(12)	C4-C3-C2	110,9(16)
C6-C7	1,528(12)	C3-C4-C5	110,8(10)
C7-C8	1,542(15)	C4-C5-C6	112,8(8)
C8-C9	1,500(15)	C5-C6-C7	113,1(7)
C9-C10	1,542(12)	C6-C7-C8	113,8(8)
C10-C11	1,549(14)	C7-C8-C9	112,8(9)
C11-C12	1,54(2)	C8-C9-C10	111,9(9)
C12-C13	1,545(12)	C9-C10-C11	111,7(9)
C13-C14	1,55(2)	C10-C11-C12	111,6(10)

La structure de $\text{Zn}(\text{C}_{14})_2$ est montrée sur la Figure 19. Les feuillets sont de type II (voir la Figure 3).

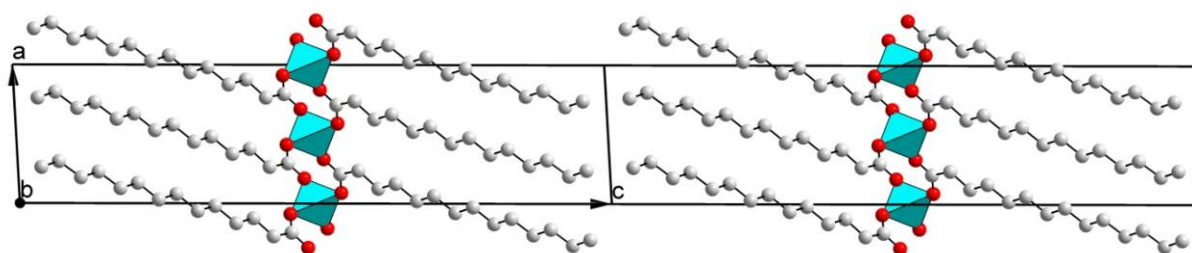


Figure 4 1: Projection suivant *b* du tétradécanoate de zinc $\text{Zn}(\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{O}_2)_2$, monoclinique *C2*

L'épaisseur du feuillet est de 31,06 Å avec un espace de Van der Waals de 2,68 Å. Comme on peut le voir sur la figure 9, il est clairement vérifié que $\text{Zn}(\text{C}_{14})_2$ adopte une structure de type II.

La Figure 42 montre le motif complet dans $\text{Zn}(\text{C}_{14})_2$ qui est donc de type (II).

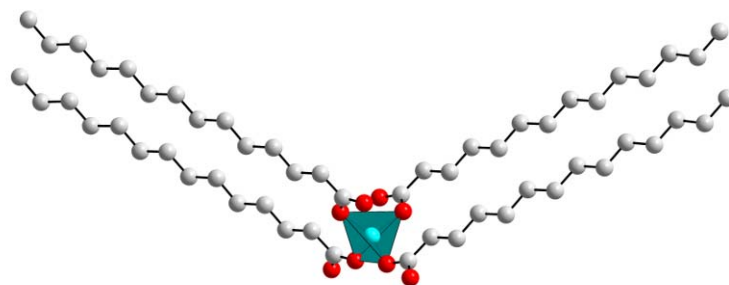


Figure 42: Environnement tétraédrique du Zn(II) dans le tétradécanoate de zinc

2-2-3 DRX sur poudre de $\text{Zn}(\text{C12})_2$ et $\text{Zn}(\text{C14})_2$

2-2-3-1 Collecte des données

Les composés $\text{Zn}(\text{C12})_2$ et $\text{Zn}(\text{C14})_2$ ont été placés en capillaire et mesurés en utilisant le rayonnement synchrotron du SLS [18] sur la ligne MSX04. Les paramètres de la collecte sont reportés dans le Tableau 16.

A cause de l'endommagement des échantillons sous le flux de photons, le système de détection ultra rapide (**microstrip detector** [19]) a été utilisé (voir la partie expérimentale). Les diagrammes obtenus sont la somme de 20 scans consécutifs de 10 secondes chacun.

Tableau 16: Paramètres de la collecte et de l'affinement pour les composés $\text{Zn}(\text{C12})_2$ et $\text{Zn}(\text{C14})_2$

Composé	$\text{Zn}(\text{C12})_2$	$\text{Zn}(\text{C14})_2$
Masse molaire (g.mol^{-1})	464,03	520,13
Composé	$\text{Zn}(\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_2)_2$	$\text{Zn}(\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{O}_2)_2$
Système	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	C2	C2
a (Å)	7,802 (2)	7,785 (1)
b (Å)	5,560 (1)	5,538 (1)
c (Å)	28,931 (1)	33,211 (7)
B (deg)	90,67 (2)	93,25 (1)
V (Å ³)	1255,21 (5)	1429,65 (1)
Z	2	2
Dx (g.cm^{-3})	1,105	1,080
Longueur d'onde (Å)	0,708838 (1)	0,708838 (1)
Coefficient d'absorption ($\mu \times r$)	0,343	0,300
rangée 2 θ (°)	1-30	1-30
Nobs points	24827	24858
N _{ref}	1741	1597

R_p	0,074	0,050
R_{wp}	0,110	0,081
χ²	33,2	23,2
R_{Bragg}	0,210	0,210
R_F	0,165	0,160
N de paramètres de profil	11	9
N de paramètres d'intensité	3	3

2-2-3-2 Le tétradécanoate de zinc Zn(C14)₂

2-2-3-2-1 Affinement de Le Bail

Dans un premier temps un affinement de Le Bail de Zn(C14)₂ a été réalisé en utilisant la maille obtenue sur monocristal (groupe C2 ; a = 7,857(1) Å, b = 5,576(1) Å, c = 33,736(5) Å, β = 92,052(5) °). L'affinement converge parfaitement comme le montrent la Figure 43 et les facteurs de confiance R_p = 2,19 % et R_{wp} = 3,19%. Les paramètres de maille affinés, a = 7,7851(1) Å, b = 5,5386(1) Å, c = 33,2117(7) Å, β = 93,2594(16) °, sont proches de ceux obtenus sur monocristal.

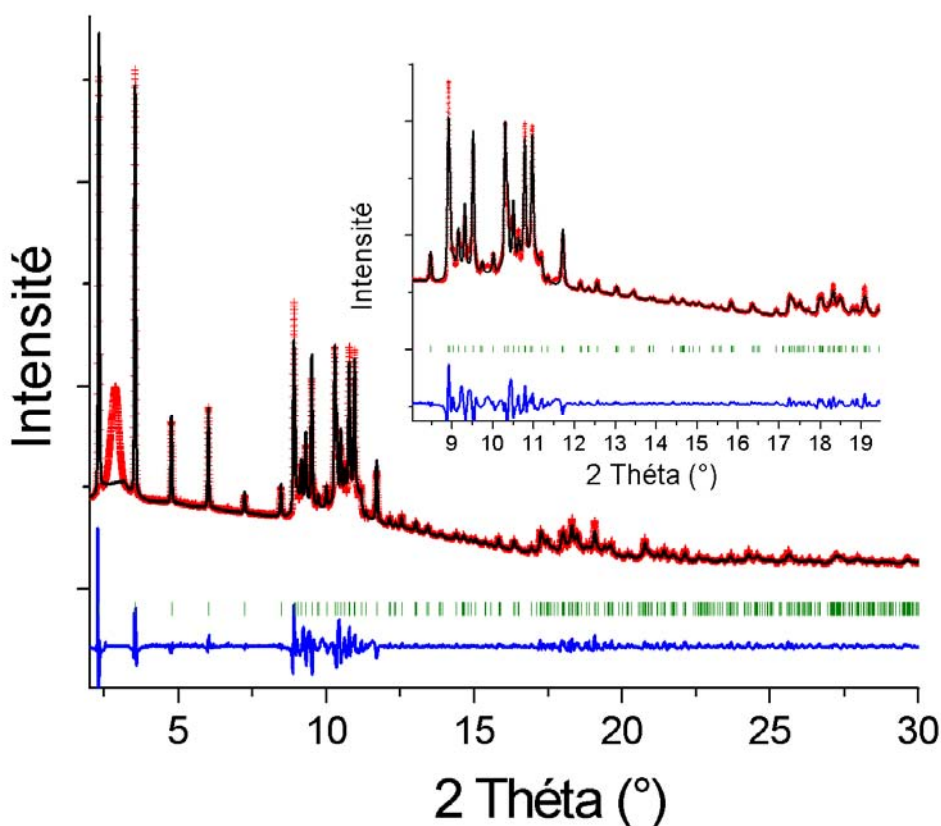


Figure 43 : « Profil-matching » : Diffractogrammes observé et calculé pour Zn(C14)₂ avec le groupe d'espace (C2) et la différence entre les deux diagrammes (λ = 0,70883 Å)

2-2-3-2-2 Affinement Rietveld

Un affinement Rietveld est réalisé à partir du modèle structural obtenu après l'étude sur monocristal. Les résultats de l'affinement sont rapidement exposés ici, en particulier le diagramme Rietveld de la Figure 44.

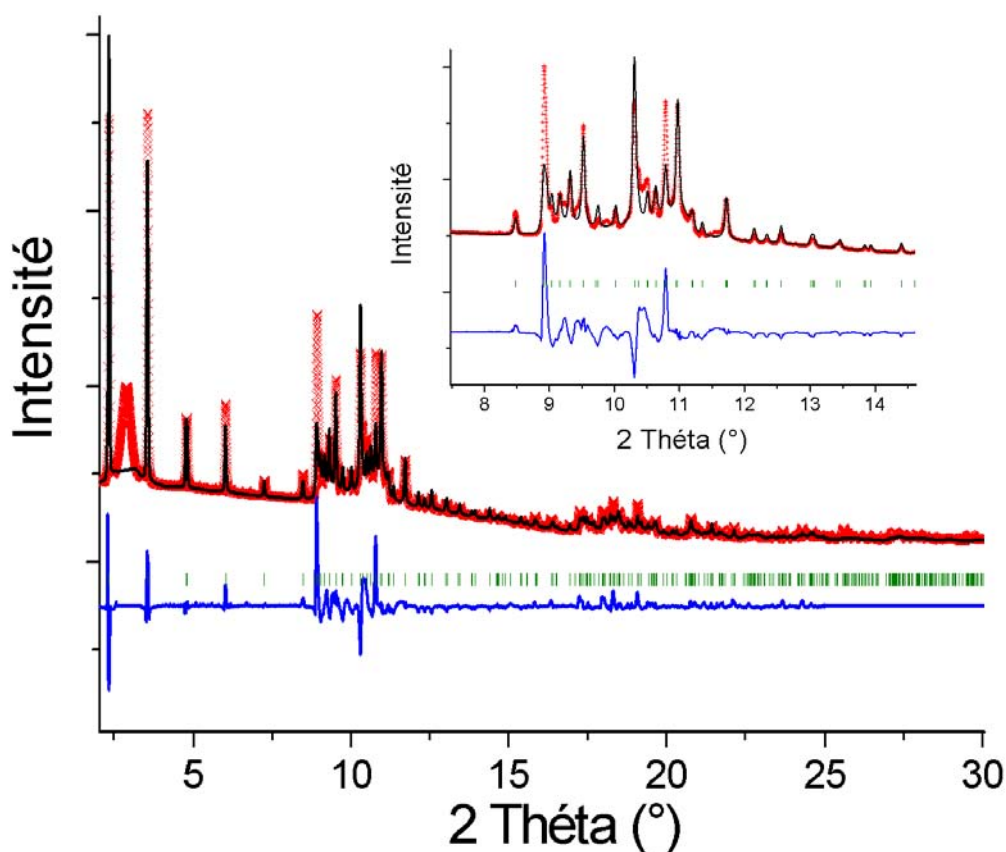


Figure 44 : « Affinement Rietveld » : Diffractogrammes observé et calculé pour $\text{Zn}(\text{C}14)_2$ avec le groupe d'espace $C2$ et la différence entre les deux diagrammes ($\lambda = 0,70883 \text{ \AA}$)

Les facteurs de confiance ($R_p = 5,07 \%$, $R_B = 21,8\%$) montre que l'affinement converge de manière assez satisfaisante. Toutefois la valeur un peu élevée de R_B ne permet pas d'exclure la présence d'autres phases ou polytypes dans l'échantillon polycristallin.

2-2-3-3 Le dodécanoate de zinc $\text{Zn}(\text{C}12)_2$

Des monocristaux de $\text{Zn}(\text{C}12)_2$ n'ayant pu être obtenus, une étude complète par DRX sur poudre a été réalisée.

2-2-3-3-1 Affinement Le Bail

L'indexation du diffractogramme de $\text{Zn}(\text{C}_{12})_2$ obtenu au SLS en utilisant le logiciel X-CELL, dans le groupe C2, conduit aux paramètres de maille suivants : $a = 7,8025(2) \text{ \AA}$ $b = 5.5608(1) \text{ \AA}$, $c = 28.93142(13) \text{ \AA}$, $\beta = 90.672(21)^\circ$ avec $R_p = 4.5\%$ et $R_{wp} = 7,4 \%$. L'ajustement du diffractogramme (Figure 45) est donc satisfaisant.

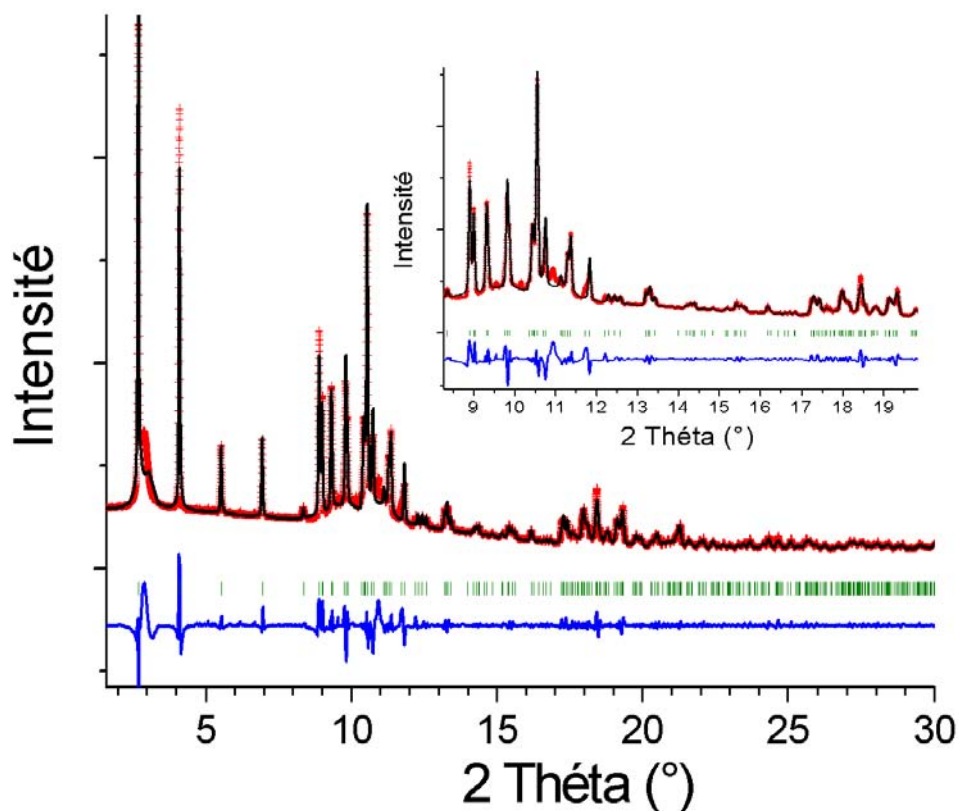


Figure 45: « Profil Matching » : diffractogrammes observé et calculé pour $\text{Zn}(\text{C}_{12})_2$ avec une maille C2 et leur différence. ($\lambda = 0,70883 \text{ \AA}$)

2-2-3-3-2 Affinement Rietveld

Un modèle structural de $\text{Zn}(\text{C}_{12})_2$ a naturellement été établi à partir de la structure de $\text{Zn}(\text{C}_{14})_2$ résolue précédemment dans la mesure où les deux composés cristallisent dans le même groupe d'espace C2. Le modèle a été construit avec les outils graphiques du logiciel MS-Modeling. Ceci a permis le calcul des positions atomiques qui ont ensuite été affinées avec le logiciel Fullprof_suite. Le Tableau 17 regroupe les paramètres de l'affinement Rietveld. Le diagramme Rietveld est montré sur la Figure 46.

Les facteurs de confiance suivants ($R_p = 7.46\%$ et $R_B = 21,2\%$) montrent que l'affinement est assez satisfaisant. La valeur un peu élevée de R_B conduit au même commentaire que précédemment, à savoir l'existence possible de polytypes dans l'échantillon.

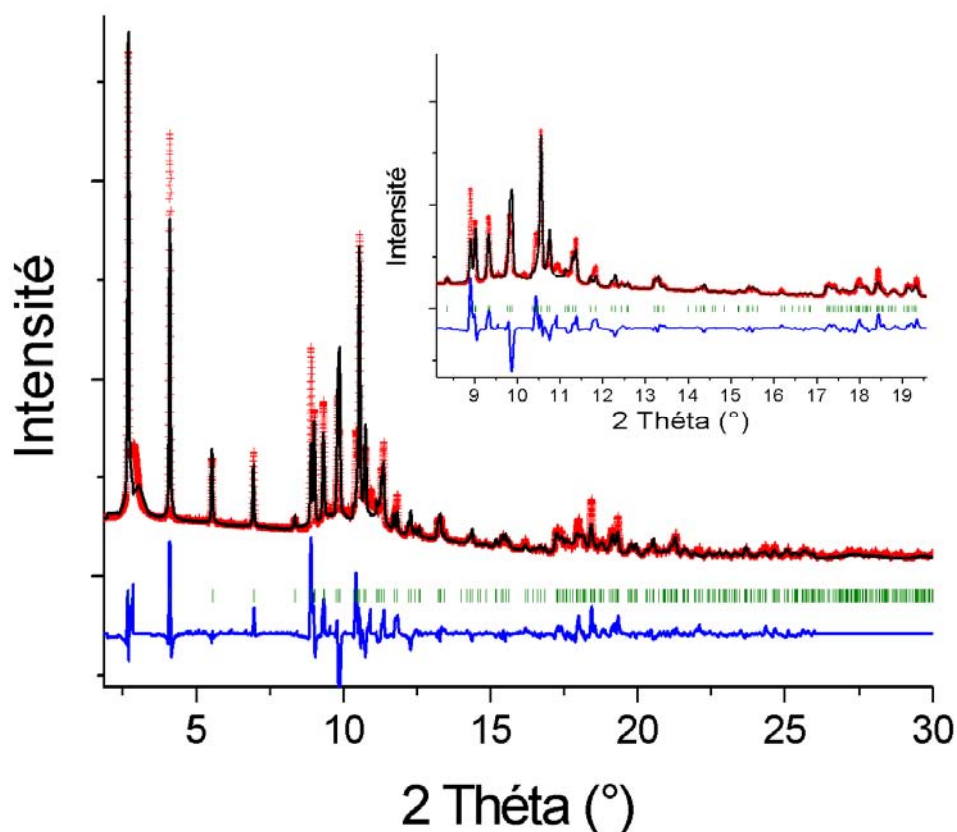


Figure 46 : « Affinement Rietveld » : Diffractogrammes observé et calculé pour $\text{Zn}(\text{C12})_2$ (avec le groupe d'espace $C2$ et différence entre les deux diffractogrammes ($\lambda = 0,70883 \text{ \AA}$))

Tableau 17: Coordonnées atomiques non affinées dans $\text{Zn}(\text{C12})_2$, $B = 2,83(11) \text{ \AA}^2$

Zn1	0,0000	0,6169	0,5000
O2	0,9249	0,8143	0,4476
O3	0,1799	0,4059	0,4804
C1	0,7892	0,9399	0,4487
C2	0,7636	0,1339	0,4129
C3	0,8941	0,1331	0,3746
C4	0,8579	0,3345	0,3401
C5	0,9826	0,3368	0,2993
C6	0,9461	0,5385	0,2653
C7	0,0669	0,5436	0,2288
C8	0,0252	0,7391	0,1919
C9	0,1463	0,7376	0,1520
C10	0,1075	0,9422	0,1175
C11	0,2279	0,9334	0,0754
C12	0,1861	0,1324	0,0405

Les distances interatomiques calculées à partir des coordonnées du Tableau 14 sont reportées dans le Tableau 18. Elles montrent que le modèle est cohérent. Les distances sont celles attendues.

Tableau 18: Distances interatomiques (Å) et angles (°) dans le composé $\text{Zn}(\text{C12})_2$

Distances interatomiques		Angles	
Zn-O1	2 x 1,921	O1-Zn-O1	110,4
Zn-O2	2 x 1,956	O1-Zn-O2	109,0
O1-C1	1,269	O1-Zn-O2	111,4
O2-C1	1,273	O1-Zn-O2	111,4
C1-C2	1,514	O1-Zn-O2	109,0
C2-C3	1,512	O2-Zn-O2	105,4
C3-C4	1,524	O2-C1-O1	120,3
C4-C5	1,540	C3-C2-C1	114,5
C5-C6	1,521	C4-C3-C2	110,9
C6-C7	1,528	C3-C4-C5	110,8
C7-C8	1,542	C4-C5-C6	112,8
C8-C9	1,500	C5-C6-C7	113,1
C9-C10	1,542	C6-C7-C8	113,8
C10-C11	1,549	C7-C8-C9	112,8
C11-C12	1,540	C8-C9-C10	111,9

2-2-3-4 Description structurale

Les composés $\text{Zn}(\text{C12})_2$ et le $\text{Zn}(\text{C14})_2$ ont des structures similaires. Les feuillet adoptent un arrangement de **type II**. Les structures de $\text{Zn}(\text{C12})_2$ et $\text{Zn}(\text{C14})_2$ ne diffèrent que par la largeur des feuillet. Les deux structures sont représentées sur les Figure 47 et Figure 48.

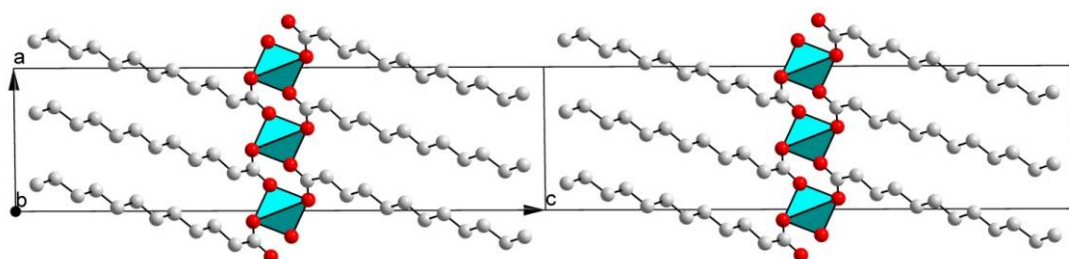


Figure 47 : Projection suivant b de $\text{Zn}(\text{C12})_2$, monoclinique C2

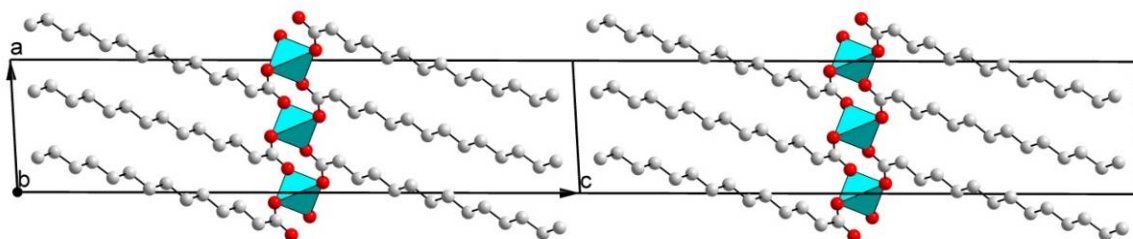


Figure 48 : Projection suivant b de $\text{Zn}(\text{C14})_2$, monoclinique C2

2-3 Discussion

Cette étude structurale sur les carboxylates de zinc $\text{Zn}(\text{Cn})_2$ à longues chaînes ($n > 10$), en complément des résultats déjà acquis [2] sur les carboxylates de zinc à chaînes plus courtes ($n \leq 10$) permet de préciser les faits suivants :

2-3-1 Mode d'empilement en fonction de n

La structure des feuillets de **type I**, c'est à dire les feuillets dans lesquels l'orientation des tétraèdres « ZnO_4 » est alternée, est obtenue pour tout n inférieur à 10 et pour n impair et supérieur à 10. Ceci resterait à vérifier pour les carboxylates de zinc avec $n = 13, 15$ et 17 . Malheureusement, les acides carboxyliques qui permettent d'en faire la synthèse sont relativement coûteux et de plus ne sont pas purs.

La structure des feuillets de **type II** dans laquelle les tétraèdres gardent la même orientation est obtenue pour les carboxylates de zinc avec $n = 10, 12$ et 14 . Il reste donc à le vérifier pour $n = 16$ et 18 . (voir Tableau 2)

2-3-2 Problèmes de polytypies

Les études sur poudre montrent que les modèles obtenus à partir des monocristaux ne sont jamais tout à fait représentatifs de l'ensemble de l'échantillon. Ceci peut être le cas quand on est en présence de polytypies, c'est à dire d'un mélange de phases très proches d'un point de vue structural ou de « défauts d'empilement ».

D'après nos résultats, deux polytypes ont été répertoriés. Ceux ci diffèrent par le mode d'empilement des feuillets constitutifs de ces structures lamellaires (2D).

Les feuillets gardent la même orientation : les structures sont non centro symétriques ($\text{P2}_1\text{cn}$, $n = 3$; Pbc2_1 , $n = 7$; Pc , $n = 8$; C2 , $n = 10$, Cc , $n = 11$). Ce type d'empilement est observé aussi bien pour des feuillets de type I et II. Une illustration en est faite sur la Figure 49 et la Figure 50 pour les types I et type II respectivement.

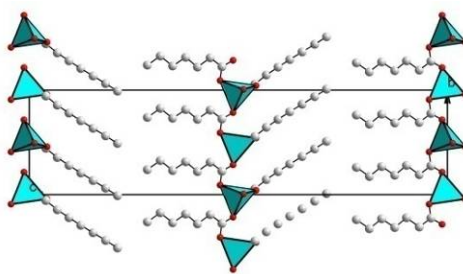


Figure 49 : arrangement non centro de type (I)

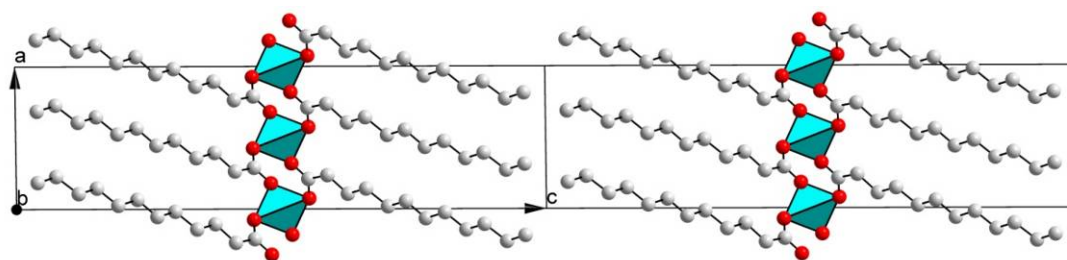


Figure 50 : arrangement non centro de type (II)

L'orientation des chaînes est alternée d'un feuillet à l'autre (rotation de 180° d'un feuillet sur deux) : les structures sont centro symétriques. Pour ce cas, seules des structures où les feuillets sont de type I ont été observées (Figure 51). Ce type d'arrangement avec des feuillets de type II reste donc hypothétique.

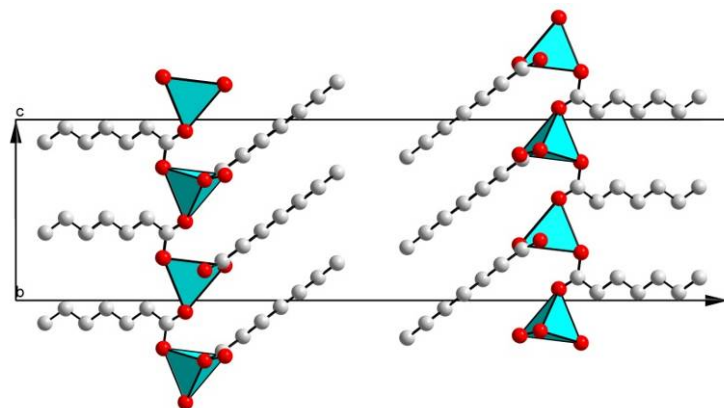
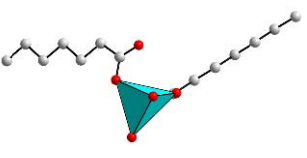
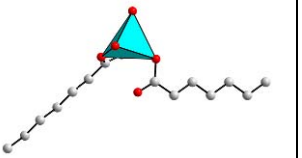
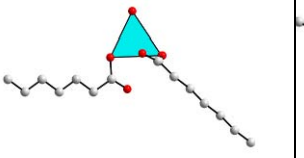
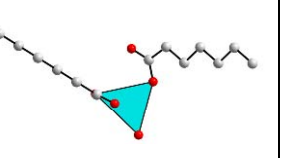
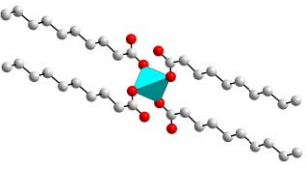
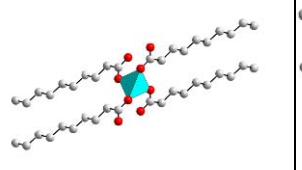
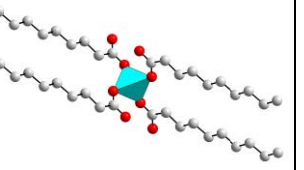
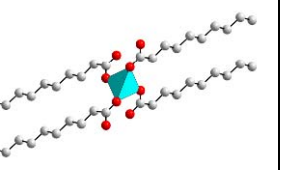


Figure 51 : arrangement centro avec des feuillets de type (I)

Il est raisonnable de penser qu'entre ces deux cas limites existent des modes d'empilements « intermédiaires » où l'alternance dans l'orientation des feuillets est aléatoire. En effet, il est possible d'imaginer que ces structures présentent des « défauts d'empilements », ce qui conduit à des diagrammes de poudre relativement compliqués à interpréter. Les carboxylates de zinc présentent par ailleurs des largeurs de raies relativement importantes ($\text{FWHM} = 0.07^\circ$ (2θ) pour la première réflexion alors que la largeur instrumentale mesurée sur du silicium standard est de $0,02^\circ$) sur les diagrammes de poudre, notamment celles des réflexions qui dépendent uniquement de la grande période d'empilement liée à n le nombre d'atomes de carbone dans la chaîne aliphatique. Par ailleurs, la difficulté d'affiner par la méthode Rietveld les diagrammes à l'aide des modèles obtenus sur monocristaux est peut être due à la présence de ce type de défauts.

Il y a quatre orientations possibles pour les motifs de type I permettant de réaliser des empilements suivant l'axe c. Ces quatre orientations notées de A à D sont obtenues en appliquant l'identité et les trois axes 2 perpendiculaires. Le résultat est reporté dans Tableau 19.

Tableau 19: Orientations possibles des motifs de type I et II selon la direction d'empilement (selon l'axe c horizontal)

A	B	C	D
			
			
Id.	Axe 2v $\perp$ c	Axe 2h // c	Axe 2h $\perp$ c

v = vertical, h = horizontal

Les différentes séquences d'empilement observées pour les feuillets de type I sont reportées dans le Tableau 20. Ces séquences dépendent de l'orientation relative des feuillets d'une couche à l'autre et sont donc exprimées suivant la nomenclature A, B, C et D décrite dans le Tableau 19.

Tableau 20 : Les différentes séquences d'empilement observées des feuillets de type I

Composé	Groupe	Elmt. Sym.	Séquence	c(Å)	d0
Zn(C3)2	Pna21	Axe 2 // c	ACACAC	19,0871 (2)	
Zn(C6)2	P21/c	Axe 2v $\perp$ c	ABABAB	32,395 (3)	15,99
Zn(C7)2	Pbc21	Axe 2 //c	ACACAC	37,066 (6)	18,18
	P21/c	Axe 2v $\perp$ c	ABABAB	36,735	
Zn(C8)2	Pc	Id	AAAAAA	21,093 (2)	21,01
Zn(C9)2	P21/c	Axe 2 //c	ACACAC	46,524 (5)	23,49
Zn(C11)2	P21/c	Axe 2v $\perp$ c	ABABAB	54,460 (4)	28,35
	Pna21	Axe 2v $\perp$ c	ACACAC	54,648 (2)	

On remarquera de suite que la séquence ADAD n'est pas observée. Les raisons sont probablement d'origine énergétique.

Pour les feuillets de type II, seulement deux orientations sont possibles, comme il est montré dans le Tableau 19. Il y a donc deux séquences possibles, AAA... et ABAB...etc. La deuxième n'a pas été observée.

Un article de revue publié en 2007 [53] montre que le polymorphisme est relativement fréquent pour les composés organiques. Dans cet article il s'agit surtout de composés pharmaceutiques. Il est montré par des calculs DFT que les polymorphes ont des énergies très proches. Ce polymorphisme a été notamment mis en évidence pour les n-alcanes avec n impair [54]. Ces composés sont relativement proches des carboxylates linéaires de zinc que nous avons étudié. De plus, le polymorphisme (même composition chimique, symétrie différente) et plus précisément le polytypisme (puisque les structures sont feuilletées et faites de séquences d'empilement) ont été mis également en évidence dans les carboxylates linéaires de plomb [55].

Les structures de $\text{Zn}(\text{C11})_2$ établies à partir de monocristaux recristallisés dans le méthanol et celles obtenues à partir des poudres provenant des solutions aqueuses sont différentes. Ceci pourrait être dû à l'effet du solvant [56].

Chapitre 3 Structures des carboxylates de zinc mixtes $Zn(C_n)(C_n')$

3-1 Intérêt et application

A mesure que les longueurs de chaînes augmentent, ou parallèlement les masses molaires des acides correspondant augmentent, les acides carboxyliques linéaires passent de l'état liquide à l'état solide dans les conditions ambiantes [57, 58]. Les températures de fusion vont de -10,5 °C à 68 °C quand on passe de HC_7 à HC_{18} . Nous avons vu par exemple que l'utilisation des acides HC_n avec $n > 10$ nécessitait de chauffer les solutions à plus de 40 °C (& E 1-1). C'est un problème dans la mesure où les carboxylates les plus efficaces comme inhibiteurs proviennent justement des acides gras à chaînes plus longues et donc solides à température ambiante.

Une étude, basée sur la variation des points de fusion de mélanges binaires d'acides gras tels que l'acide palmitique (HC_{16}) et l'acide stéarique (HC_{18}), a mis en évidence l'existence de deux proportions particulières pour lesquelles apparaissent respectivement une inflexion et un minimum dans la courbe du point de fusion [59].

En milieu acide gras pur, afin de réaliser un dépôt de $Zn(C_n)_2$ avec $n > 14$ sur la tôle d'acier électrozingué, il est nécessaire de chauffer le bain à 55 °C et d'utiliser un mélange 40 %_{vol} eau / 60 %_{vol} MMB (3-methoxy-3-methyl butane-1-ol). Par contre, la concentration maximale d'acide gras à longue chaîne carbonée pouvant être solubilisée dans ce type de bain reste faible.

Il s'agira donc d'étudier des mélanges d'acides gras dans le but d'incorporer dans le bain une grande quantité d'acide gras à longue chaîne carbonée HC_m dans un acide gras à courte chaîne carbonée HC_n . L'objectif est de diminuer le point de fusion du mélange par rapport aux acides gras purs ce qui permettra de maintenir le bain à la température raisonnable 45 °C (Figure 52).

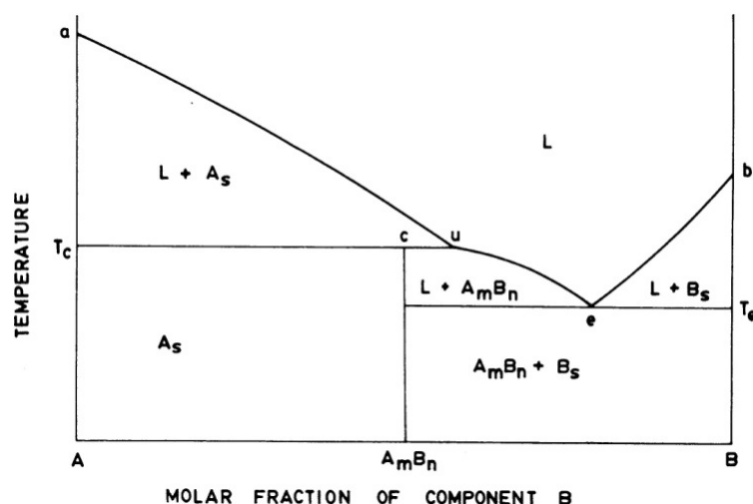


Figure 52 : Diagramme de phase d'un mélange d'acides gras [60]

Dans le cas des mélanges HC₁₀/HC₁₂, HC₁₂/HC₁₆ et HC₁₂/HC₁₈, les diagrammes binaires sont présents dans la littérature [60] et les dépôts ont donc été réalisés dans la proportion molaire correspondant à la composition eutectique. L'avantage principal des mélanges eutectiques est que la combinaison des acides gras dans une proportion particulière permet d'avoir un composé dont la température de fusion est inférieure à celle des acides gras purs, ceci permettant de maintenir le bain à 45 °C.

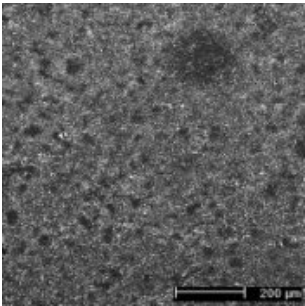
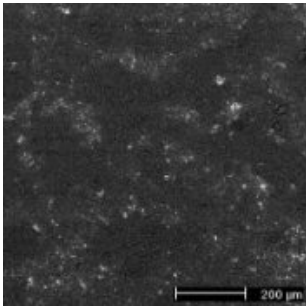
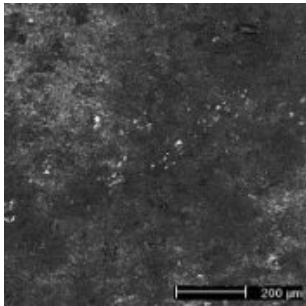
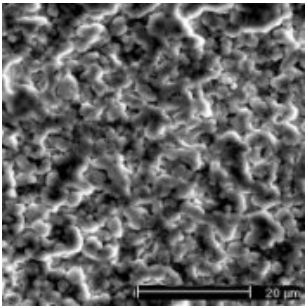
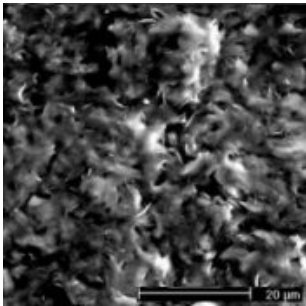
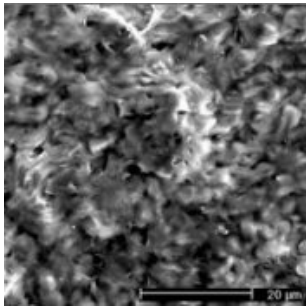
	HC ₁₀ /HC ₁₂	HC ₁₂ /HC ₁₆	HC ₁₂ /HC ₁₈
PdC	1,9 g/m ²	2,0 g/m ²	1,8 g/m ²
BSE			
SE			

Figure 53 : photographies MEB d'acier électrozingué traité par des mélanges d'acides gras à la composition eutectique (thèse Sophie Jacques)

La Figure 53 montre des images MEB de la surface des plaques électrozincées traitées par des mélanges d'acide gras à la composition eutectique. De petits cristaux d'une taille comprise entre 5 et 10 μm sont observés pour les mélanges $\text{HC}_{12}/\text{HC}_{16}$ et $\text{HC}_{12}/\text{HC}_{18}$. Par contre pour le dépôt obtenu avec $\text{HC}_{10}/\text{HC}_{12}$, les cristaux n'ont plus une forme parallélépipédique mais plutôt sphérique ou cylindrique.

Les valeurs de résistance à la corrosion, R_p , observées pour les dépôts réalisés à l'aide des mélanges sont largement supérieures (de 5 à 15 fois) à celles observées pour les carboxylates de zinc simples ; le même comportement est observé pour les potentiels de corrosion (Figure 54). Au bout de 5 heures d'immersion dans l'eau corrosive, les résistances de polarisation sont voisines de 20 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ et les potentiels sont supérieurs de 80 à 140 mV aux valeurs obtenues pour l'acier électrozingué non revêtu EG (electroalvanized steel).

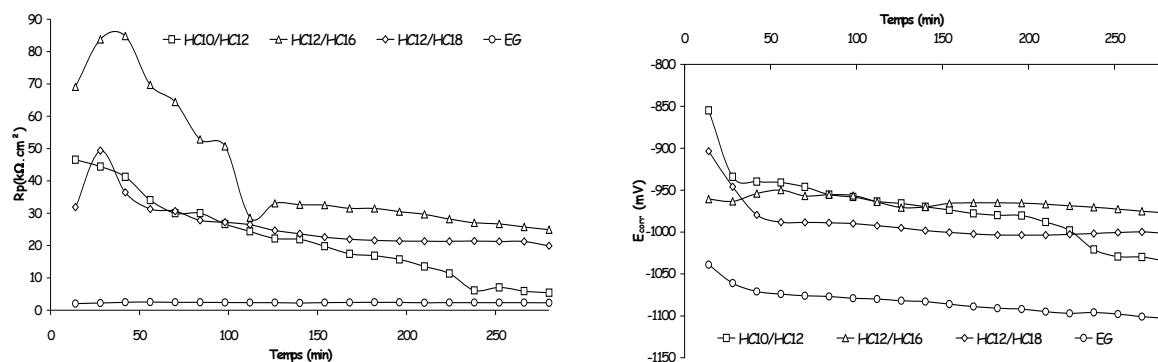


Figure 54 : tenue à la corrosion aqueuse d'acier électrozingué nu et traité par des mélanges d'acides gras à la composition eutectique en fonction du temps d'immersion dans de l'eau corrosive [1]

Le mélange qui permet la meilleure résistance à la corrosion atmosphérique est celui composé de $\text{HC}_{12}/\text{HC}_{16}$ (Figure 55), puisque aucune dégradation n'est observée après 20 cycles. Les autres mélanges ont moins de 10 % de leur surface corrodée jusqu'à 10 cycles. Aucun produit de corrosion cristallisé n'a été détecté par DRX.

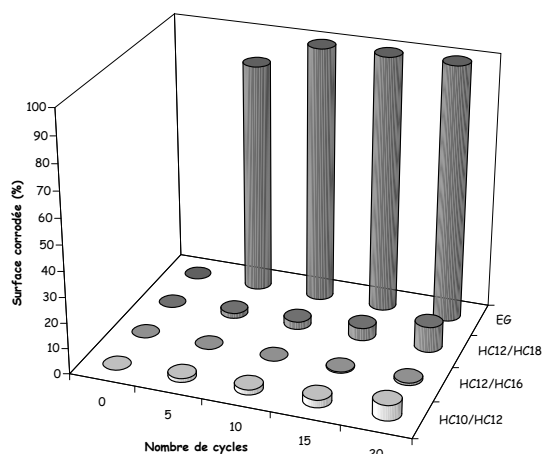


Figure 55 : Pourcentage de surface corrodée en fonction du nombre de cycles en enceinte humidotherme [1]

Le mélange HC₁₂/HC₁₆ (Figure 56) permet d'obtenir un dépôt qui a de très bonnes propriétés anticorrosion. Il est le plus performant et serait donc susceptible d'être utilisé en production et donc en emboutissage. Un test tribologique a ainsi été réalisé afin de déterminer son pouvoir lubrifiant.

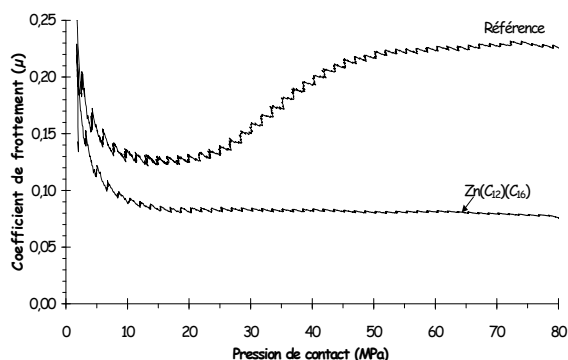


Figure 56 : courbe de tribologie du dépôt réalisé avec le mélange HC₁₂ / HC₁₆ dans la composition eutectique [1]

Il permet d'améliorer très nettement le comportement tribologique de l'acier électrozingué non revêtu. La valeur du coefficient de frottement est du même ordre de grandeur que ceux mesurés pour les carboxylates de zinc simples.

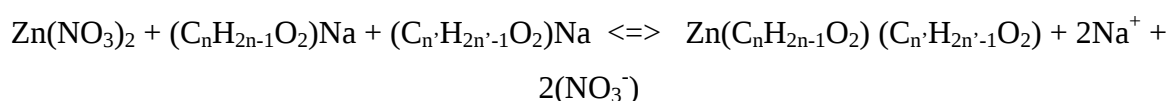
Ce produit poudre peu ; après 20 passages sur rouleaux essoreurs, une perte de poids de couche de 0,2 g/m² est mesurée, à comparer à l'échantillon de référence (EG Réf Beautor) où la perte était de 0,4 g/m².

Il est donc important de caractériser les savons métalliques obtenus par l'action des deux acides carboxyliques. Les acides utilisés pour cette étude structurale sont HC10, HC14 et

HC16. Nous avons synthétisé les savons mixtes sous forme de poudre et déterminé leur structure cristallographique par DRX sur poudre.

3-2 Synthèse

Pour une meilleure cristallinité des poudres, les carboxylates mixtes de zinc ont été synthétisés de la même manière que dans le cas des carboxylates simples de zinc. Des mélanges de carboxylates de sodium équimolaires ont été préparés puis mélangés avec une solution de nitrate de zinc pour obtenir un carboxylate de zinc mixte selon la réaction suivante :



Comme dans le cas des carboxylates simples, le précipité obtenu a été filtré et séché à l'air. Des échantillons bien structurés de Zn(C10)(C14) et de Zn(C10)(C16) ont fait l'objet d'une étude structurale approfondie par DRX sur poudre.

3-3 Diagramme DRX sur poudre de Zn(C10)(C14), Zn(C10)(C16)

Les diagrammes de poudre ont été enregistrés en utilisant le rayonnement synchrotron sur la ligne ID31 à l'ESRF (Grenoble) [14]. L'échantillon a été introduit sous forme de poudre dans un capillaire de 1mm de diamètre qui est mis en rotation continue suivant l'axe du diffractomètre. Une translation du capillaire a été effectuée chaque 15 minute pour éviter la dégradation de l'échantillon sous le faisceau. Les données ont été enregistrées à 100 K avec $\lambda = 0,851243(4) \text{ \AA}$.

Les diffractogrammes de Zn(C10)(C14) et Zn(C10)(C16) sont représentés sur la Figure 57 et la Figure 58 respectivement. Les diffractogrammes des phases pures sont également montrés pour comparaison.

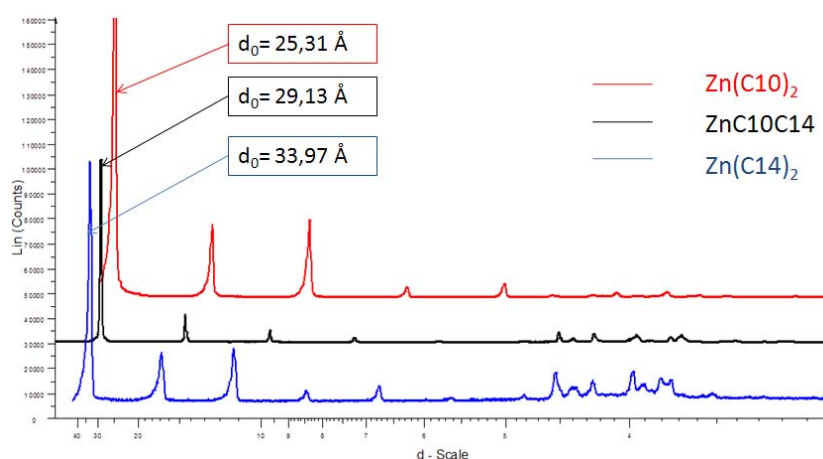


Figure 57 : diagrammes DRX de poudre des composés $\text{Zn}(\text{C10})_2$, $\text{Zn}(\text{C10})(\text{C14})$ et $\text{Zn}(\text{C14})_2$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$)

Le diagramme enregistré du composé mixte $\text{Zn}(\text{C10})(\text{C14})$ est différent de celui de $\text{Zn}(\text{C10})_2$ et $\text{Zn}(\text{C14})_2$. La valeur de l'espace interfeuille (d_0) pour $\text{Zn}(\text{C10})(\text{C14})$ est de $29,13 \text{ \AA}$. Cette valeur représente la moyenne des d_0 de $\text{Zn}(\text{C10})_2$ et $\text{Zn}(\text{C14})_2$. Cela montre donc que le feuillet est constitué des deux types de carboxylates C10 et C14. Il en est de même pour le composé mixte $\text{Zn}(\text{C10})(\text{C16})$. Dans ce cas, la valeur de $31,18 \text{ \AA}$ représente la moyenne des d_0 des composés $\text{Zn}(\text{C10})_2$ et $\text{Zn}(\text{C16})_2$.

Les valeurs de d_0 des composés mixtes donnent une indication importante : ils montrent que les feuillets sont constitués de chaînes carbonées alternées $\text{C}_n\text{-Zn-C}_{n'}$ suivant la direction de l'axe c. Une répartition aléatoire donnerait un espace interfeuille d_0 imposé par les chaînes les plus longues, et non pas la moyenne entre les chaînes longues et courtes. La résolution structurale qui suit devrait le confirmer.

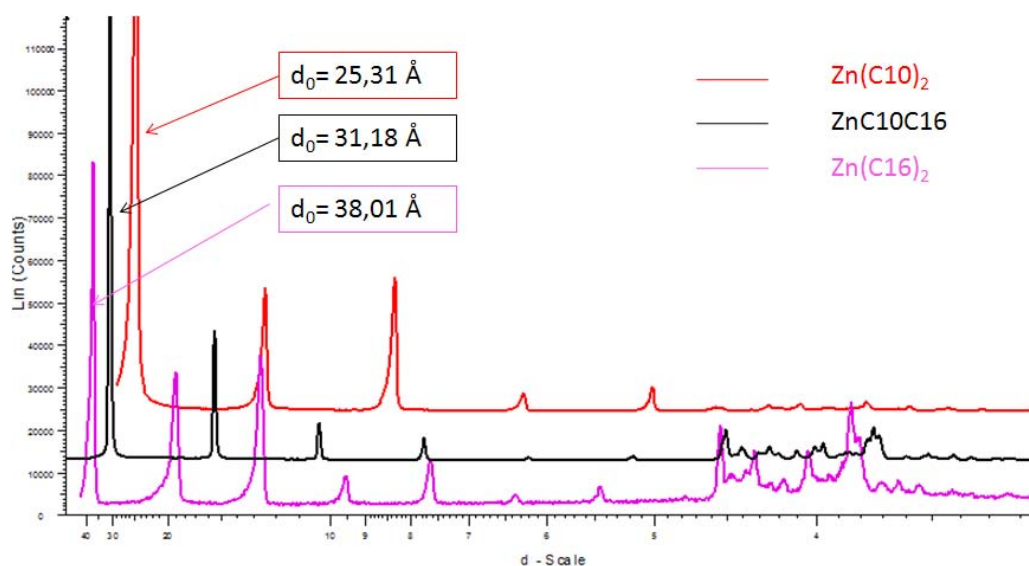


Figure 58 : diagrammes DRX de poudre des composés $\text{Zn}(\text{C10})_2$, $\text{Zn}(\text{C10})(\text{C16})$ et $\text{Zn}(\text{C16})_2$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$)

3-4 Indexation et affinement Le Bail

Les structures des deux composés ont été résolues à partir des diagrammes obtenus en utilisant le rayonnement synchrotron du SLS. L'indexation des deux diagrammes a été effectuée par X-Cell. La solution a été trouvée dans le système triclinique P1. Les paramètres de maille obtenus pour chaque phase sont :

ZnC10C14 : $a = 4,76 \text{ \AA}$, $b = 4,78 \text{ \AA}$, $c = 29,11 \text{ \AA}$, $\alpha = 94,95^\circ$, $\beta = 95,51^\circ$ et $\gamma = 70,69^\circ$,
FOM = 1074 (voir & E 2-1-1-1-3-2).

ZnC10C16 : $a = 4,76 \text{ \AA}$, $b = 4,78 \text{ \AA}$, $c = 31,06 \text{ \AA}$, $\alpha = 94,56^\circ$, $\beta = 94,56^\circ$ et $\gamma = 70,94^\circ$,
FOM = 1211.

Un affinement de type Le Bail a été effectué pour chaque phase en utilisant la fonction 7 incluse dans fullprof_suite[61] pour la modélisation des profils de raies. Le résultat de l'affinement pour chaque phase est montré sur la Figure 59.

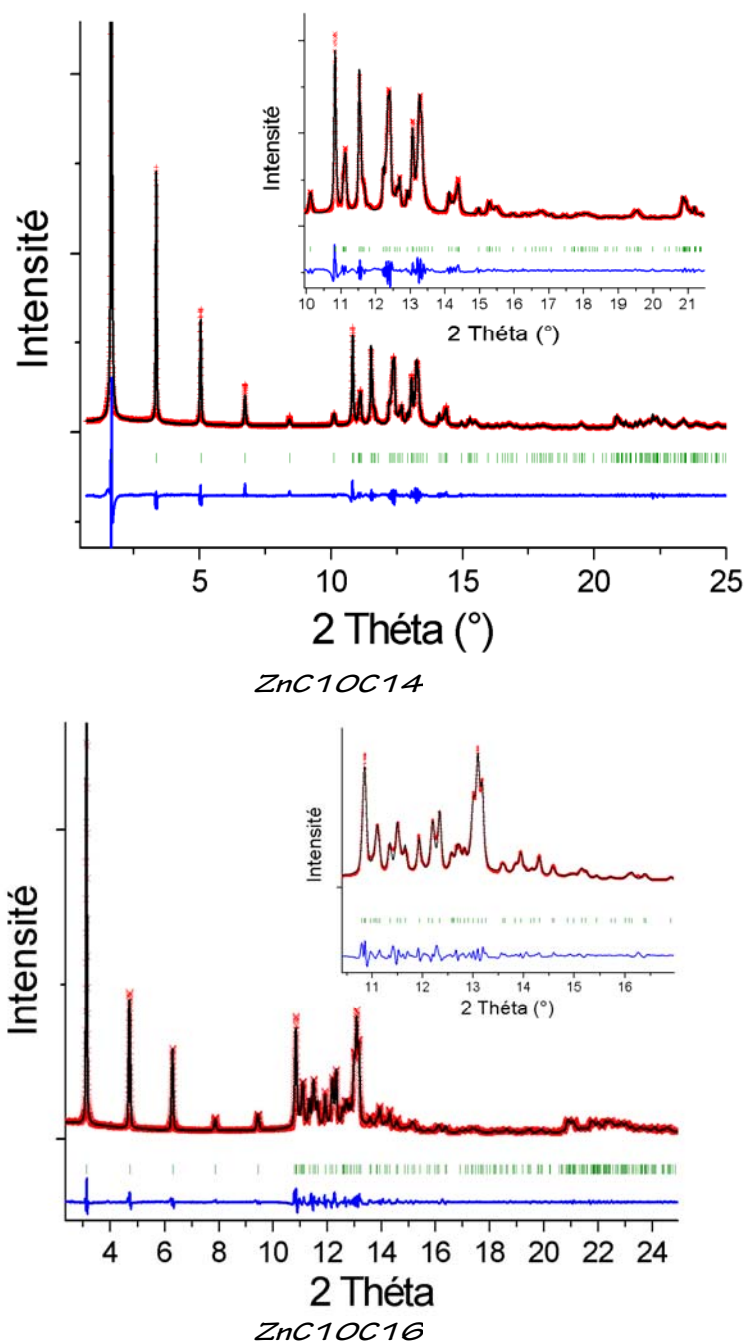


Figure 59 : « Profil Matching » : diffractogrammes observé et calculé pour $\text{Zn}(\text{C10})(\text{C14})$ (en haut) et $\text{Zn}(\text{C10})(\text{C16})$ (en bas) et leur différence ($\lambda = 0,851243 \text{ \AA}$).

L'affinement Le Bail des deux composés avec une maille triclinique aboutit à des résultats très satisfaisants comme le montre les facteurs de confiance sur les profils R_p de 5,6 % ($R_{wp} = 7,1 \%$, $\chi^2 = 3,0$) et 4,6 % ($R_{wp} = 6,5 \%$, $\chi^2 = 1,97$) pour $\text{Zn}(\text{C10})(\text{C14})$ et $\text{Zn}(\text{C10})(\text{C16})$

respectivement. Les paramètres de l'affinement de Le Bail sont répertoriés dans le Tableau 21.

Pour l'affinement du composé Zn(C10)(C16), le premier pic correspondant à la réflexion (001) a été exclu en raison d'une forte asymétrie difficile à modéliser.

Tableau 21 : Paramètres de l'affinement Le Bail pour Zn(C10)(C14) et Zn(C10)(C16)

	ZnC10C14	ZnC10C16
a (Å)	4,7802 (1)	4,7652 (1)
b (Å)	4,7798 (1)	4,7794 (1)
c (Å)	29,9754 (5)	31,0707 (6)
α (°)	94,975 (1)	93,208 (1)
β (°)	95,444 (1)	94,529 (1)
γ (°)	70,894 (1)	70,968 (1)
Volume (Å³)	624,51 (1)	666,54 (1)
R_p	0,056	0,046
R_{wp}	0,078	0,065
χ^2	3,53	1,97

3-5 Résolution structurale

Les deux structures ont été résolues par les méthodes *ab initio* dans le réseau direct en utilisant le logiciel FOX. Les groupes carboxylates sont traités en *rigid body* en utilisant les matrices Z suivantes (Figure 60). Un premier modèle a convergé vers R_B = 24,7 % et 26,1 % pour Zn(C10)(C14) et Zn(C10)(C16) respectivement.

12	16	18
C 1	C 1	C 1
C 1 1.53	C 1 1.53	C 1 1.53
C 2 1.53 1 109	C 2 1.53 1 109	C 2 1.53 1 109
C 3 1.53 2 250 1 0	C 3 1.53 2 250 1 0	C 3 1.53 2 250 1 0
C 4 1.53 3 250 2 0	C 4 1.53 3 250 2 0	C 4 1.53 3 250 2 0
C 5 1.53 4 250 3 0	C 5 1.53 4 250 3 0	C 5 1.53 4 250 3 0
C 6 1.53 5 250 4 0	C 6 1.53 5 250 4 0	C 6 1.53 5 250 4 0
C 7 1.53 6 250 5 0	C 7 1.53 6 250 5 0	C 7 1.53 6 250 5 0
C 8 1.53 7 250 6 0	C 8 1.53 7 250 6 0	C 8 1.53 7 250 6 0
C 9 1.53 8 250 7 0	C 9 1.53 8 250 7 0	C 9 1.53 8 250 7 0
O 1 1.23 2 120 3 0	C 10 1.53 9 250 8 0	C 10 1.53 9 250 8 0
O 1 1.23 2 240 3 0	C 11 1.53 10 250 9 0	C 11 1.53 10 250 9 0
	C 12 1.53 11 250 10 0	C 12 1.53 11 250 10 0
	C 13 1.53 12 250 11 0	C 13 1.53 12 250 11 0
	O 1 1.23 2 120 3 0	C 14 1.53 13 250 12 0
	O 1 1.23 2 240 3 0	C 15 1.53 14 250 13 0
		O 1 1.23 2 120 3 0
		O 1 1.23 2 240 3 0

Figure 60 : Matrice Z des molécules de carboxylates C10, C14 et C16

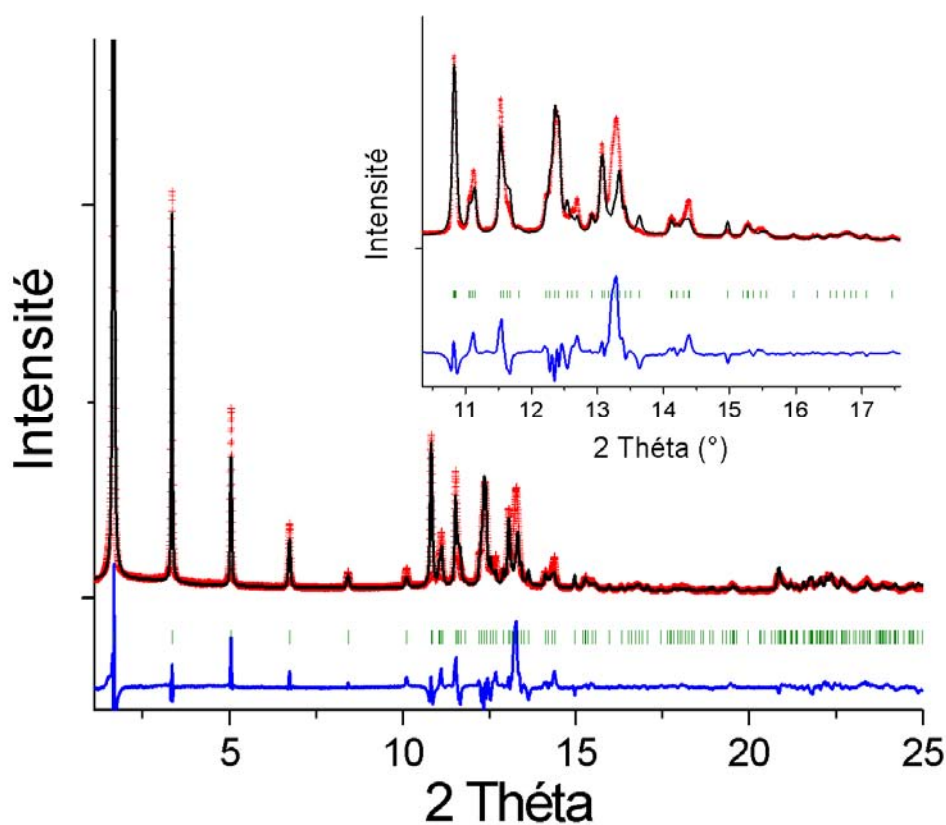
L'affinement Rietveld des deux structures a été effectué avec Fullprof_Suite. Le modèle de départ est celui précédemment obtenu avec FOX. Les groupes C10, C14 et C16 ne sont pas traités en corps rigides pendant l'affinement mais des contraintes douces ont été imposées : $d(\text{C-C}) = 1,54(1) \text{ \AA}$, $d(\text{C-O}) = 1,25(1) \text{ \AA}$, $\text{C-C-C} = 109(1)^\circ$ $\text{O-C-O} = 120(1)$. Des contraintes douces sur les distances Zn-O sont également utilisées ($\text{Zn-O} = 2,00(2) \text{ \AA}$) en prenant en compte les valeurs des rayons ioniques dans les tables de Shannon [62]. Finalement, cela correspond à 32 et 41 contraintes pour Zn(C10)(C14) et Zn(C10)(C16) respectivement. Les paramètres de l'affinement Rietveld sont répertoriés dans le Tableau 22. 88 et 94 paramètres dépendant de l'intensité ont été affinés pour Zn(C10)(C14) et Zn(C10)(C16) . Cela inclue les coordonnées atomiques (29 et 31 positions Zn(C10)(C14) et Zn(C10)(C16) respectivement) et un facteur de température générale pour les deux structures. L'affinement des facteurs de température individuels n'a pas envisagé, compte tenu de la complexité et de la relativement basse résolution de la structure.

Les résultats de l'affinement Rietveld des composés Zn(C10)(C14) et Zn(C10)(C16) sont satisfaisants avec $R_B = 11\%$ environ pour les deux composés. La qualité de l'affinement est d'ailleurs bien meilleure que celle des carboxylates simples. C'est un peu étonnant dans la mesure où la complexité des composés mixtes est plus grande que les simples. Mais cela signifie peut être que les mélanges sont moins sujets aux problèmes de polytypie, et que finalement une seule configuration l'emporte.

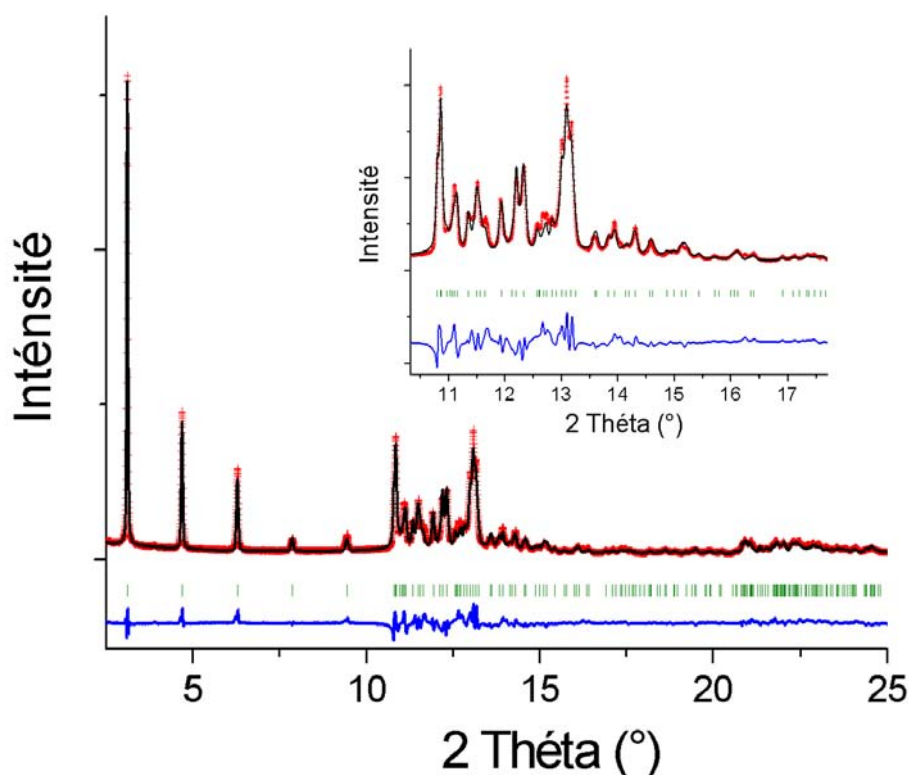
La Figure 61 représente les résultats de l'affinement Rietveld des deux composés. Les chaînes présentent peu de torsion malgré le fait que les angles dièdres C-C-C-C ne soient pas restreints à des valeurs de 180° .

Tableau 22 : Paramètres de l'affinement Rietveld de la structure du $\text{Zn}(\text{C1O})(\text{C14})$ et $\text{Zn}(\text{C1O})(\text{C16})$

Composé	ZnC10C14	ZnC10C16
Formule	$\text{Zn}(\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_2)(\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{O}_2)$	$\text{Zn}(\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_2)(\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_2)$
Masse molaire	459,3	491,3
Système	Triclinique	Triclinique
Groupe d'espace	P1	P1
a (Å)	4,7802 (1)	4,7657 (1)
b (Å)	4,7797 (1)	4,7833 (1)
c (Å)	29,1087 (12)	31,0850 (4)
α (°)	94,978 (3)	93,281 (2)
β (°)	95,445 (3)	94,569 (2)
γ (°)	70,907 (3)	70,940 (2)
Volume (Å ³)	624,57 (3)	667,26 (2)
Z	1	1
Dx (g.cm ⁻³)	1,22	1,20
Longueur d'onde (Å)	0,851243 (1)	0,851243 (1)
Coefficient d'absorption ($\mu \times r$)	0,88	0,83
Domaine angulaire (°)	0,711-25,99	0,33-25,99
N de points observés	8430	8555
N de réflexion	203	227
Rp	0,099	0,080
Rwp	0,154	0,109
χ^2	13,6	6,22
R _{Bragg}	0,112	0,114
R _F	0,123	0,10
N de contraintes	32	41
N paramètres de profile	16	8
N paramètres dépendant de l'intensité	88	94



Zn(C10)(C14)



Zn(C10)(C16)

Figure 61 : « Affinement Rietveld » : Diffractogrammes observé et calculé pour le Zn(C10)(C14) (Haut) et Zn(C10)(C16) (Bas) et la différence entre les deux diffractogrammes ($\lambda = 0,851243 \text{ \AA}$)

3-6 Description structurale

Les coordonnées atomiques et le facteur de température général pour les deux composés sont répertoriés dans le Tableau 23.

Tableau 23 : coordonnées atomiques de $\text{Zn}(\text{C10})(\text{C14})$ avec $B = 4,6 \text{ \AA}^2$ et de $\text{Zn}(\text{C10})(\text{C16})$ avec $B = 3,72 \text{ \AA}^2$

Atome	x	y	z	Atome	X	Y	Z
ZnC10C14				ZnC10C16			
Zn	-0,345(1)	0,360(1)	0,004(1)	Zn	-0,333(1)	0,402(1)	0,005(1)
O1	-0,076(4)	1,264(11)	-0,047(1)	O1	-0,191(6)	1,136(2)	0,054(1)
O2	0,224(2)	1,416(9)	-0,001(1)	O2	-0,353(4)	0,802(2)	0,026(1)
O3	-0,156(9)	1,090(6)	0,055(1)	O3	-0,082(3)	1,236(6)	-0,044(1)
O4	-0,359(1)	0,778(2)	0,022(1)	O4	0,266(2)	1,417(4)	-0,018(1)
C1	0,177(1)	1,288(5)	-0,039(1)	C1	-0,178(6)	0,870(3)	0,053(1)
C2	0,365(2)	1,084(12)	-0,077(1)	C2	-0,045(7)	0,684(6)	0,093(1)
C3	0,250(1)	0,916(14)	-0,118(2)	C3	0,187(8)	0,786(6)	0,122(1)
C4	0,482 (1)	0,702(15)	-0,149(1)	C4	0,327(8)	0,563(4)	0,157(1)
C5	0,346(4)	0,575(17)	-0,193(1)	C5	0,521(9)	0,694(6)	0,1901(8)
C6	-0,445(6)	1,442(12)	-0,232(1)	C6	-0,341(9)	1,533(6)	0,2316(8)
C7	-0,560(6)	1,234(15)	-0,268(2)	C7	-0,136(8)	1,633(3)	0,266(1)
C8	-0,328(5)	1,075(14)	-0,303(1)	C8	0,052(7)	1,358(2)	0,291(1)
C9	-0,479(3)	0,906(12)	-0,336(1)	C9	0,112(4)	1,478(7)	0,338(1)
C10	-0,269(11)	0,699(12)	-0,373(2)	C10	0,426(3)	1,298(7)	0,355(1)
C11	-0,211(1)	0,845(1)	0,057(1)	C11	0,178(3)	1,258(6)	-0,048(1)
C12	0,046(10)	0,643(2)	0,089(1)	C12	0,392(2)	1,058(7)	-0,080(1)
C13	0,187(15)	0,759(1)	0,133(1)	C13	0,241(1)	0,934(7)	-0,121(1)
C14	0,382(1)	0,524(1)	0,166(1)	C14	0,467(2)	0,735(8)	-0,152(1)
C15	0,482(2)	0,665(1)	0,210(1)	C15	0,314(1)	0,614(7)	-0,191(1)
C16	-0,306(1)	1,433(1)	0,243(1)	C16	-0,428(1)	1,389(7)	-0,214(1)
C17	-0,202(1)	1,577(2)	0,288(1)	C17	-0,579(1)	1,290(8)	-0,256(1)
C18	-0,014(1)	1,340(1)	0,321(1)	C18	-0,348(1)	1,075(8)	-0,284(1)
C19	0,056(1)	1,490(2)	0,366(1)	C19	-0,513(1)	0,992(7)	-0,325(1)
C20	0,228(1)	1,256(2)	0,400(1)	C20	-0,289(2)	0,784(7)	-0,355(1)
C21	0,365(1)	1,394(2)	0,442(1)	C21	0,571(1)	0,714(8)	0,600(1)
C22	0,553(1)	1,160(2)	0,476(1)	C22	0,802(3)	0,533(8)	0,568(1)
C23	0,647(1)	1,312(2)	0,520(1)	C23	0,648(4)	0,362(8)	0,537(1)
C24	0,835(1)	1,073(10)	0,553(2)	C24	0,872(4)	0,190(8)	0,504(1)
				C25	0,714(4)	0,026(9)	0,472(1)
				C26	0,911(8)	-0,148(9)	0,436(1)

Les structures des composés mixtes $\text{Zn}(\text{C10})(\text{C14})$ et $\text{Zn}(\text{C10})(\text{C16})$ se caractérisent par un empilement lamellaire de feuillets perpendiculaires à l'axe *c*. Ces feuillets sont constitués de

plans de tétraèdres de zinc « ZnO_4 » et de deux chaînes carbonées différentes. Pour les deux structures les atomes de carbone notés de C1 à C10 correspondent à la molécule de décanoate (C10). Les atomes de carbone notés de C11 à C24 et de C11 à C26 correspondent aux molécules de tétradécanoate (C14) et l'hexadécanoate (C16) dans les composés $\text{Zn}(\text{C10})(\text{C14})$ et $\text{Zn}(\text{C10})(\text{C16})$ respectivement.

Dans ces deux structures lamellaires, il apparaît dans les périodicités deux petits paramètres à peu près égaux, **a** et **b**, de l'ordre de 4,7 Å. Notons que cette base définissant la période dans les feuillets est rencontrée pour la première fois.

Le grand paramètre **c** lié à la longueur de la chaîne carbonée correspond à une mise en ordre des blocs (C10)-(C14) et (C10)-(C16) pour chacune des deux structures, comme nous en avons émis l'hypothèse. La résolution structurale l'a donc confirmée. Les projections des deux structures suivant l'axe **a** montrant l'empilement des feuillets sont présentées sur la Figure 62.

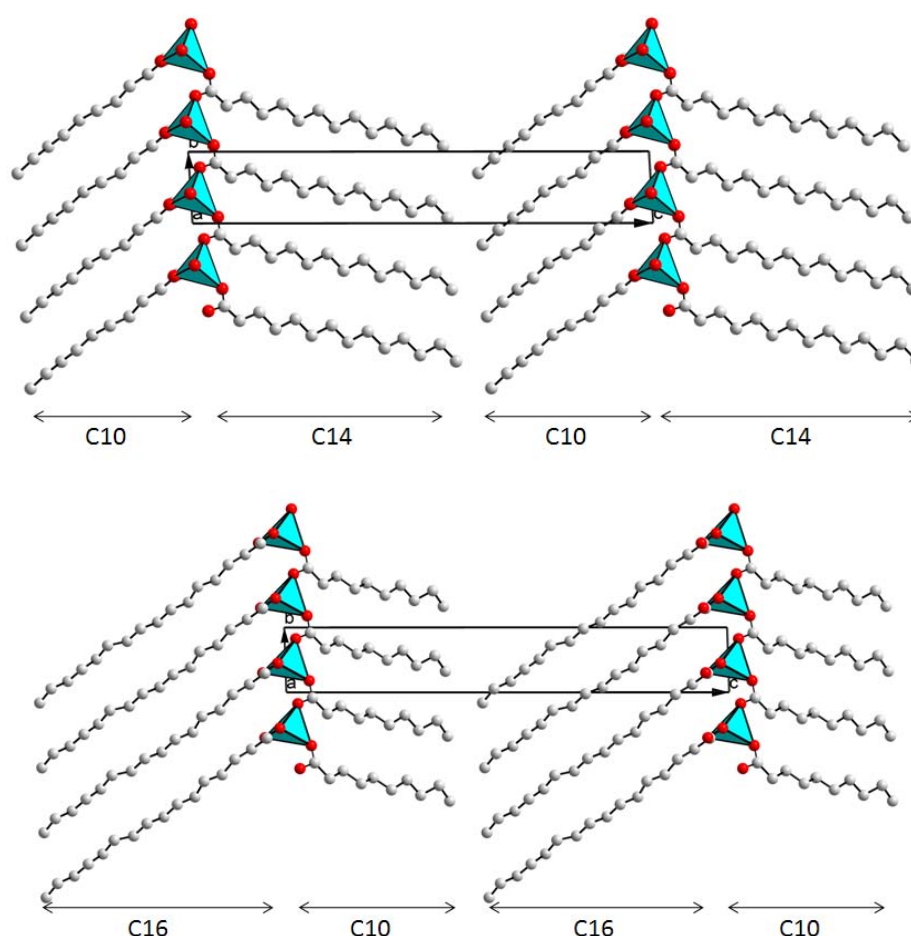
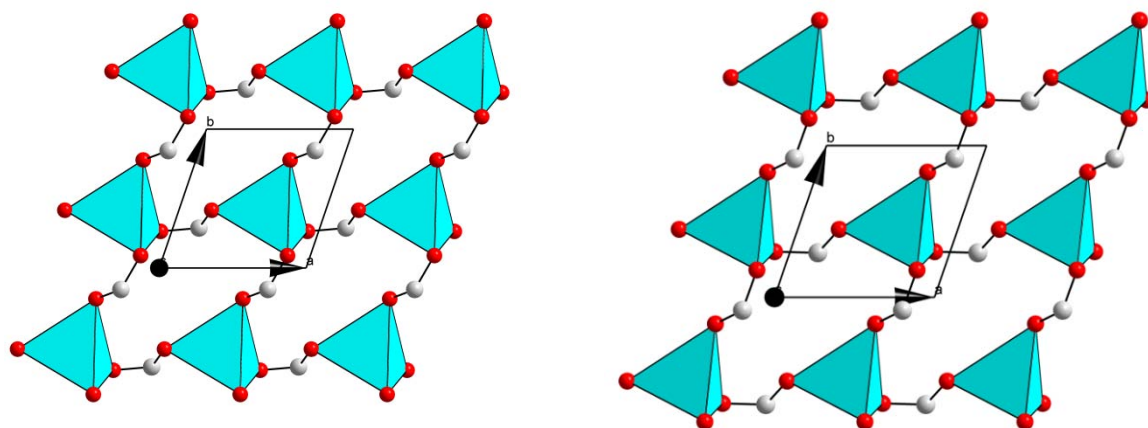


Figure 62 : projection suivant l'axe **a** de la structure $\text{Zn}(\text{C10})(\text{C14})$ (haut) et $\text{Zn}(\text{C10})(\text{C16})$ (bas)

Les tétraèdres de zinc sont toujours orientés suivant la même direction (Figure 63) comme dans le cas des carboxylates simples $\text{Zn}(\text{Cn})_2$ de **type II**. Ces tétraèdres sont reliés entre eux via les fonctions carboxylates des deux chaînes carbonées qui sont bidendates et pontantes.



Zn(C10)(C14)
Zn(C10)(C16)
 Figure 63 : projection suivant le grand paramètre de $\text{Zn}(\text{C10})(\text{C14})$ (gauche) et $\text{Zn}(\text{C10})(\text{C16})$ (droite)

Les chaînes carbonées de même type sont toujours parallèles entre elles dans chacun des deux composés. La Figure 64 présente le motif de base de cette famille de carboxylates mixtes.

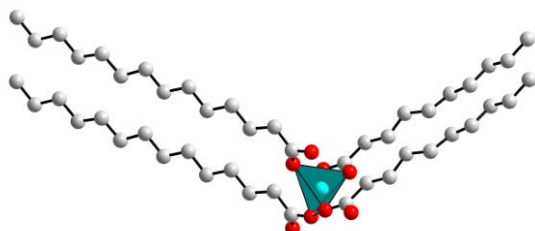


Figure 64 : motif de base du carboxylate mixte $\text{Zn}(\text{C10})(\text{C14})$

Les distances interatomiques et les angles dans les structures de $\text{Zn}(\text{C10})(\text{C14})$ et $\text{Zn}(\text{C10})(\text{C16})$ sont en accord avec les valeurs habituelles. Elles sont reportées dans le Tableau 24 et le Tableau 25 respectivement. Les distances Zn-O sont comprises entre 1,95 et 2 Å, et les distances C-C et C-O sont situées autour de 1,54 et 1,27 Å respectivement.

Tableau 24 : distances interatomiques (Å) et angles (°) dans le composé Zn(C1O)(C14)

Distances interatomiques (Å)		Angles (°)	
Zn(1)-O(1)	2,008 (16)	O(1)-Zn(1)-O(2)	126,3 (14)
Zn(1)-O(2)	1,980 (13)	O(1)-Zn(1)-O(3)	109 (2)
Zn(1)-O(3)	2,000 (30)	O(1)-Zn(1)-O(4)	102 (2)
Zn(1)-O(4)	2,004 (17)	O(2)-Zn(1)-O(3)	108,3 (20)
		O(2)-Zn(1)-O(4)	99 (2)
C(1)-O(1)	1,25 (3)	O(3)-Zn(1)-O(4)	111,2 (18)
C(1)-O(2)	1,27 (3)		
C(11)-O(3)	1,29 (4)	O(1)-C(1)-O(2)	116 (4)
C(11)-O(4)	1,27 (4)	O(3)-C(11)-O(4)	114 (4)
C(1)-C(2)	1,55 (4)	C(1)-C(2)-C(3)	126 (5)
C(2)-C(3)	1,55 (7)	C(2)-C(3)-C(4)	117 (5)
C(3)-C(4)	1,54 (4)	C(3)-C(4)-C(5)	113 (5)
C(11)-C(12)	1,56 (3)	C(11)-C(12)-C(13)	123 (4)
C(12)-C(13)	1,54 (6)	C(12)-C(13)-C(14)	116 (5)
C(13)-C(14)	1,54 (5)	C(13)-C(14)-C(15)	112 (5)

Tableau 25 : distances interatomiques (Å) et angles (°) dans le composé Zn(C1O)(C16)

Distances interatomiques (Å)		Angles (°)	
Zn(1)-O(1)	1,968 (15)	O(3)-Zn(1)-O(4)	101,9 (11)
Zn(1)-O(2)	1,953 (13)	O(3)-Zn(1)-O(1)	109,4 (14)
Zn(1)-O(3)	2,006 (18)	O(3)-Zn(1)-O(2)	116,1 (15)
Zn(1)-O(4)	1,980 (14)	O(4)-Zn(1)-O(1)	112,9 (14)
		O(4)-Zn(1)-O(2)	108,0 (13)
C(1)-O(1)	1,25 (2)	O(1)-Zn(1)-O(2)	108,5 (9)
C(1)-O(2)	1,24 (3)		
C(11)-O(3)	1,29 (3)	O(1)-C(1)-O(2)	115 (3)
C(11)-O(4)	1,29 (3)	O(3)-C(11)-O(4)	116 (3)
C(11)-C(12)	1,54 (3)	C(11)-C(12)-C(13)	116 (2)
C(12)-C(13)	1,59 (3)	C(12)-C(13)-C(14)	114 (3)
C(13)-C(14)	1,54 (3)	C(13)-C(14)-C(15)	113 (3)
C(1)-C(2)	1,55 (3)	C(1)-C(2)-C(3)	115 (3)
C(2)-C(3)	1,55 (5)	C(2)-C(3)-C(4)	110 (3)
C(3)-C(4)	1,54 (3)	C(3)-C(4)-C(5)	109 (3)

3-7 Discussion

La Figure 65 montre la structure des feuillets dans $\text{Zn}(\text{C10})(\text{C14})$ et $\text{Zn}(\text{C10})(\text{C16})$ (à gauche) et dans $\text{Zn}(\text{C12})_2$ (à droite) projetée selon la direction c de l'empilement. La base (7,8 Å; 5,5 Å) utilisée dans la structure de $\text{Zn}(\text{C12})_2$ et $\text{Zn}(\text{C10})_2$ est représentée sur la figure de droite pour les composés mixtes. Le passage de l'une à l'autre correspondant à la transformation des vecteurs de base suivante :

- $\mathbf{a}' = \mathbf{a} + \mathbf{b}$
- $\mathbf{b}' = \mathbf{a} - \mathbf{b}$
- $\mathbf{c}' = \mathbf{c}$

Les valeurs des paramètres de maille dans la nouvelle base sont reportées dans le Tableau 26. Les angles α et γ sont très proches de 90° pour les deux structures qui pourraient donc être considérées comme monoclinique P2, avec un volume double de la maille P1 utilisée. En fait, ça n'est pas le cas (voir après).

Tableau 26: Paramètres de maille de $\text{Zn}(\text{C10})(\text{C14})$ et $\text{Zn}(\text{C10})(\text{C16})$ dans la base de type II

Composé	a	b	c	α	β	γ
$\text{Zn}(\text{C10C14})$	7,7874	5,5415	29,1027	90,4	96,40	89,99
$\text{Zn}(\text{C10C16})$	7,7762	5,5420	31,0850	91,09	94,82	90,22

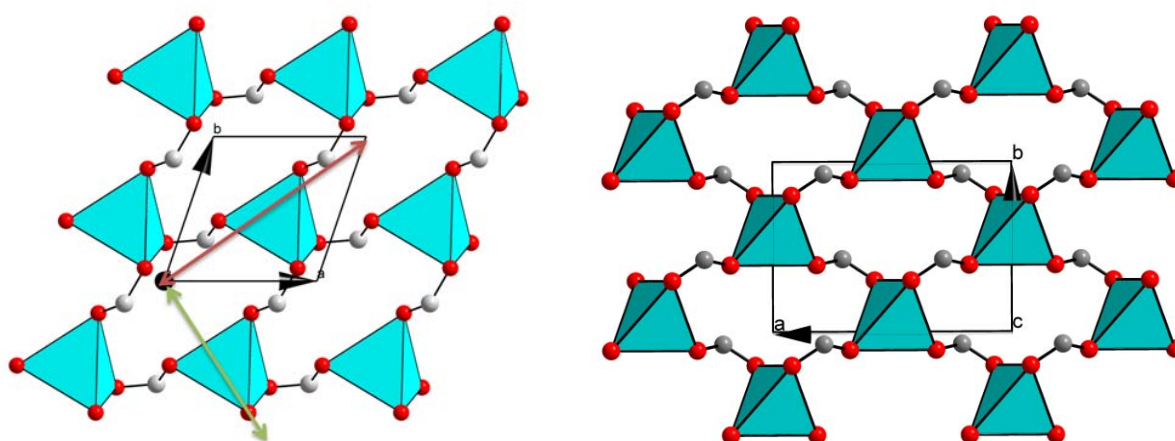


Figure 65 : projection des plans de tétraèdres de $\text{Zn}(\text{C10})(\text{C14})$ (gauche) et de $\text{Zn}(\text{C12})_2$ (droite)

La structure des feuillets dans ces composés mixtes avec un nombre pair d'atomes de carbone dans les chaînes carbonées est donc de **type II**.

Un affinement de type Le Bail (non montré ici) dans la maille monoclinique P2 pour les deux composés mixtes Zn(C10)(C14) et Zn(C10)(C16) convergent significativement moins bien avec des facteurs de confiance Rp et Rwp beaucoup plus élevés. Les mailles sont réellement tricliniques et doivent être considérées comme pseudo monocliniques. La distorsion triclinique est suffisamment importante pour ne pas laisser d'ambiguïté.

Les paramètres de maille d'autres composés mixtes Zn(C10)(C12), Zn(C12)(C16) et Zn(C12)(C18) sont reportés dans le Tableau 27. Les valeurs indiquent que leurs structures présentent probablement les mêmes caractéristiques que celles analysées précédemment.

Tableau 27: Paramètres structuraux de nouveaux mélanges Zn(C')(C'').

Composé	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\beta(^{\circ})$	V(Å ³)
Zn(C10)(C12)	7,8	5,6	55,2	$\sim 90^{\circ}$	2411
Zn(C12)(C16)	7,8	5,6	68,4	$\sim 90^{\circ}$	2988
Zn(C12)(C18)	7,8	5,6	72,0	$\sim 90^{\circ}$	3145

Chapitre 4 Carboxylates de magnésium à longues chaînes

4-1 Résultats antérieurs

Les carboxylates de magnésium ont déjà fait l'objet de diverses études au laboratoire. Il s'agit notamment du travail de thèse de Stéphane Mathieu [43] sur la protection de l'alliage AZ91 contre la corrosion aqueuse. Le composé $\text{Mg}(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2)_2(3\text{H}_2\text{O})$ a été identifié et sa structure résolue dans la thèse de Françoise Lacouture [2].

4-1-1 Structures cristallographiques

L'heptanoate de magnésium $\text{Mg}(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2)_2 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$ appelé $\text{Mg}(\text{C}7)_2$ a été caractérisé par diffraction des rayons X sur monocristal [63]. Il cristallise dans le groupe d'espace $\text{P}2_1/\text{a}$ avec $a = 9,130(5) \text{ \AA}$, $b = 8,152(5) \text{ \AA}$, $c = 24,195(5) \text{ \AA}$, $\beta = 91,476(5)^\circ$. Le carboxylate de magnésium contient trois molécules d'eau contrairement aux carboxylates de zinc, la Figure 66 montre une courbe ATG de l'heptanoate de magnésium.

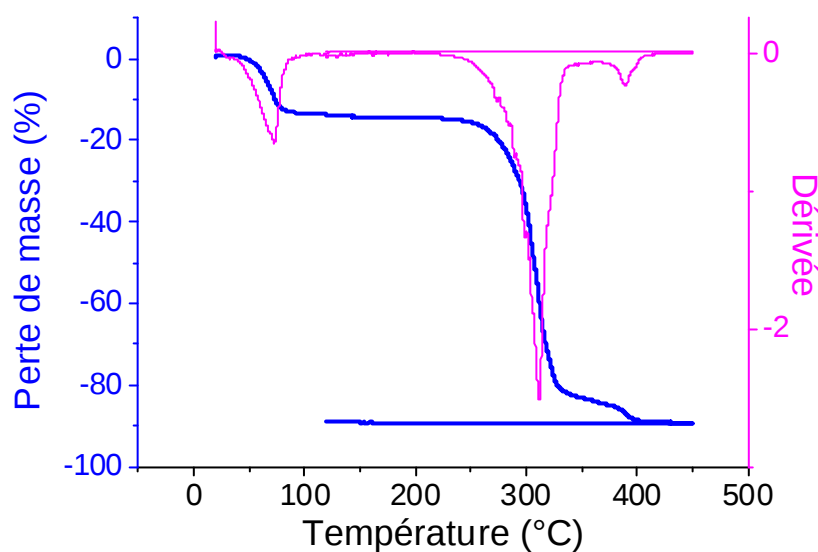


Figure 66 : Thermogramme de l'heptanoate de magnésium $\text{Mg}(\text{C}7)_2$

4-1-1-1 Structure du feuillet

La structure est caractérisée par des feuillets perpendiculaires à l'axe c constitués de plan d'octaèdres de magnésium reliés entre eux par des liaisons hydrogène entre les molécules d'eau suivant l'axe c , par des liaisons hydrogène avec les atomes d'oxygène des carboxylates suivant l'axe b et par les fonctions carboxylate suivant l'axe a .

Le composé $\text{Mg}(\text{C7})_2$ contient deux chaînes carbonées indépendantes cristallographiquement notées Ch1 et Ch2 (voir la Figure 67). La chaîne Ch1 est bidendate et pontante, la chaîne Ch2 est monodendate.

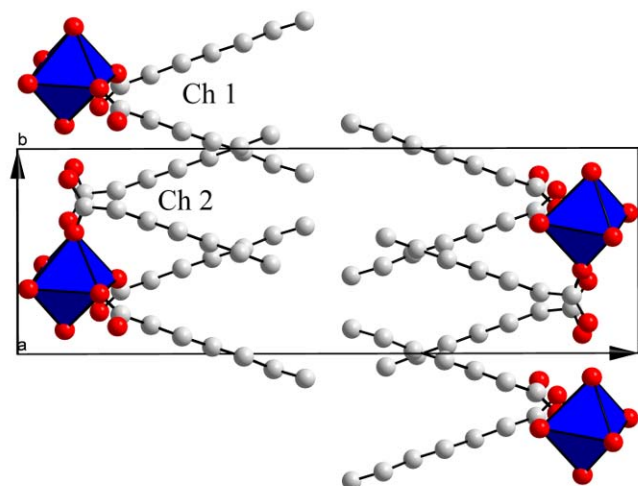


Figure 67 : Projection suivant l'axe *a* de l'heptanoate de magnésium, $\text{Mg}(\text{C7})_2$

4-1-1-2 Empilement des feuillets

L'heptanoate de magnésium $\text{Mg}(\text{C7})_2$ est bâti par un empilement de feuillets perpendiculaires à l'axe *c* comme le montre la Figure 68.

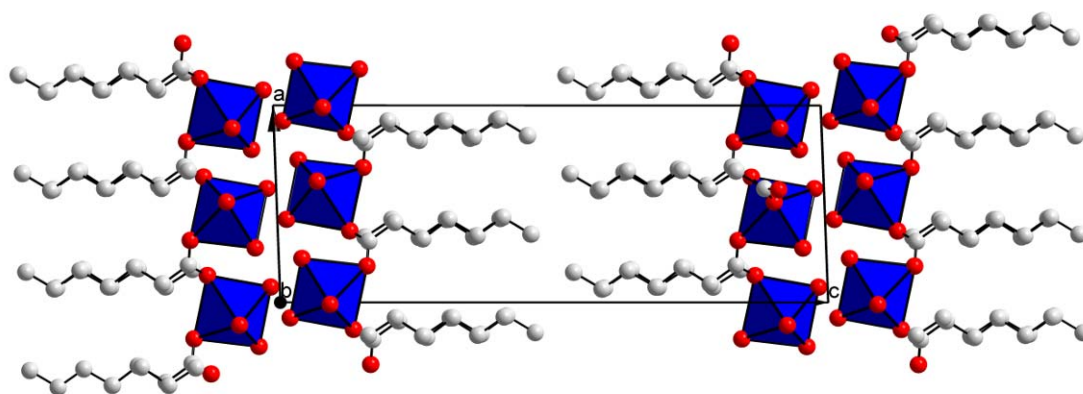


Figure 68 : Projection suivant *b* de l'heptanoate de magnésium $\text{Mg}(\text{C7})_2$

Dans ce type de composés, l'empilement des feuillets conduit à une structure centro symétrique avec le groupe d'espace $\text{P2}_1/\text{a}$ (équivalent du groupe d'espace $\text{P2}_1/\text{c}$).

La connexion des feuillets est effectuée par l'intermédiaire d'interaction Van der Waals entre les groupements $-\text{CH}_3$ des chaînes aliphatiques.

4-1-1-3 Le motif de base

L'atome de magnésium est coordonné par six atomes d'oxygène, dont trois appartiennent à trois chaînes de carboxylates et les trois autres proviennent des molécules d'eau. Ces six atomes forment un octaèdre avec des distances interatomiques Mg-O comprises entre 2,00 et 2,20 Å. L'environnement du magnésium est représenté sur la Figure 69.

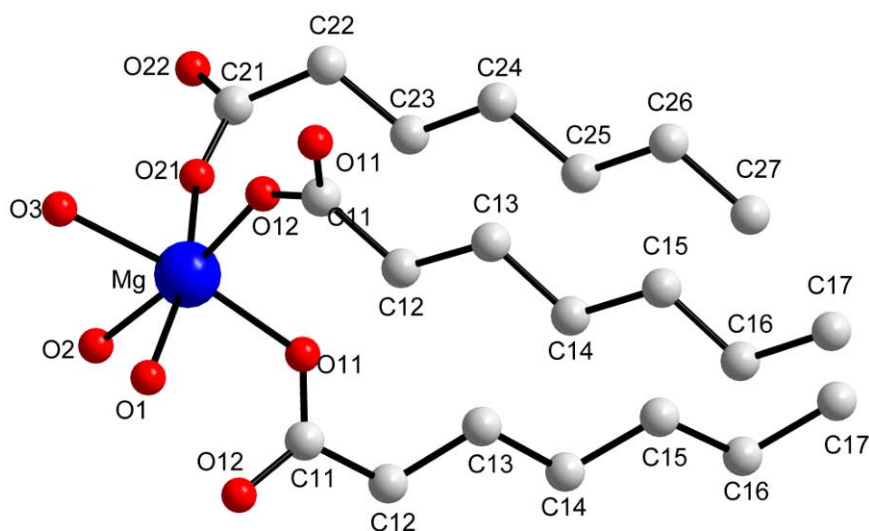


Figure 69 : motif de base de l'heptanoate de magnésium, $Mg(C7)_2$

4-1-2 Intérêt industriel

La résistance à la corrosion aqueuse du magnésium est assez faible et nécessite l'utilisation de traitements de surfaces telles que ceux conduisant à la formation de couches de conversion. L'immersion dans des bains de chromate/manganèse ou l'anodisation en bain de fluorures sont des techniques fréquemment employées. De nouvelles exigences environnementales ont conduit à la recherche d'alternatives à ces traitements. La première évaluation de l'effet des carboxylates sur la corrosion aqueuse d'alliages de magnésium a été effectuée au laboratoire par Daloz [64]. Pour une concentration donnée dans une eau corrosive ASTM, leur pouvoir inhibiteur a été étudié en fonction de la longueur de chaîne. Cette capacité à protéger l'alliage considéré augmente avec l'allongement de la chaîne carbonée. Des problèmes d'insolubilité apparaissent cependant à partir de 11 atomes de carbone. La valeur maximale de résistance de polarisation mesurée dans la série ($7 \leq n \leq 12$) est de $120 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ pour l'undécanoate (NaC_{11}), correspondant à un taux d'inhibition de 97%.

La caractérisation et la protection d'un alliage de magnésium de type AZ91 (9%Al–1%Zn) ont été réalisées pendant la thèse de Stéphane Mathieu [43]. Divers tests

électrochimiques ont été mis en œuvre avec l'heptanoate de sodium (NaC_7) comme inhibiteur en eau ASTM. La figure ci-dessous représente les courbes intensité – potentiel de tests réalisés avec et sans heptanoate à deux pH différents.

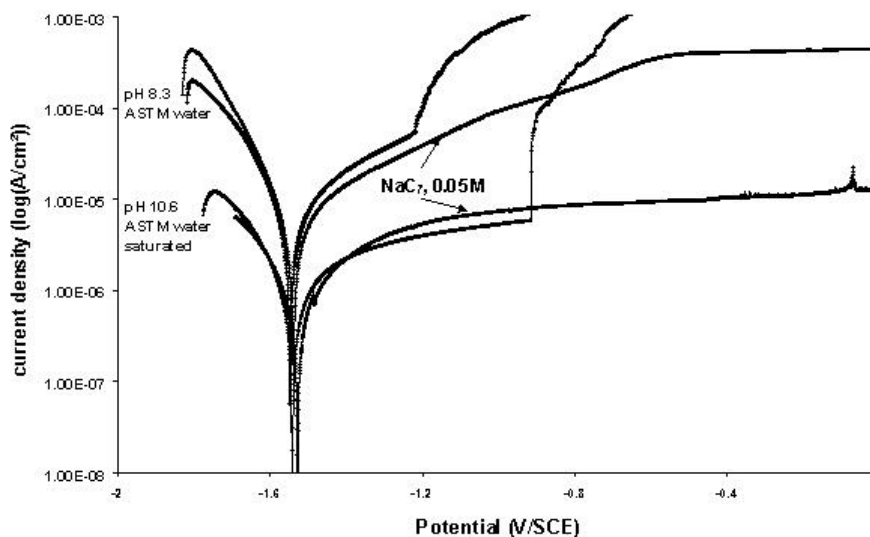


Figure 70 : Courbes intensité - potentiel réalisées en eau ASTM avec ($5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) et sans heptanoate à pH 8,3 et pH 10,6 après 3 heures d'immersion [43, 63]

A un pH de 10,6 la densité de courant de corrosion est plus faible et induit un plus grand palier de passivation qu'en milieu neutre (pH 8,3). L'influence de NaC_7 est montrée dans les deux cas et notamment à pH 10,6 où la piqûration est supprimée. La valeur de E_{corr} ($-1,54 \text{ V}_{\text{SCE}}$) ne semble pas affectée par la présence ou non d'anions heptanoates.

Les images de la Figure 71 représentent l'état de la surface de l'alliage AZ91D après 72 heures d'immersion en eau ASTM, sans heptanoate (a) et avec heptanoate (b).

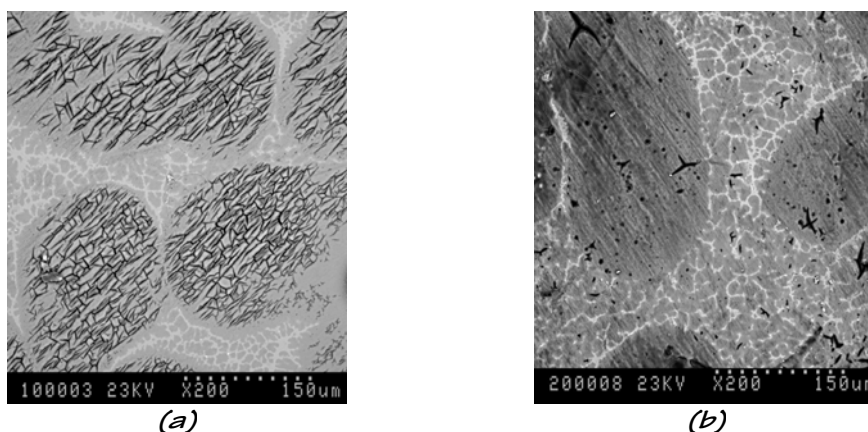


Figure 71: Images en électrons rétrodiffusés de la surface de l'alliage AZ91 après immersion de 72 heures en eau ASTM sans NaC_7 (a) et avec $\text{NaC}_7 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ (b) [43, 63]

La microstructure de cet alliage AZ91D présente de larges grains de solution solide de magnésium (phase α) entourés d'une matrice composée d'une phase α enrichie en aluminium et d'un eutectique (phase $\alpha + \text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$). La principale contribution de l'heptanoate est visible à la surface des grains α . La piqûration devient alors beaucoup moins importante (b) lorsque l'heptanoate est présent dans la solution.

L'effet de passivation observé sur les courbes intensité – potentiel a été attribué à la précipitation d'un film d'heptanoate de magnésium à la surface de l'alliage.

D'autres carboxylates ont été également testés lors de ces travaux [43], notamment le décanoate de sodium. La figure suivante compare les résistances de polarisation relevées au bout de 24 heures d'immersion d'un échantillon de magnésium pur dans l'eau ASTM, avec NaC7 (5.10^{-2}) et avec NaC10 (5.10^{-2}M).

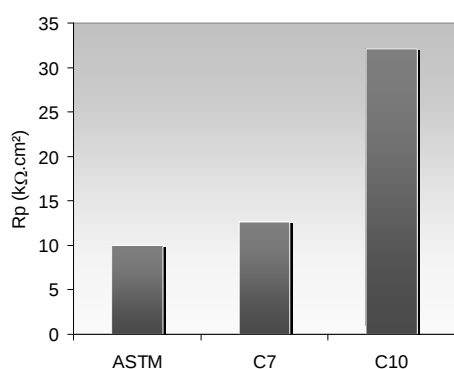


Figure 72: Evolution de la résistance de polarisation de Mg pur au bout de 24h en eau ASTM sans inhibiteur, avec NaC7, avec NaC10 [43, 63]

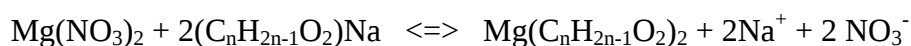
A l'aide de mesures électrochimiques complémentaires, il a été montré que l'heptanoate ajouté au milieu corrosif n'avait qu'un faible pouvoir inhibiteur sur le magnésium alors que le décanoate de sodium, en revanche, possédait de bonnes propriétés inhibitrices : le taux d'inhibition maximal atteint est de 93%. Il n'est que d'environ 20% avec l'heptanoate.

Si l'application des heptanoates est limitée compte tenu de leur faible efficacité à pH neutre, l'utilisation de ces inhibiteurs organiques reste envisageable pour des protections temporaires. Pour compléter ce travail, il restait donc à résoudre la structure du décanoate de magnésium.

4-2 Décanoate de magnésium $\text{Mg}(\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_3$

4-2-1 Synthèse

Une solution de l'acide décanoïque a été préparée par dissolution de l'acide decanoïque solide (acros organics, 99% de pureté) dans une solution verte composée à 50% d'eau distillée et à 50% de MMB (3- methoxy-3-methyl butane-1-ol), pour obtenir une concentration de HC10 égale à 0,348 M. Cette solution a été mélangée avec les nitrates de magnésium dans les conditions stœchiométriques. La synthèse a été effectuée à 60°C suivant l'équation suivante :



Le précipité final a été lavé plusieurs fois à l'eau distillée et séché à l'air libre.

4-2-2 Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a été réalisée sur 20 mg d'échantillon entre 25 et 600 °C, jusqu'à la dégradation totale de l'échantillon. La première perte de masse de 13,36% correspond à la perte de trois molécules d'eau par atome de magnésium.

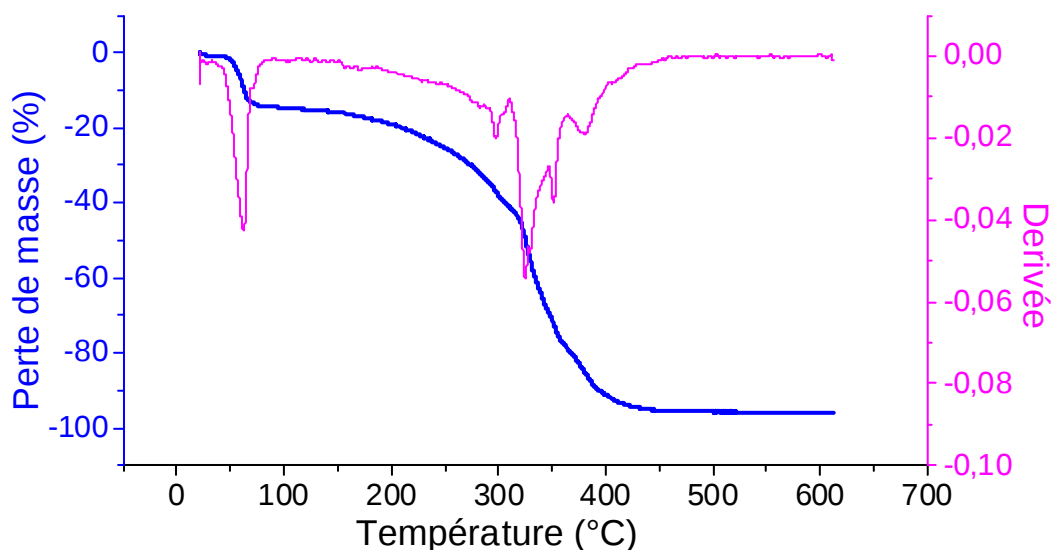


Figure 73 : Thermogramme du décanoate de magnésium $\text{Mg}(\text{C}_{10}\text{O})_2$

4-2-3 Structure cristallographique

4-2-3-1 Indexation et affinement de Le Bail

Le diagramme de poudre a été enregistré en utilisant le rayonnement synchrotron sur la ligne ID31 à l'ESRF (Grenoble) [14]. L'échantillon a été introduit sous forme de poudre dans un capillaire de 1mm de diamètre. Celui-ci est en rotation continue autour de l'axe ϕ . Une

translation du capillaire est effectuée toutes les 15 minutes pour éviter la dégradation de l'échantillon sous le faisceau. Les données ont été enregistrées avec une longueur d'onde $\lambda = 0,851243(4) \text{ \AA}$ à 100 K entre $0,021^\circ$ et $32,96^\circ$ et avec un pas de $0,003^\circ$. La durée totale de la mesure est de deux heures. Les paramètres de la collecte et de l'affinement sont regroupés dans le Tableau 28.

Tableau 28 : Paramètres de la collecte et de l'affinement de la structure du $Mg(C1O)_2$

Composé	Mg (C ₁₀ H ₁₉ O ₂) ₂ .3(H ₂ O)
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	420,87
Système	Monoclinique
Groupe d'espace	P 2 ₁ /a
a (Å)	9,070(3)
b (Å)	8,165(1)
c (Å)	32,124(1)
β (deg)	98,39(1)
V (Å ³)	2353,85(8)
Z	4
Dx (g.cm ⁻³)	1,188
Longueur d'onde (Å)	0,851243 (4)
Coefficient d'absorption ($\mu \times r$)	0,0657
range angulaire 2θ (°)	0,021-32,96
Nombre de points observés	10982
N _{ref}	808
R _p	0,037
R _{wp}	0,056
χ^2	2,05
R _{bragg}	0,069
Nombre de paramètres de profiles	13
Nombre de paramètres dépendants de l'intensité	84

2-2-3.1 Résolution structurale et affinement Rietveld

L'indexation des pics de Bragg a été effectuée avec X-Cell. La solution a été trouvée dans le groupe d'espace monoclinique et centro symétrique P2₁/a, le même que pour Mg(C₇)₂. La localisation des atomes dans la maille monoclinique a été déterminée par les méthodes *ab initio* dans l'espace direct avec le logiciel FOX. L'affinement Rietveld a été effectué avec le logiciel Fullprof_suite. Les résultats de l'affinement sont présentés dans la Figure 74.

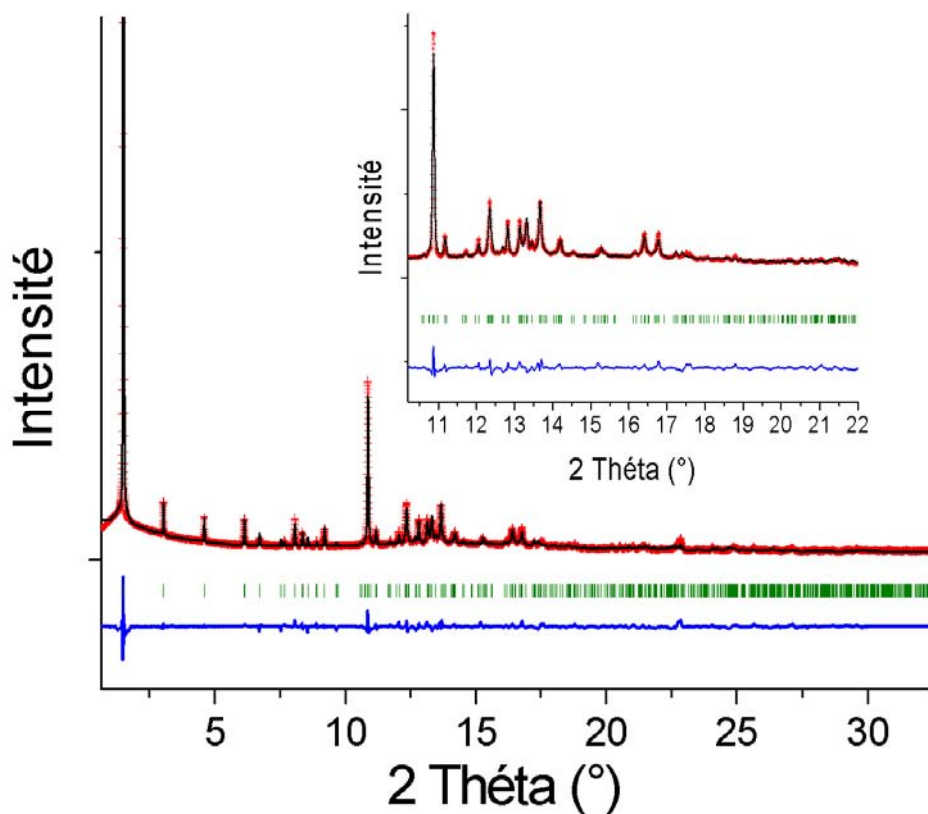


Figure 74 : « Affinement Rietveld » : Diffractogrammes observé et calculé pour $Mg(C_{10})_2$ (avec le groupe d'espace $P2_1/c$ et différence entre les deux diffractogrammes)

L'affinement Rietveld aboutit à des résultats très satisfaisants ($R_p = 0,037$ et $R_{Bragg} = 0,069$) avec $a = 9,070(3) \text{ \AA}$, $b = 8,165(5) \text{ \AA}$, $c = 32,124(1) \text{ \AA}$, $\beta = 98,39(1)^\circ$. Les paramètres atomiques du $Mg(C_{10})_2$ en omettant les atomes d'hydrogène sont répertoriés dans le Tableau 29.

Tableau 29 : coordonnées atomiques du $Mg(C_{10})_2$, $B = 4,81(1)$ Å

Atome	x	y	z
Mg	1,1316(4)	0,6529(4)	0,9360(1)
O(1)	1,074(3)	0,9046(9)	0,939(1)
O(2)	0,9850(2)	0,657(3)	0,9814(6)
O(2)	1,2145(4)	0,635(3)	1,0013(2)
O(11)	0,9455(16)	0,590(1)	0,8934(7)
O(12)	0,8005(17)	0,802(2)	0,9024(7)
C(11)	0,850(3)	0,697(3)	0,87885(14)
C(12)	0,810(5)	0,720(1)	0,8323(2)
C(13)	0,810(4)	0,566(2)	0,8063(5)
C(14)	0,718(3)	0,5810(4)	0,7634(3)
C(15)	0,771(4)	0,4760(4)	0,7297(3)
C(16)	0,686(4)	0,5080(5)	0,6872(3)
C(17)	0,739(2)	0,4120(4)	0,6529(4)
C(18)	0,630(3)	0,4100(4)	0,6129(6)
C(19)	0,660(3)	0,2770(4)	0,5824(6)
C(110)	0,555(3)	0,2780(5)	0,5408(6)
O(21)	0,6930(3)	0,1092(1)	0,924(1)
O(22)	0,7870(2)	0,3587(1)	0,9324(7)
C(21)	0,7628(16)	0,2318(1)	0,9109(4)
C(22)	0,8761(12)	0,2160(4)	0,8811(2)
C(23)	0,8220(4)	0,2598(2)	0,83501(18)
C(24)	0,8450(4)	0,1220(3)	0,8043(4)
C(25)	0,7600(4)	0,1330(3)	0,7589(4)
C(26)	0,7990(3)	0,0020(4)	0,7280(6)
C(27)	0,6965(11)	-0,0120(6)	0,6855(3)
C(28)	0,7712(7)	-0,0610(5)	0,6476(4)
C(29)	0,6641(15)	-0,1100(5)	0,6082(7)
C(210)	0,7300(3)	-0,2170(4)	0,5769(9)

4-2-3-2 Description structurale et discussion

Le décanoate de magnésium adopte une structure similaire à celle de l'heptanoate de magnésium $Mg(C_7)_2$ avec des paramètres **a** et **b** de 9,1 et 8,1 Å respectivement. La valeur du grand paramètre qui dépend de la longueur de la chaîne carbonée vaut 24,195(5) Å dans $Mg(C_7)_2$ et 32,124(1) Å dans $Mg(C_{10})_2$. La différence de 1,3 Å par atome de carbone supplémentaire montre que les chaînes présentent peu ou pas de torsion. Ceci est par ailleurs vérifié sur la Figure 75 montrant la projection de la structure de $Mg(C_{10})_2$ suivant l'axe b.

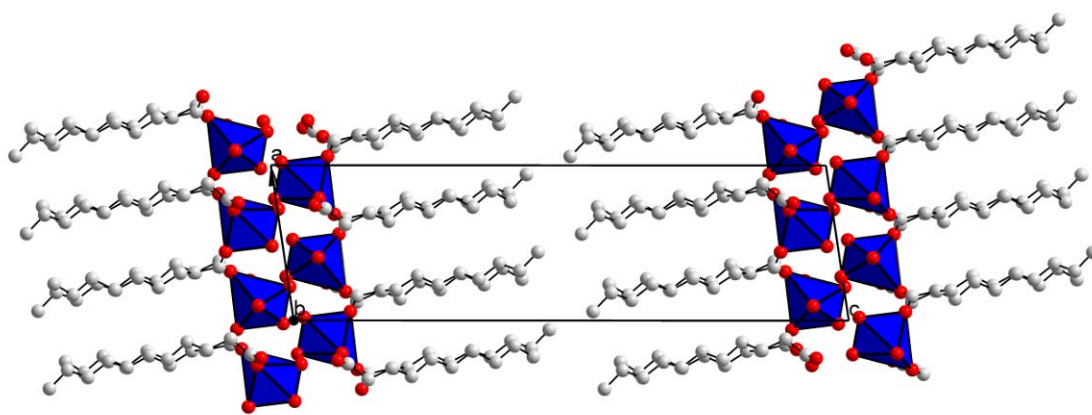


Figure 75 : projection suivant l'axe *b* du $\text{Mg}(\text{C}_{10}\text{O})_2$

Comme dans le cas de l'heptanoate de magnésium, le décanoate de magnésium contient trois molécules d'eau en accord avec les résultats ATG. La structure est caractérisée par des feuillets perpendiculaires à l'axe *c*. Les feuillets sont centrés par deux plans d'octaèdres de magnésium parallèles à la direction [100]. Ces deux plans sont reliés entre eux par des liaisons hydrogène qui proviennent des molécules d'eau. La structure contient deux chaînes carbonées cristallographiquement indépendantes notés C1n et C2n (voir Tableau 29 ci-dessus) avec $n = 1-10$. La structure de $\text{Mg}(\text{C}_{10})_2$ est isoréticulaire avec celle de $\text{Mg}(\text{C}_7)_2$.

4-3 Sebacate de magnésium $\text{Mg}(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$

Le composé équivalent au précédent, mais avec deux fonctions carboxylates au lieu d'une, a été synthétisé et sa structure déterminée par DRX sur poudre. Les propriétés inhibitrices des acides dicarboxyliques linéaires ne sont pas encore à l'étude pour le moment.

4-3-1 Synthèse

Le sébacate de magnésium (Mg-diC_{10}) a été synthétisé en conditions hydrothermales à partir d'un mélange de nitrate de magnésium ($\text{MgNO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) et d'acide sébacique ($\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4$) avec un rapport molaire de 2:3. Ce mélange a été dissout dans l'eau et le pH ajusté à 8 à l'aide de la soude 0,1 M. Le volume final du mélange (20 mL) a été introduit dans une bombe hermétique et placé dans une étuve à 150°C pendant 3 jours. Après refroidissement la poudre obtenue est lavée avec un mélange eau/éthanol (1:1), puis séchée à l'air libre avant analyse.

4-3-2 Analyse thermogravimétrique

La mesure thermogravimétrique a été effectuée entre 20 et 650 °C sous air à la vitesse de 1°C par minute. Le thermogramme enregistré est représenté sur la Figure 76.

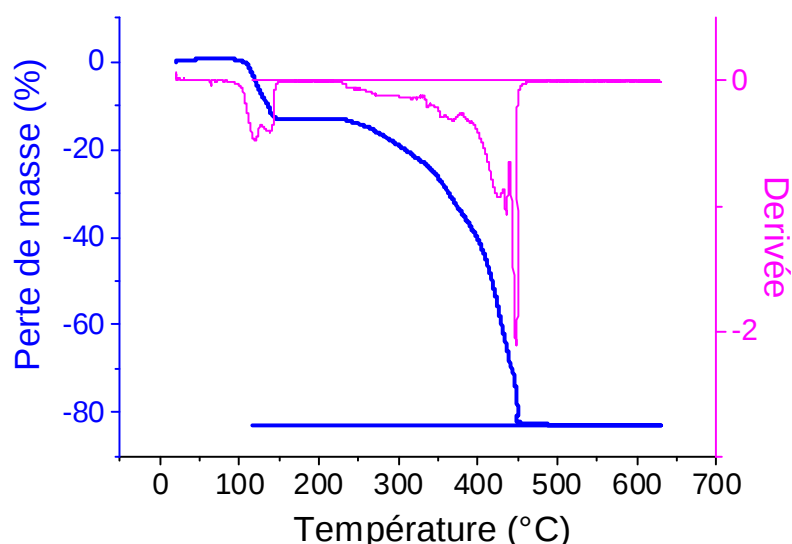


Figure 76 : Thermogramme du sébacate de magnésium, $Mg(di-C10)$

La première perte de masse de 13,6 % vers 100 °C correspond au départ de deux molécules d'eau. La perte de masse suivante entre 200 et 450 °C correspond à la dégradation de la molécule organique (sébacate) pour obtenir au final de l'oxyde de magnésium MgO identifié par diffraction des rayons X [045-0946]. Le Tableau 30 récapitule les valeurs observées et calculées de l'analyse thermique.

Tableau 30 : Variations de masse observée et calculée pour le sébacate de magnésium

% H ₂ O		% C ₁₀ H ₁₆ O ₄		% MgO	
Calc	Exp	calc	exp	calc	Exp
13,8	13,6	70,8	69,9	15,4	16,3

4-3-3 Analyse cristallographique

La structure cristallographique a été résolue par diffraction des rayons X sur poudre à partir d'un diagramme enregistré en capillaire en utilisant le diffractomètre X'Pert Pro [13] avec la radiation K α_1 du cuivre ($\lambda = 1,54056$). La mesure a été effectuée entre 2 et 60 ° en 2 θ à température ambiante. La durée d'acquisition du diffractogramme est de 4 heures.

4-3-3-1 Indexation et affinement de Le Bail

L'indexation des pics de Bragg a été réalisée avec X-cell. La solution a été trouvée dans le système monoclinique centro symétrique P2₁/c. Un affinement de Le Bail a été réalisé afin de

confirmer le groupe d'espace et les paramètres de maille en utilisant la fonction n°7 dans Fullprof. La Figure 77 présente les diffractogrammes observé et calculé et leur différence.

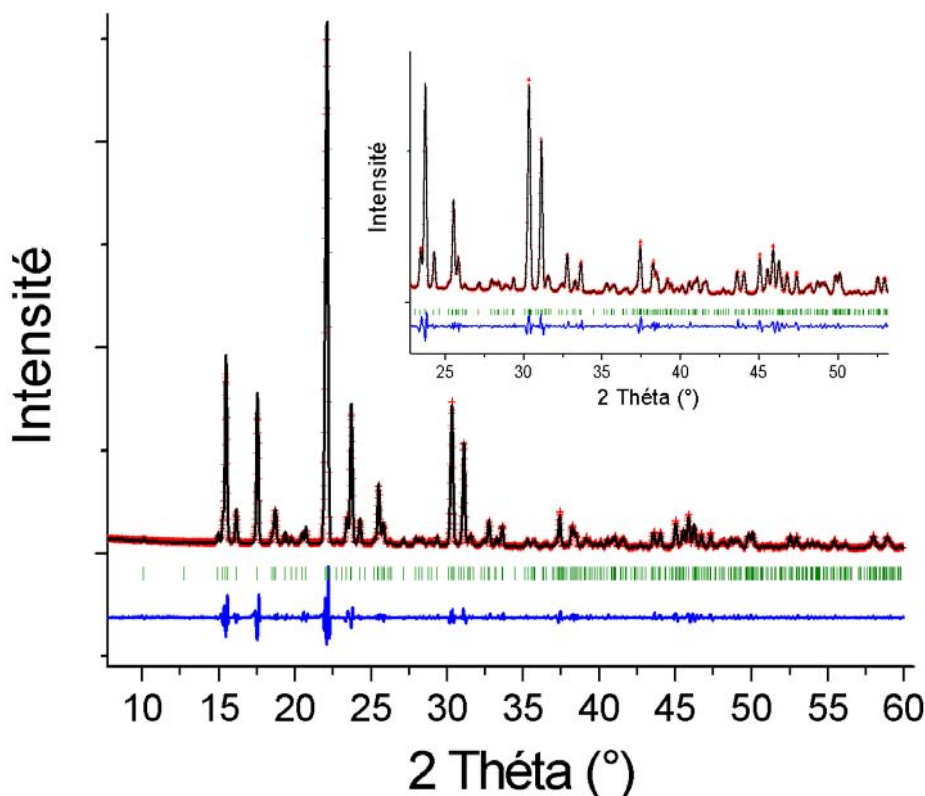


Figure 77 : « Profil-matching » : Diffractogrammes observé et calculé pour $Mg(di-C10)$ avec une maille $P2_1/c$ et la différence entre les deux diagrammes

La première réflexion (200) a été exclue de l'affinement à cause de l'asymétrie trop importante et modélisée de façon insatisfaisante. L'affinement aboutit à des facteurs de confiance très satisfaisants ($R_p = 0,056$ et $R_{wp} = 0,082$) et conduit aux paramètres de maille suivants: $a = 14,336(1) \text{ \AA}$, $b = 7,456(1) \text{ \AA}$, $c = 9,573(1) \text{ \AA}$, $\beta = 96,43(1)^\circ$.

4-3-3-2 Résolution structurale

La structure de $Mg(di-C10)$ a été résolue dans l'espace direct avec le logiciel FOX en utilisant les paramètres et la procédure suivants:

Modèle structural initial :

Nombre de molécules : 1

Nombre de sites : un octaèdre avec l'atome de magnésium au centre

Z-matrix pour la molécule de sébacate sans les atomes d'hydrogènes (voir la Figure 9)

Facteur de convergence obtenus : $R_I = 0,29$, $R_{wp} = 0,29$.

4-3-3-3 Affinement Rietveld

A partir du modèle obtenu précédemment, un affinement Rietveld a été réalisé avec le logiciel Fullprof_Suite. Les paramètres de l'affinement sont regroupés dans le Tableau 31.

Tableau 31 : Paramètres de l'affinement du Mg(di-C1O)

Composé	Mg (C ₁₀ H ₁₆ O ₄) (H ₂ O) ₂
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	260,57
Système	Monoclinique
Groupe d'espace	P 2 ₁ /c
a (Å)	17,336(1)
b (Å)	7,456(1)
c (Å)	9,573(1)
β (°)	96,43(1)
V (Å ³)	1229,61(9)
Z	4
Dx (g.cm ⁻³)	1,40755
Longueur d'onde (Å)	1,54056
Coefficient d'absorption (μ x r)	0,5324
Range angulaire 2θ (°)	2,08-59,99
Nobs de points	3466
N _{ref}	399
R _p	0,061
R _{wp}	0,086
χ ²	17,5
R _{bragg}	0,060
R _F	0,059
N de paramètres de profile	10
N de paramètres dépendants de l'intensité	52

Comme dans le cas de l'affinement de Le Bail, la première réflexion (200) a été exclue à cause d'une asymétrie trop importante et difficile à modéliser. L'affinement Rietveld aboutit à des résultats satisfaisants ($R_p = 0,06$ et $R_{Bragg} = 0,06$) grâce à une meilleure cristallinité de l'échantillon contrairement au mono carboxylates étudiés auparavant. Le diagramme Rietveld est montré sur la Figure 78.

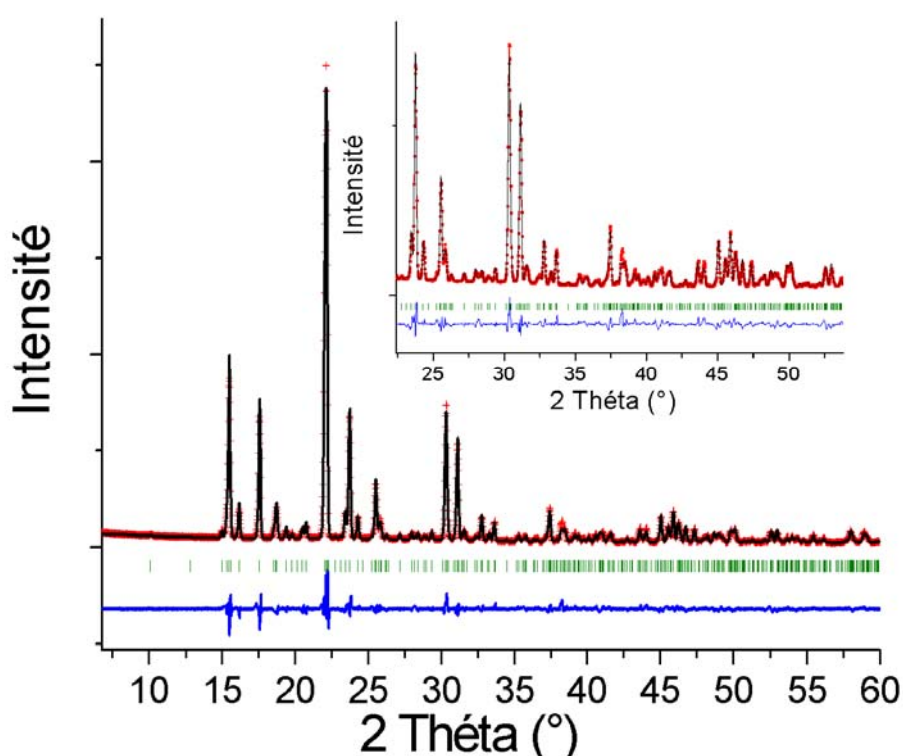


Figure 78 : « Affinement Rietveld » : diffractogrammes observé et calculé de $\text{Mg}(\text{di-C10})$ et la différence entre les deux diffractogrammes

4-3-3-4 Description structurale et discussion

L'affinement Rietveld aboutit à une formule générale $\text{Mg}(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$ en accord avec les résultats de l'analyse ATG. Les coordonnées atomiques et le facteur d'agitation global sont répertoriés dans le Tableau 32.

Tableau 32 : Coordonnées atomiques du $\text{Mg}(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$, $B = 3,87(6) \text{ \AA}^2$.

Atome	x	y	z
Mg	0,0945(3)	0,5144(5)	0,7184(4)
O11	0,2116(4)	0,9261(9)	0,2155(8)
O12	0,1464(4)	0,7112(10)	0,8579(8)
Ow2	0,0623(6)	0,7213(9)	0,5754(8)
Ow1	-0,0229(4)	0,5086(11)	0,7513(9)
O102	0,1132(6)	0,3041(9)	0,8672(6)
O101	0,0841(5)	0,3279(9)	0,5521(8)
C1	0,2147(4)	0,8136(18)	0,3183(14)
C2	0,2915(4)	0,7191(13)	0,3744(13)
C3	0,3607(4)	0,8158(15)	0,3164(13)
C4	0,4369(4)	0,7315(13)	0,3898(13)
C5	0,5102(4)	0,8263(14)	0,3504(13)
C6	0,5826(4)	0,7432(14)	0,4360(12)
O7	0,6570(4)	0,8409(14)	0,3996(14)
O8	0,7319(4)	0,7554(14)	0,4724(13)
C9	0,7964(4)	0,8704(15)	0,4169(14)
C10	0,8695(6)	0,7830(16)	0,4977(7)

La structure de $\text{Mg}(\text{di-C10})$ est montrée en projection suivant l'axe b sur la Figure 76. Elle est caractérisée par des feuillets empilés perpendiculairement à l'axe a . Les feuillets sont centrés par deux plans d'octaèdres ' MgO_6 ' parallèles à l'axe c . La structure contient une seule molécule de sébacate indépendante cristallographiquement. Les deux fonctions carboxylate de chaque molécule sont bidentates. L'une de ces fonctions est pontante, l'autre est chélatante. La coordination octaédrique est assurée par deux atomes d'oxygène de molécules d'eau et quatre atomes d'oxygène de trois fonctions carboxylates différentes (deux O de la fonction chélatante, deux O de deux fonctions pontantes).

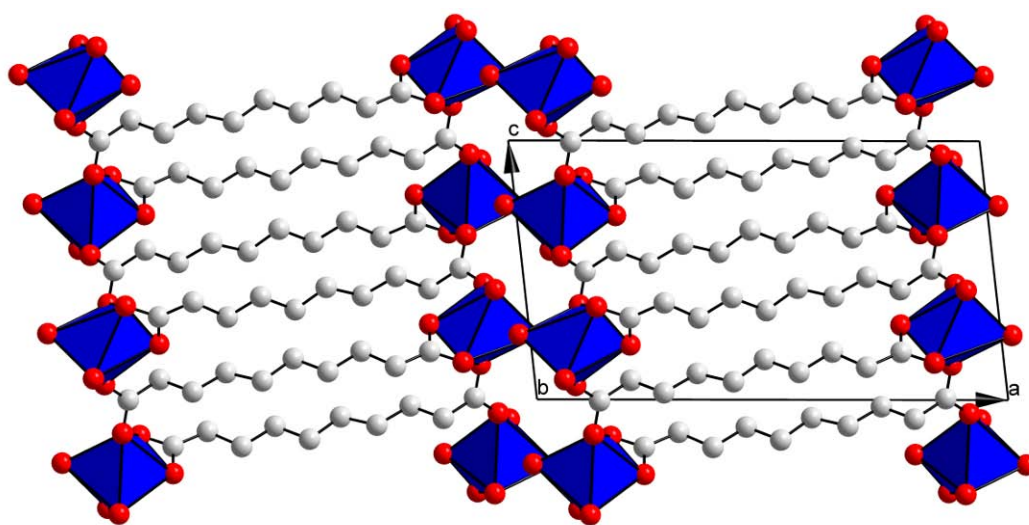


Figure 79 : projection suivant l'axe b du $\text{Mg}(\text{di-C10})$

Les distances et les angles interatomiques sont répertoriés dans le Tableau 33. Les distances Mg-O sont comprises entre 2,081 (9) et 2,119 (7) Å, ce qui est en accord avec les distances attendues.

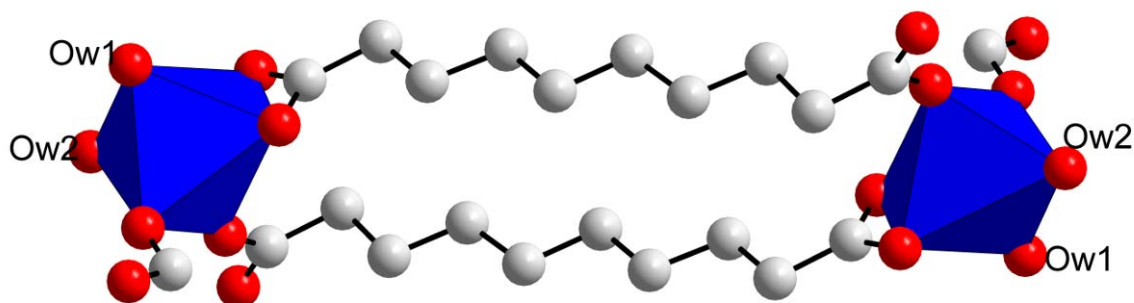


Figure 80 : motif de base du $\text{Mg}(\text{di-C10})$

Tableau 33 : Distances interatomiques (Å) et angles (°) dans le composé $Mg(C_{10}H_{16}O_4)(H_2O)_2$

Atome	Atome	Distance	Atome	Atome	Atome	Angle
Mg	O11	2,081(9)	C2	C1	O11	121,4(12)
	O12	2,116(8)	C2	C1	O12	127,7(10)
	O101	2,106(8)	C9	C10	O101	126,6(12)
	O102	2,119(7)	C9	C10	O102	121,9(11)
	Ow1	2,095(9)				
	Ow2	2,096(8)				
C1	C2	1,54(2)	C1	C2	C3	109,5(9)
	O11	1,29(2)	C2	C3	C4	107,5(9)
	O12	1,29(1)	C3	C4	C5	112,7(9)
C2	C3	1,55(1)	C4	C5	C6	109,2(9)
	C4	1,56(1)	C5	C6	C7	109,7(9)
	C5	1,54(1)	C6	C7	C8	112,5(9)
	C6	1,55(1)	C7	C8	C9	102,7(9)
	C7	1,55(1)	C8	C9	C10	100,2(10)
	C8	1,54(1)				
	C9	1,55(1)				
	C10	1,55(1)				
	O101	1,28(1)				
	O102	1,30(1)				

Remarque : Les diagrammes DRX du composé $Mg(di-C10)$ de départ et celui du composé déshydraté à 100°C (conformément aux résultats ATG) sont montrés sur Figure 76. Une diminution de 2 Å du grand paramètre correspondant à la direction des chaînes carbonées a été observée. L'analyse structurale du composé déshydraté $Mg(C_{10}H_{16}O_4)$ (perte de deux molécules d'eau) reste à faire. S'agissant d'eau de coordination, les changements structuraux peuvent être importants.

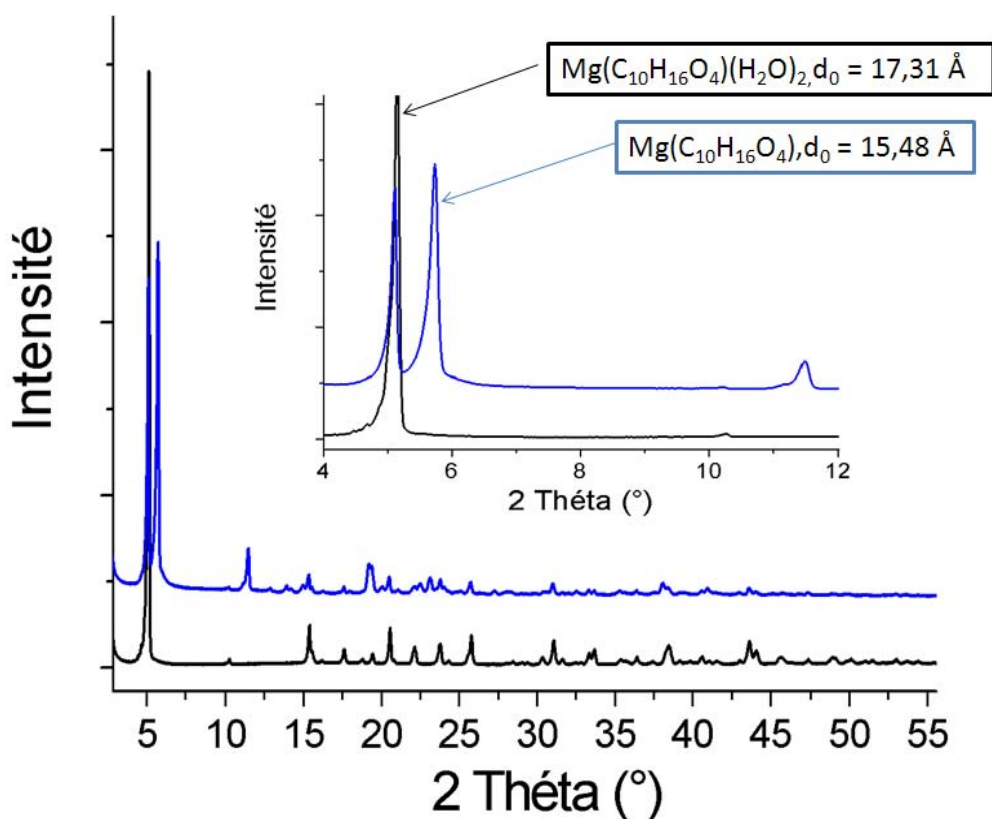


Figure 81 : Les diagrammes DRX du composé $\text{Mg}(\text{di-C10})$ de départ et celui du composé déshydraté à 100°C

Chapitre 5 Etudes de l'interaction des carboxylates avec les surfaces métalliques

5-1 Introduction

Des techniques comme la diffraction des RX, les spectroscopies IR et XPS [3] ont permis de montrer qu'en milieu neutre, la protection des surfaces métalliques est due à la croissance d'un film mince constitué d'une couche superficielle d'un savon organo-métallique. Ce savon couvre probablement, mais sans certitude, une couche interne d'hydroxyde métallique.

Le revêtement élaboré en milieu acide, encore appelé traitement de « carboxylation », est plus épais et bien cristallisé à l'identique de celui issu de la phosphatation cristalline classique. Dans ce cas, l'interface entre le savon et le substrat est encore moins bien connue.

Pour le cas des films minces élaborés en milieu neutre ou légèrement basique, se pose la question d'une éventuelle épitaxie avec la couche d'ancrage (qui est mal connue). Ce genre de considération nécessite d'une part la connaissance parfaite de la structure des savons, et c'est le cas comme le rappellent la Figure 82 et la Figure 83, mais aussi celle des surfaces, ce qui implique de travailler sur des surfaces métalliques orientées.

Il se peut également que la formation du savon organométallique se fasse par simple dissolution/précipitation, auquel cas la relation d'épitaxie n'existerait pas.

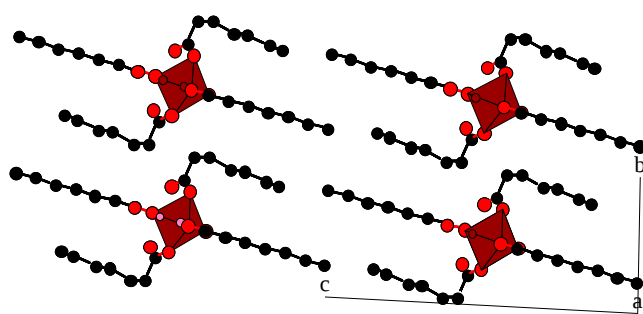


Figure 82 : Projection suivant l'axe a du $\text{Cu}(\text{C7})_2$

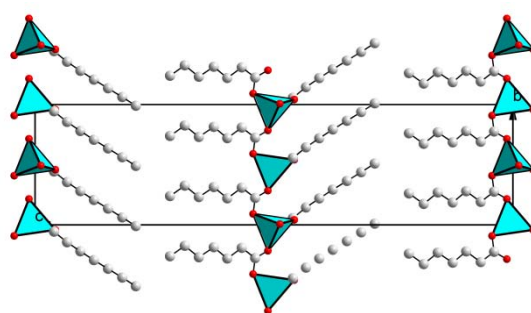


Figure 83 : Projections suivant l'axe a du $\text{Zn}(\text{C7})_2$

En cas d'építaxie, un taux de recouvrement variable en fonction de l'orientation de la surface pourrait être observé par des techniques d'analyse de surfaces. Des calculs réalisés par Marcus Frey et al [65, 66] sur le taux de recouvrement par l'inhibiteur (3-(4-méthylbenzoyl)-acide propionique), sur une surface orientée de lipidocrocite (un hydroxyde de fer) recouvrant un acier doux montre que le taux de recouvrement dépend d'une part de l'orientation de la surface cristalline et d'autre part de l'orientation de la molécule, gouvernée évidemment par les interactions.

Pour cette étude sur les interactions entre le savon et le substrat métallique, il semble important de travailler sur des films suffisamment minces. Si építaxie il y a, elle doit exister pour les premières couches d'inhibiteur mais pas forcément pour les suivantes. L'analyse de surface du système savon/substrat oblige à ne pas trop 's'éloigner' de l'interface. Il est donc essentiel de former les films en milieu neutre ou légèrement basique pour avoir des épaisseurs peu importantes.

Il est également nécessaire de travailler sur une surface métallique orientée. Nous avons choisi le cuivre plutôt que le zinc ou le magnésium, essentiellement pour deux raisons. La première est que nous avons à disposition des monocristaux de cuivre à surface orientée (100) et (110) ; La deuxième est qu'une étude sur cuivre polycristallin utilisant la technique de surface XPS avait déjà été réalisée au cours d'un travail de thèse au LCSM [3]. Cette étude antérieure livre un certain nombre de résultats que nous pourrions exploiter pour notre propre étude.

5-2 Résultats antérieurs

La caractérisation de films superficiels formés par l'immersion du cuivre polycristallin dans une solution de NaC_7 a été réalisée lors de la thèse de Christophe Rapin [3]. Les principaux résultats et conditions expérimentales sont résumés ici :

a) Conditions expérimentales des dépôts de films inhibiteurs sur Cu polycristallin:

Le conditionnement de l'échantillon suit la séquence suivante :

- 1) polissage de la plaque de cuivre polycristallin
- 2) immersion pendant une semaine dans une solution de NaC_7 (0,08M) à $\text{pH} = 8$ et à température ambiante.

3) rinçage avec de l'eau distillée

4) analyse.

L'analyse directe de la surface a été réalisée par XPS. Les produits ont également fait l'objet d'une étude par IR. Pour une interprétation correcte des résultats, des échantillons standards de $\text{Cu}(\text{C}_7)_2$, de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ont été analysées également par ces deux techniques (IR et XPS).

b) Résultats

Nous rappelons ici uniquement les résultats de cette étude sur cuivre polycristallin qui sont utiles à notre étude sur cuivre orienté.

- L'analyse (qualitative) par IR a montré que le dépôt est formé d'une phase majoritaire de $\text{Cu}(\text{C}_7)_2$ mal cristallisé (bandes larges) avec $\text{Cu}(\text{OH})_2$ comme phase minoritaire.
- L'étude XPS confirme la présence de $\text{Cu}(\text{C}_7)_2$ associée à $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Ce dernier composé est en quantité beaucoup plus importante (50%), en contradiction donc avec l'IR. L'XPS a entre autre permis d'estimer à environ 60 Å l'épaisseur de la couche inhibitrice.

5-3 Motivation de l'étude XPS sur cuivre monocristallin

La spectroscopie photoélectronique à rayonnement X est une technique d'extrême surface qui permet de sonder, à géométrie fixe du système de détection, les environnements chimiques des éléments sur une profondeur moyenne de 50Å à 100Å. Les différents états d'oxydation d'un élément sont généralement bien différenciés en énergie de liaison selon le principe du déplacement chimique par rapport à la position de l'état référence métallique. Le déplacement chimique tient compte de l'état initial (environnement chimique) et de l'énergie de relaxation. Dans ces conditions, il est opportun de penser que l'orientation d'une surface peut être un paramètre, à priori, prépondérant dans la conduite d'une expertise XPS et dans l'analyse des données enregistrées. Dans ce paragraphe, vont être présentés les résultats XPS concernant deux surfaces orientées Cu (100) et Cu (110) sur lesquelles ont été appliquées des traitements avec de l'heptanoate de sodium. L'intérêt d'utiliser une sonde spectroscopique locale est de

mieux appréhender la réactivité des deux surfaces et l'interaction établie avec le revêtement organique d'hépthanoate. La particularité structurale des surfaces de cuivre suppose des réarrangements différents et des modes d'adsorption spécifique.

5-4 Etude XPS de l'heptanoate (NaC7) de sodium avec des monocristaux orientés de cuivre (100) et (110)

5-4-1 Préparations des surfaces métalliques

Dans un premier temps, Les plaques de cuivre sont polies à l'aide de papiers SiC de granulométrie croissante (de 12000 à 4000). Le lubrifiant utilisé lors de ces étapes est de l'eau. La finition est réalisée sur un drap de référence Magnet ST commercialisé par Escil, avec une suspension de silice colloïdale. Les échantillons sont ensuite rincés à l'éthanol et séchés à l'air.

Dans un deuxième temps un polissage électrochimique est réalisé dans une solution d'acide ortho phosphorique (H_3PO_4) à 50% en volume, en appliquant un potentiel de 2 volts pendant 30 secondes à l'échantillon qui constitue l'électrode de travail dans un montage classique à trois électrodes. L'électrode de référence utilisée est une électrode de platine. Finalement, la plaque a été lavée à l'acétone puis séchée sous dessiccateur. L'état de la surface a été observé par microscopie optique avant et après polissage (Figure 84 et Figure 85 respectivement),

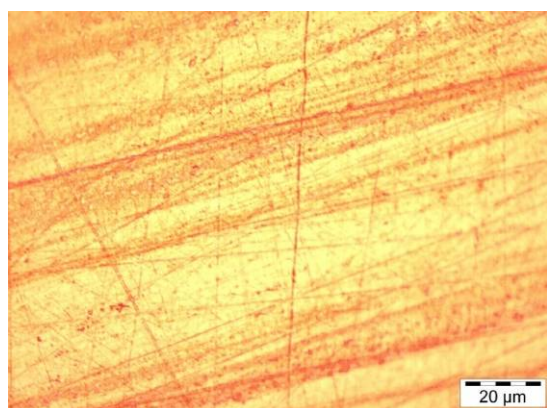


Figure 84 : image de la surface du cuivre (110) avant polissage

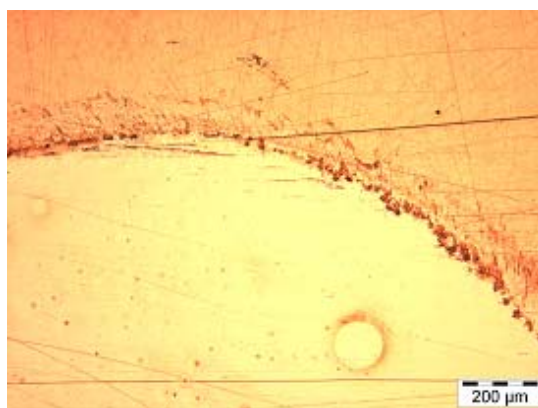


Figure 85 : image de la surface du cuivre (110) après polissage

5-4-2 Dépôts d'un film mince sur les surfaces de cuivre

Un film d'heptanoate de cuivre a été formé sur la surface métallique immergée dans une solution d'heptanoate de sodium 10^{-2} M pendant une demi-heure. La surface est rincée avec de l'eau distillée, pour éliminer l'heptanoate de sodium qui n'a pas réagi. L'image prise en microscopie optique de la surface Cu(110) (Figure 86) montre des dépôts d'heptanoate de cuivre sous forme de plaquettes translucides.

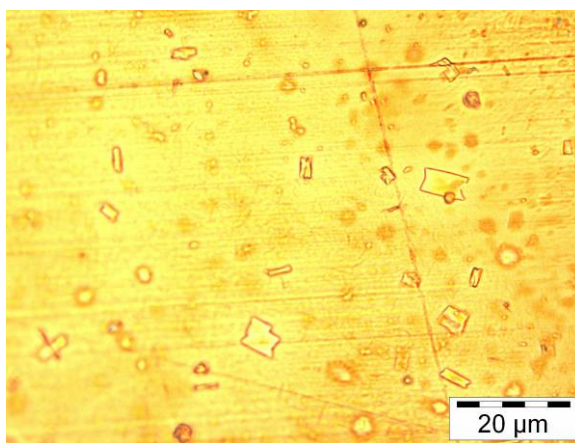


Figure 86 : image par microscopie optique des films d'heptanoate de cuivre sur la surface métallique (1 1 0)

En certains endroits de la surface des amas d'oxyde de cuivre (CuO) ont été identifiés.

5-4-3 Résultats

Les deux surfaces orientées de cuivre, Cu(100) et Cu(110), ont été dans un premier temps caractérisées pour définir l'état chimique initial de surface. Les traitements de polissage mécanique et électrochimique ont permis de finaliser la préparation du support avant dépôt du savon et il apparaît en effet nécessaire de contrôler l'état de surface en considérant de possibles résidus organiques.

L'analyse XPS des deux surfaces de cuivre préparées (nettoyées et polies) n'a révélé aucune différence en rapport avec l'orientation différenciée de ces dernières. En effet, les profils expérimentaux des zones énergétiques C1s, O1s et Cu2p sont identiques et restituent dès lors un état chimique de surface comparable. Plus particulièrement, en ce qui concerne le pic Cu2p_{3/2}, il est souvent difficile de discriminer les états d'oxydation Cu(0) et Cu(+I) qui présente la même énergie de liaison. Cependant, dans le cas de Cu(+I), une structure multiélectronique additionnelle (pic satellite correspond à une double ionisation lors de la photoémission) apparaît en complément du pic primaire Cu2p de photoionisation aux plus hautes énergies de liaisons (entre 940eV et 945eV pour la composante Cu2p_{3/2}). Quand les

deux états d'oxydation interviennent simultanément, pour les différencier, il est nécessaire de calculer le paramètre Auger qui accentue la contribution des effets de relaxation extra-atomiques recensés dans l'expression du déplacement chimique XPS [67]. Pour les deux surfaces analysées, *a priori*, deux états d'oxydation sont observés pour le cuivre (Figure 87). La composante majoritaire à 932,2 eV est associée à un environnement oxyde du type Cu_2O qui est identifié par une structure satellite secondaire caractéristique à 943,6 eV [68] mais peut également se superposer à une composante métallique. La structuration multiple du pic Auger Cu KLL et le calcul des paramètres Auger respectifs, a permis d'identifier clairement les deux états d'oxydation. Sur le spectre XPS $\text{Cu}2p$, aux plus hautes énergies de liaisons, l'épaule observée peut être traduite par une composante à 934,5 eV caractéristique de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ [68]. L'ensemble de ces observations traduit une oxydation et/ou hydrolyse partielle de la surface métallique préparée avant traitement avec 25% atomique d'oxygène et 56% atomique environ de carbone en surface (ceci qu'elle que soit l'orientation de la surface de cuivre). Lors de la préparation, des impuretés organiques semblent donc s'être adsorbées et/ou un phénomène de passivation s'est amorcé puisque des environnements type C-O(H) ou CO_2 ont été enregistrés au niveau des pics C1s et O1s et confirment les résultats obtenus au niveau du cuivre.

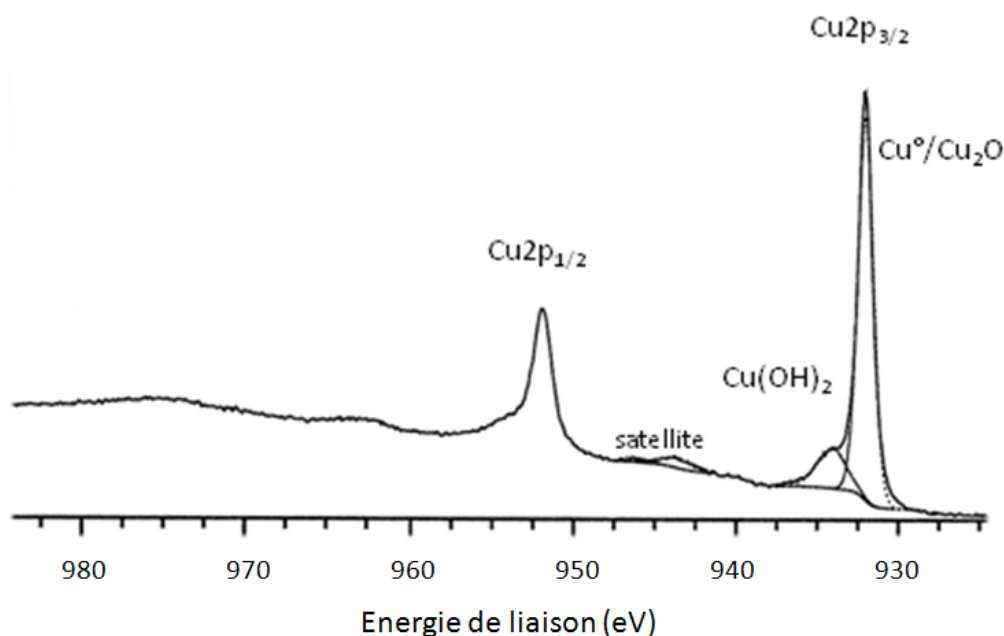


Figure 87 : Pic $\text{Cu}2p$ de la surface $\text{Cu}(110)$ préparée

Tableau 34 : Energies de liaisons des pics XPS $Cu2p_{3/2}$, $O1s$ et $C1s$ de la surface $Cu(110)$ préparée

	Energie de liason (largeur mi-hauteur) (eV)	% atomique	attribution
$Cu2p_{3/2}$	932,2 (1,1)	13,3%	Cu^0/Cu_2O
	934,5 (2,0)	2,6%	$Cu(OH)_2$
	943,5 (2,5)	0,9%	Satellite Cu_2O
	945,5 (2,0)	0,3%	Satellite Cu_2O
$O1s$	530,1 (0,9)	5,8%	$R-O_2$
	531,4 (1,7)	21,2%	$R-OH$
$C1s$	284,6 (1,2)	44,3%	$C-C, C-H$
	286,1 (1,2)	5,6%	$C-O(H)$
	288,2 (1,3)	6%	$C-O_2$

Après traitement par immersion dans la solution d'heptanoate, des différenciations marquées sont observées en fonction de la surface analysée. Dans le cas du support $Cu(110)$, le pic $Cu2p$ (Figure 88a) présente trois états chimiques avec des composantes à 932,3eV et 934,6eV associées comme précédemment à Cu_2O et $Cu(OH)_2$. La troisième composante à 934,0eV est significative d'un environnement oxyde type CuO (avec ses deux pics satellites très caractéristiques aux hautes énergies de liaison à 940,2eV et 943,eV). L'estimation des paramètres Auger valident l'ensemble de ces attributions et écartent la présence de cuivre métallique. L'état de surface a donc été modifié et le pic $C1s$ est quasi- identique à celui de l'heptanoate avec toutefois une proportion non négligeable (15% de la quantité totale de carbone) de fonctions $C-O(H)$.

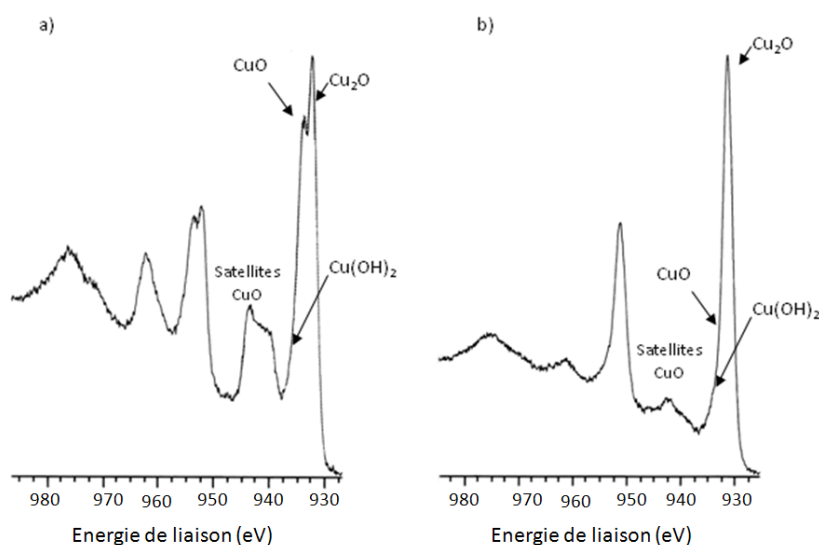


Figure 88 : Pic $Cu2p$ de a) $Cu(110)$ /heptanoate et b) $Cu(100)$ /heptanoate (PS: les pics $Cu2p$ sont présentés sans les convolutions pour plus de clarté)

A ce stade de l'étude, la superposition des signaux caractéristiques du revêtement organique mais également de la couche initiale de passivation laisserait sous-entendre l'extrême finesse du dépôt d'hepthanoate ($<100\text{\AA}$). Sur le spectre de l'oxygène O1s, ces mêmes hypothèses sont vérifiées avec une composante à 531,5eV qui a considérablement augmenté; cette composante recouvre à la fois l'oxygène des fonctions carboxyliques de l'hepthanoate ainsi que celui des groupements OH de passivation. Elle constitue près de 92% de la quantité totale d'oxygène en surface alors qu'elle ne représentait que 78% environ de l'oxygène avant immersion. Notons par ailleurs que le signal total associé au cuivre a légèrement diminué (% atomique en baisse de l'ordre de 4%) et est donc en adéquation avec un faible recouvrement organique.

En ce qui concerne la surface Cu(100), l'immersion dans le bain d'hepthanoate ne semble pas avoir la même influence que dans le cas précédent. Le spectre Cu2p (Figure 88b) semble en effet moins modifié et les états chimiques Cu_2O et $\text{Cu}(\text{OH})_2$ sont enregistrés en quantité prépondérante. A côté de ces deux composantes, une dernière est observée que l'on peut associer à un environnement CuO mais en très faible proportion relative. Ceci est en accord avec le spectre C1s qui présente un profil expérimental proche de celui de la surface initiale. L'élargissement du pic de l'oxygène évoque tout de même un effet de l'hepthanoate. Globalement, la surface apparaît peu recouverte par le dépôt organique d'hepthanoate et en considérant un protocole d'immersion identique, l'orientation de la surface semble ici jouer un rôle prépondérant dans les interactions avec les molécules organiques

La réactivité de cette même surface a été testée vis-à-vis de molécules organiques de plus petites tailles: l'éthanoate. Les résultats obtenus sur une surface Cu(100) initialement peu passivée (présence de cuivre métallique en surface) font état de deux environnements chimiques distincts : Cu_2O et CuO (Figure 89).

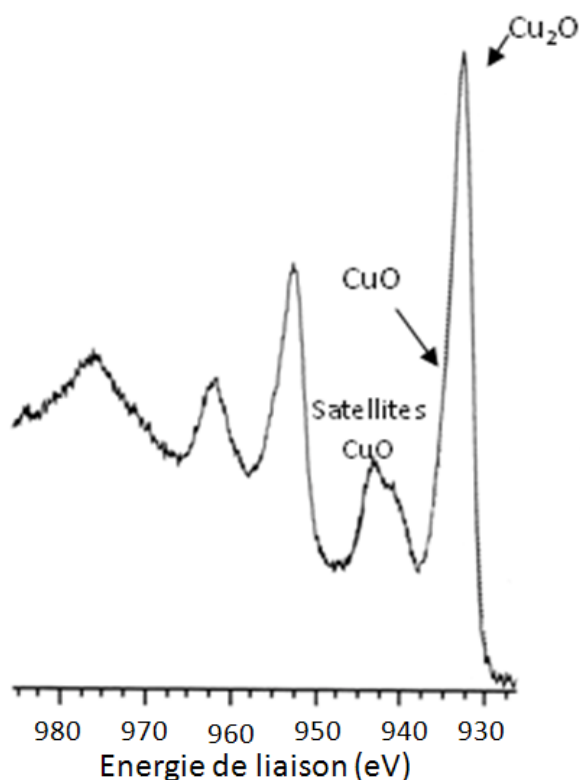


Figure 89 : pic Cu2p de Cu(100)/éthanoate

Le signal du cuivre est 3 fois plus faible que celui enregistré par exemple pour Cu(110)/heptanoate ce qui révèle un dépôt organique plus important. Les pics O1s et C1s vont dans ce sens avec de fortes augmentations des % atomiques.

Cette première étude XPS sur les surfaces orientées de cuivre Cu(110) et Cu(100) permettent d'établir la présence de dépôt organique ou non avec la reconnaissance d'espèces bien différenciées. Elle est également une sonde locale intéressante quant à la réactivité intrinsèque de ces surfaces qui est différente et semble *a priori* dépendante de l'orientation et de la taille des molécules organiques en interaction.

Résumé

Nous avons présenté les structures cristallographiques connues à ce jour de l'ensemble des carboxylates à chaînes linéaires de zinc et de magnésium à partir des résultats obtenues par diffraction des rayons X sur poudre et/ou sur monocristal et discuté leurs propriétés cristallographiques.

Nous avons montré essentiellement les structures des carboxylates à longues chaînes qui sont des barrières plus efficaces contre la corrosion humide que ceux à chaînes plus courtes. Les carboxylates de zinc sont anhydres et ont la formule générale $\text{Zn}(\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{O}_2)_2$. La cristallographie de ces structures en feuillets est complexe et dépend de n . Les structures en feuillets de ces composés présentent des polytypes qui rendent difficile l'interprétation des diagrammes de diffraction sur poudre. Ils peuvent même présenter du désordre conformationnel. La cristallographie des carboxylates de magnésium qui a été discutée à partir des deux représentants $\text{Mg}(\text{C}_7)_2$ et $\text{Mg}(\text{C}_{10})_2$ semble plus simple. Nous n'avons jamais observé de polytypes pour les composés de la série MgC_n . La structure d'un dicarboxylate de magnésium montre un contenu en eau moins important que son équivalent monocarboxylate. L'étude préliminaire sur les surfaces métalliques monocristallines par XPS a montré des différences en fonction de l'orientation de ces surfaces, avec probablement un taux de recouvrement plus important pour la face (110) que pour la face (100). Cette étude doit être poursuivie avec notamment des observations par microscopie en champ proche.

Partie II: Dicarboxylates (téréphtalate et thiophène) de métaux de transition : structures et propriétés magnétiques

INTRODUCTION

Une recherche abondante a été réalisée sur les matériaux hybrides métallo-organiques depuis 1990, dénommés ‘MOFs’ par G. Férey pour *Metal Organic Framework*, avec notamment un intérêt particulier pour les propriétés magnétiques, optiques ou de conductivité associées aux propriétés structurales. Tous ces composés peuvent être considérés comme peu denses, au contraire par exemple de matériaux purement métalliques, dans la mesure où les sous unités minérales sont espacées par des connecteurs organiques. L’architecture de ces édifices hybrides fait apparaître des structures contenant des trous ou des pores, disposés de façon régulières, et constitue un ‘réseau ouvert’.

Le premier intérêt de ce type de matériaux provient donc du bénéfice que peut apporter cette porosité dans le domaine de la catalyse, l’absorption, la séparation, le stockage des gaz [69-72]. En plus de cet intérêt toujours présent bien sûr, les propriétés rencontrées dans les matériaux denses comme les propriétés magnétiques ou la conductivité pour n’en citer que deux sont également présentes dans ces MOFs. A ce sujet deux articles de revue relativement récents font le point sur les MOFs et leurs propriétés physiques [73, 74]. Nous voudrions citer MasPOCH et al. [73] qui montrent bien l’intérêt croissant pour ce type de matériaux concernant notamment les propriétés magnétiques et justifient un peu plus notre intérêt pour cette recherche.

‘A notre avis, la diversité des structures et des comportements magnétiques montrés par les solides hybrides, en dépit de leur récente période de développement, symbolise l’avancée continue que ces matériaux suscitent...[73]’(Traduit de l’anglais).

Parmi ces composés, ceux à base de carboxylates sont actuellement intensément étudiés. Une revue dédiée aux structures, aux propriétés et aux stratégies de synthèse [75], une autre dédiée aux propriétés magnétiques d’hydroxycarboxylates métalliques [76] et une autre focalisée sur des carboxylates de nickel et de cobalt [77] sont disponibles.

Les composés hybrides basés sur les dicarboxylates sont particulièrement attrayants pour plusieurs raisons: Ils peuvent être synthétisés facilement en conditions moyennes de température et de pression. Ils sont thermiquement stables jusqu’à 400°C. Les dicarboxylates

ont un effet structurant, ce qui permet d'établir des structures cristallographiques plus précises qu'avec les monocarboxylates correspondants. La molécule de dicarboxylate permet le greffage covalent entre le réseau organique et minéral. Par rapport au monocarboxylate, les dicarboxylates favorisent le passage de l'interaction magnétique. De ce fait, ces composés sont de bons candidats pour réaliser des matériaux multifonctionnels en permettant d'envisager une synergie entre les propriétés des deux réseaux. Il a d'ailleurs été montré par Rabu et al. que dans le composé à feuillets organique-inorganique OPV-Ni(II) (Oligophénylènevinylène tétracarboxylate) les propriétés magnétiques des feuillets d'hydroxyde de nickel influencent les propriétés optiques de la molécule luminescente d'OPV [78].

Un certain nombre de structures cristallographiques de tels composés est connu avec une bonne précision. Une description polyédrique de la partie minérale est généralement adoptée pour visualiser la condensation des hydroxydes métalliques. Le métal est coordonné par les atomes d'oxygène des groupes OH, des anions dicarboxylates et parfois par ceux des molécules d'eau. Les polyèdres (octaèdres ou tétraèdres) associés par des arêtes ou des sommets forment des sous unités : ce sont plus généralement des chaînes 1D [79-84] ou des plans 2D [7, 85-93]. Il existe aussi des exemples de structures où la connexion des octaèdres conduit à un réseau minéral 3D [94]. Ce dernier cas semble toutefois moins fréquent.

Le comportement magnétique de ces composés métal-hydroxyde-dicarboxylates est relativement complexe et diversifié. On trouve des composés ferrimagnétiques avec des chaînes [79, 80, 82] ou des plans d'octaèdres [88, 92, 93, 95], des composés ferromagnétiques avec des plans [83, 87], des composés antiferromagnétiques avec des chaînes 1D [83, 84] et antiferromagnétiques cantés avec des plans 2D [7]. Dans le cas du composé 3D signalé plus haut, il reste paramagnétique à basse température [94].

Ce travail veut être une contribution à l'élaboration de nouveaux composés dans le système M(II)-OH-dicarboxylates. Le but est d'établir la relation entre la structure et les propriétés magnétiques de ces composés. Ils sont synthétisés en milieu plutôt basique pour favoriser la présence des hydroxydes. M est un métal de transition divalent de la première série. Ce travail est également la suite logique de la thèse de Anne CARTON intitulée '*Cristallochimie de composés hybrides de type hydroxy-dicarboxylate de métaux de la 1^{ère} série de transition et magnétisme*'.

Chapitre 1 Etude de l'aqua-hydroxy téréphtalate de nickel en fonction de la température

Dans ce chapitre nous étudions les transformations cristallographiques et l'évolution des propriétés magnétiques de l'aqua-hydroxy téréphtalate de nickel $\text{Ni}_3(\text{OH})_2(\text{tp})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ ($\text{tp} = \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$) [5, 96] en fonction de la déshydratation. De manière générale, les molécules d'eau évacuées sont soit des molécules de coordination soit des molécules de solvation. Nous verrons que cette déshydratation contrôlée a permis de modifier les structures tout en préservant un ordre à longue distance. Cette possibilité de modifier la structure de ces matériaux, les 'MOFs', et d'analyser les effets sur les propriétés physiques (ici les propriétés magnétiques) rend ces matériaux très intéressants. Ce type d'étude est relativement naturel dans les MOFs où les réseaux ouverts contiennent des molécules de solvant emprisonnées dans les pores. Un chauffage modéré permet avant tout l'évacuation de ces molécules (H_2O mais aussi d'autres molécules comme l'éthanol etc...) sans trop altérer la structure. Des effets intéressants ont été observés par l'équipe de G. Férey dans ces MOFs, qui parle de 'structures qui respirent' lors des processus d'insertion et de désinsertion réversible de molécules de solvant avec la température [97]. Des études sur des propriétés magnétiques associées à ces variations structurales sont moins nombreuses. La variation des propriétés magnétiques du composé 1,4-cyclohexanedicarboxylate de Ni(II) a été étudié [98]. Celui-ci passe de ferrimagnétique à ferromagnétique quand il est déshydraté. Dans le cas où les molécules d'eau évacuées sont de coordination, les changements structuraux devraient être plus importants et dans le pire des cas conduire à des composés mal organisés, voire amorphes. L'effet d'une augmentation de la température sur la condensation de la composante minérale dans ces matériaux hybrides a déjà été signalé dans un article de revue [77].

1-1 Synthèse

L'aqua hydroxy téréphtalate de nickel [96] de formule générale $\text{Ni}_3(\text{OH})_2(\text{tp})_2.4\text{H}_2\text{O}$ appelé phase **A** a été synthétisé en condition hydrothermale à partir d'une solution aqueuse de nitrate de nickel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2.6\text{H}_2\text{O}$ (1,679, 5,7 mmol) et de téréphtalate de sodium, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4\text{Na}_2$ (1,821g, 8,7 mmol) avec un rapport molaire 2:3. Le pH de la solution a été ramené à 8 par ajout de soude. Le mélange total (15mL) a été transféré dans un bécher en téflon puis introduit dans une bombe hermétique. La bombe a été placée dans une étuve à 150°C pendant 3 jours. Le produit obtenu a été lavé avec un mélange eau\éthanol puis séché à l'air libre.

Les phases **B** et **C** ont été obtenues en chauffant la phase **A** à 160 et 210°C respectivement, pendant 48 heures dans une étuve. L'analyse thermogravimétrique justifiant ces températures est donnée dans ce qui suit.

1-2 Analyse thermogravimétrique

Trois thermogrammes (Figure 82) ont été enregistrés sur des échantillons des phases **A**, **B** et **C** entre 20 et 600 °C sous air avec une vitesse de chauffe de 1°/minute.

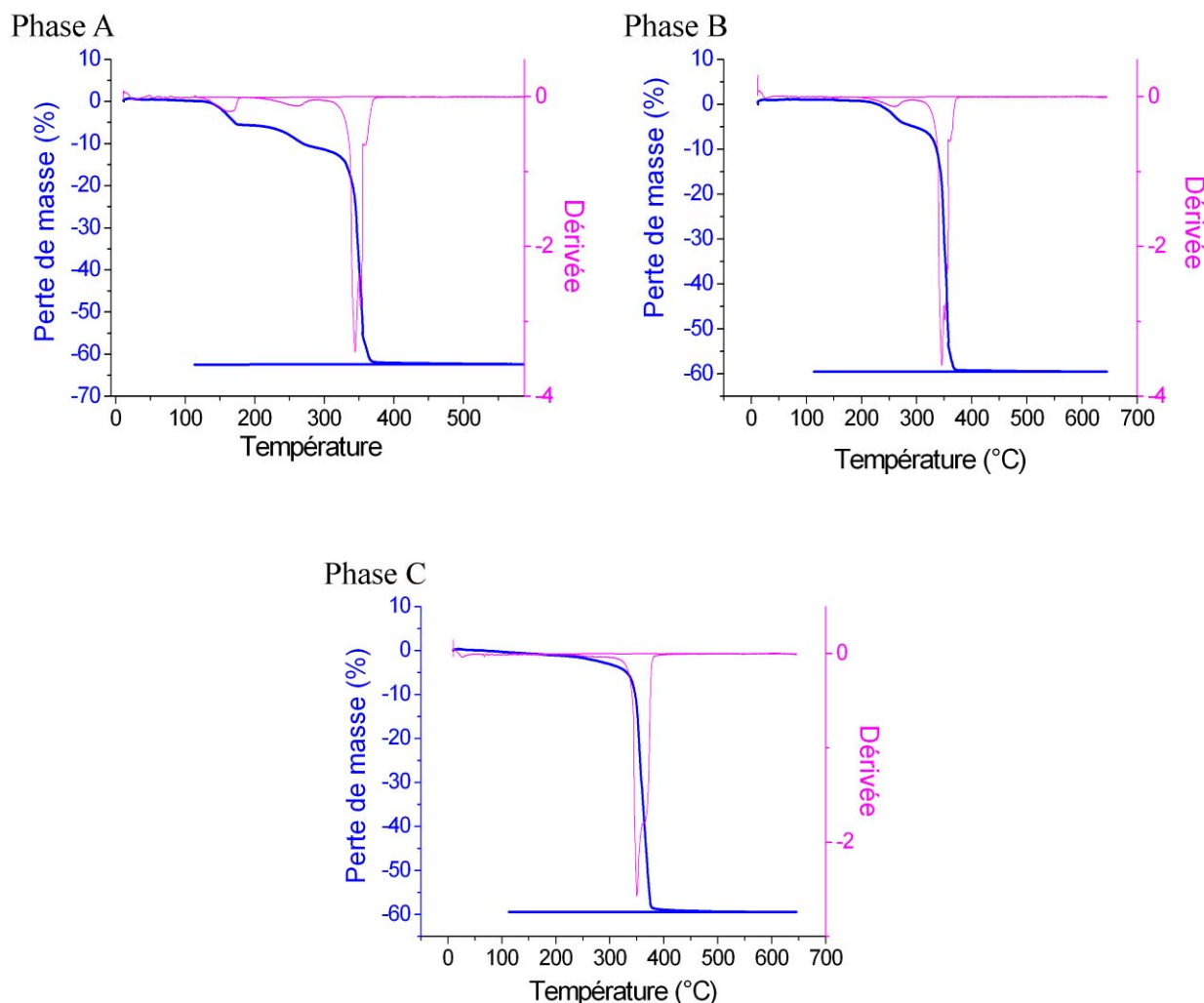


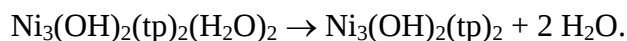
Figure 90: Courbes ATG des trois phases A, B et C du téréphtalate de nickel

Phase A : Les pertes de masse mesurées entre la température ambiante et 600°C s'effectuent en trois étapes. Une première perte de masse de 5,6% est observée vers 121°C. Cette perte correspond au départ de deux molécules d'eau par unité formulaire (u.f.). Une deuxième perte de masse également de 5,6 % est observée vers 182°C. Elle correspond au départ des deux autres molécules d'eau/u.f. La troisième perte de masse qui est de 51% s'effectue entre 300°C et 600°C. Elle correspond à la combustion de la partie organique du composé et à la

condensation des groupements hydroxydes. Partant de $\text{Ni}_3(\text{OH})_2(\text{tp})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ (phase A) à température ambiante, le produit obtenu à 600°C est l'oxyde de nickel NiO (PDF = 44-1159).

Afin de caractériser au mieux les phases intermédiaires B et C, celles-ci ont été préparées à partir de la phase A. La phase B a été obtenue en portant A à l'étuve à 160°C pendant 48 heures. La phase C a été obtenue en portant A à l'étuve à 210°C pendant 48 heures également.

Phase B : une seule perte de masse vers 200°C correspondant au départ des molécules d'eau est observée. Cette perte de 5,86% correspond au départ de deux molécules d'eau /u.f. selon la réaction :



La deuxième perte de masse de 54,16 % correspond à l'étape de déshydroxylation et la combustion du téréphthalate. Le produit final est toujours l'oxyde de nickel NiO.

Phase C : la perte de masse dans cette phase s'effectue en une seule étape en accord avec ce qui est attendu. Cette perte est de 58,22%, elle correspond à la transformation $\text{Ni}_3(\text{OH})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2 \rightarrow 3 \text{NiO}$. Notons que la composition donnée ici pour la phase C est une composition moyenne. En réalité, comme nous le verrons plus loin, l'échantillon contient deux phases ($\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{tp}$ et Nitp) mise en évidence par DRX, IR et microscopie électronique à transmission.

Le Tableau 35 récapitule les pertes de masse expérimentales et calculées de l'ATG pour les phases A, B et C de l'hydroxytéréphthalate de nickel.

*Tableau 35 : résultats expérimentaux et théoriques de l'analyse thermique. * Il s'agit d'une composition moyenne donnée pour la phase C*

Phase	% H ₂ O		% (OH)(tp)		% NiO	
	Calc	exp	calc	Exp	calc	exp
Ni₃(OH)₂(tp)₂.4H₂O (phase A)	11,8	11,9	51,44	51,02	36,70	37,68
Ni₃(OH)₂(tp)₂.2H₂O (phase B)	6,27	5,86	54,69	54,15	39,03	39,9
Ni₃(OH)₂(tp)₂* (phase C)	0	0	58,35	58,22	41,64	41,78

1-3 Spectroscopie IR

Les spectres IR des phases B et C sont reportés sur la Figure 91 et la Figure 92 respectivement. Le spectre de la phase A n'est pas montré ici mais peut être trouvé dans [5, 96].

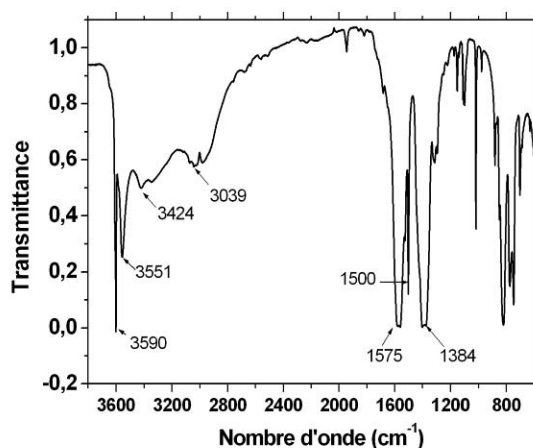


Figure 91 : Spectre IR de la phase B

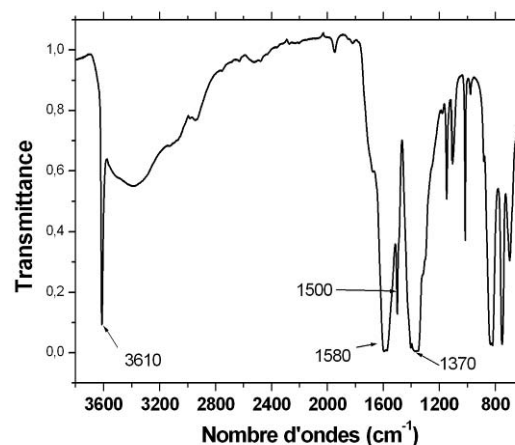


Figure 92: Spectre IR de la phase C

La comparaison des spectres IR de la phase B et C permet de vérifier que les bandes à 3424 et 3039 cm^{-1} correspondant aux élongations des molécules d'eau sont présentes pour la phase B mais ont disparu pour la phase C, comme cela était attendu. Les bandes situées vers 3600 cm^{-1} visibles sur les deux spectres correspondent aux élongations des hydroxyles liés au nickel. Une autre différence entre les deux spectres concerne les bandes de vibration symétrique $\nu_s(\text{COO})$ à 1384 (phase B) et 1370 cm^{-1} (phase C) et la vibration antisymétrique $\nu_{as}(\text{COO})$ à 1575 (phase B) et 1580 cm^{-1} (phase C). Ces bandes sont beaucoup plus élargies pour la phase C que pour la phase B. Cela pourrait marquer la présence d'une phase amorphe dans l'échantillon de la phase C. Nous verrons plus loin que cette phase est probablement le composé Nitp. La bande à 1500 cm^{-1} visible sur les deux spectres correspond à la vibration du cycle benzénique.

1-4 DRX résolue en température

1-4-1 Collecte des données

L'évolution des diagrammes DRX a été mesurée en fonction de la température sur le diffractomètre X'Pert Pro du laboratoire. L'échantillon est placé dans la chambre 'HTK 450' de Anton Parr. La mesure a été effectuée en réflexion, de l'ambiante à 220°C. Un diagramme

est enregistré tous les 20°C environ. Les diffractogrammes résolus en température sont reportés sur la Figure 93.

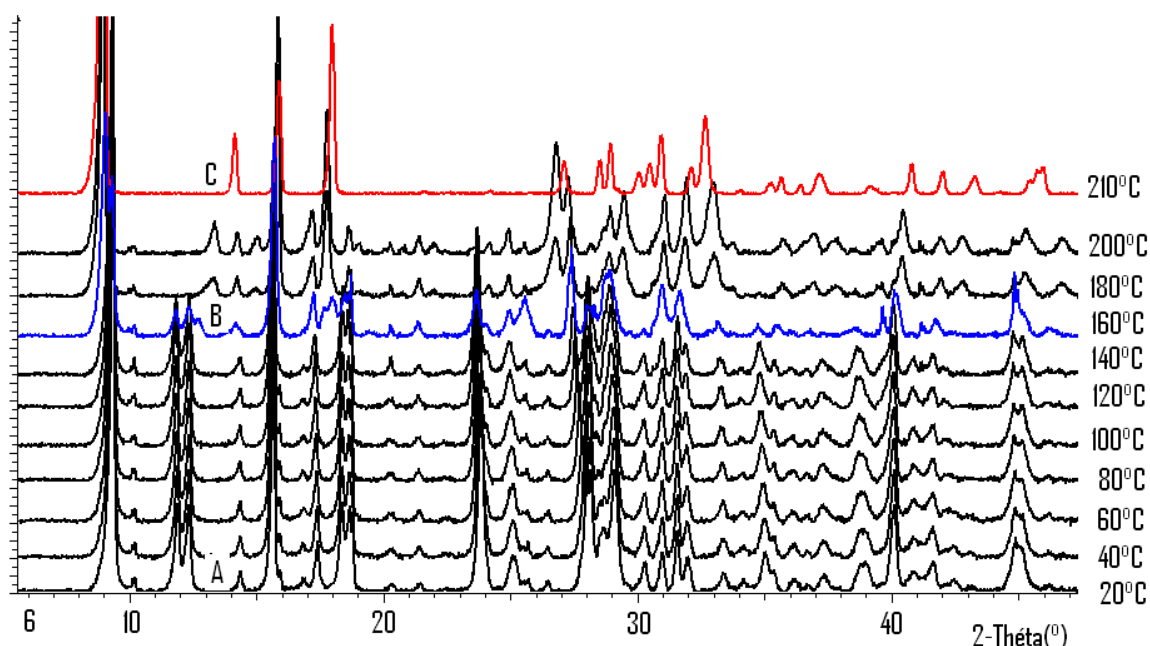


Figure 93: Diagrammes de $\text{Ni}_3(\text{OH})_2(\text{tp})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ résolus en température ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

Plusieurs remarques peuvent d'emblée être faites : l'évolution des diagrammes DRX montre que des modifications structurales importantes de 20 à 210°C. Le composé reste cristallisé à 210°C. La première réflexion de Bragg se déplace vers les bas angles quand la température augmente, ce qui correspond à une augmentation de la distance interéticulaire. De 20 à 140°C, les diagrammes évoluent peu, alors qu'à 160°C, une transition structurale se produit qui correspond à l'apparition de la phase B. A 210°C, une nouvelle phase apparaît, qui correspond à la phase C. D'après les analyses thermiques faites précédemment, ces différents changements dans les diagrammes DRX proviennent de la perte de molécules d'eau. Compte tenu du fait que les phases B et C qui apparaissent à 160 et 210°C respectivement semblent relativement bien cristallisées, une étude structurale a été entreprise.

1-4-2 Mise en évidence des changements structuraux dus à la déshydratation

1-4-3 Rappel : phase A

La phase A, $\text{Ni}_3(\text{OH})_2(\text{tp})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ a été découverte lors du travail de thèse de Anne Carton [5]. La structure avait été résolue par diffraction des rayons X sur poudre à partir de données synchrotron. Nous rappelons ici les principaux résultats concernant cette structure.

$\text{Ni}_3(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2$ cristallise dans le système triclinique P -1 avec comme paramètres de maille $a = 10,2077(6) \text{ \AA}$, $b = 8,0135(5) \text{ \AA}$, $c = 6,3337(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 97,70^\circ$, $\beta = 97,21^\circ$, $\gamma = 108,77^\circ$, $V = 478,21 \text{ \AA}^3$. L'unité asymétrique se compose de deux sites pour le métal, Ni(1) et Ni(2), une molécule de téréphtalate et deux sites $\text{H}_2\text{O}(1)$ et $\text{H}_2\text{O}(2)$ où se trouvent les atomes d'oxygène des molécules d'eau. Les quatre molécules d'eau de l'unité formulaire sont des molécules de coordination. La présence de molécules d'eau de solvation dans ce composé, contrairement au composé au fumarate [79] n'a jamais été clairement établie.

Une projection de la structure suivant l'axe c est présentée sur la Figure 94. La structure est formée de plans infinis parallèles au plan (010). Ces plans sont construits à partir de chaînes 1D d'octaèdres de « NiO6 » parallèles à l'axe c , et reliées entre elles par les téréphtalates via les liaisons iono-covalentes Ni-O suivant l'axe a . Les plans sont reliés entre eux par des liaisons hydrogènes des molécules d'eau.

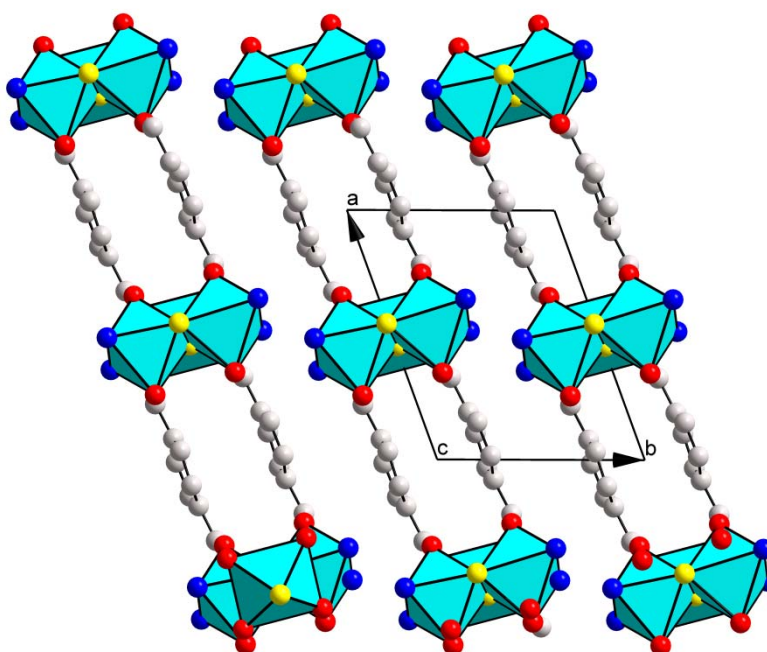


Figure 94 : projection suivant l'axe c de la phase A

Ni(1) est situé au centre d'un octaèdre formé par deux atomes d'oxygène qui proviennent des groupements carboxylates, de deux atomes d'oxygène des groupements hydroxydes et de deux atomes d'oxygène appartenant à deux molécules d'eau $\text{H}_2\text{O}(1)$ et $\text{H}_2\text{O}(2)$. Le site Ni(2) est situé sur un centre de symétrie. Il est au centre d'un octaèdre assez régulier formé par quatre atomes d'oxygène de quatre carboxylates et de deux atomes d'oxygène de

groupements OH. La Figure 95 montre l'environnement local des atomes de nickel et la connexion des octaèdres conduisant à la chaîne polymérique et inorganique se développant suivant l'axe *c*.

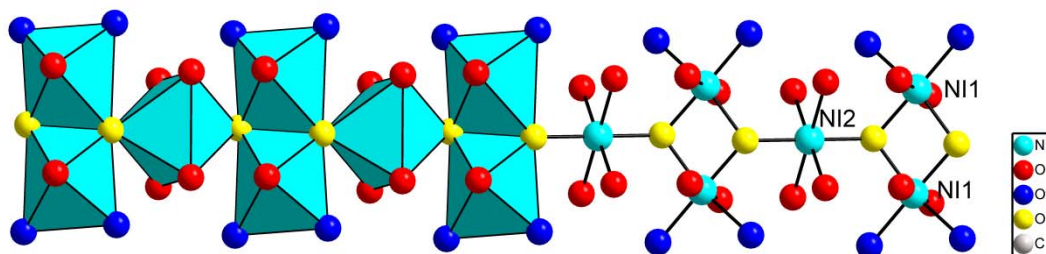


Figure 95 : coordination des atomes de nickel et arrangement des octaèdres suivant l'axe *c*

1-4-4 Phase B : partiellement déshydraté (intermédiaire)

La deuxième phase appelée **B** a été obtenue par déshydratation pendant 4 jours dans l'étuve à 160°C. Le diagramme de poudre a été enregistré à l'aide du diffractomètre X'Pert Pro ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) dans un montage en réflexion pendant une heure.

1-4-4-1 Indexation et affinement Le Bail

L'indexation des pics a été effectuée avec le logiciel X-Cell. La solution a été trouvée dans le système triclinique P-1 comme dans le cas de la phase **A**. Un affinement de Le Bail a été effectué. Pour modéliser le plus correctement possible les profils, la fonction instrumentale a été mesurée à partir d'un échantillon standard de LaB6. La fonction 7 de fullprof (voir avant) a été utilisée. Les résultats de l'affinement sont présentés sur la Figure 96.

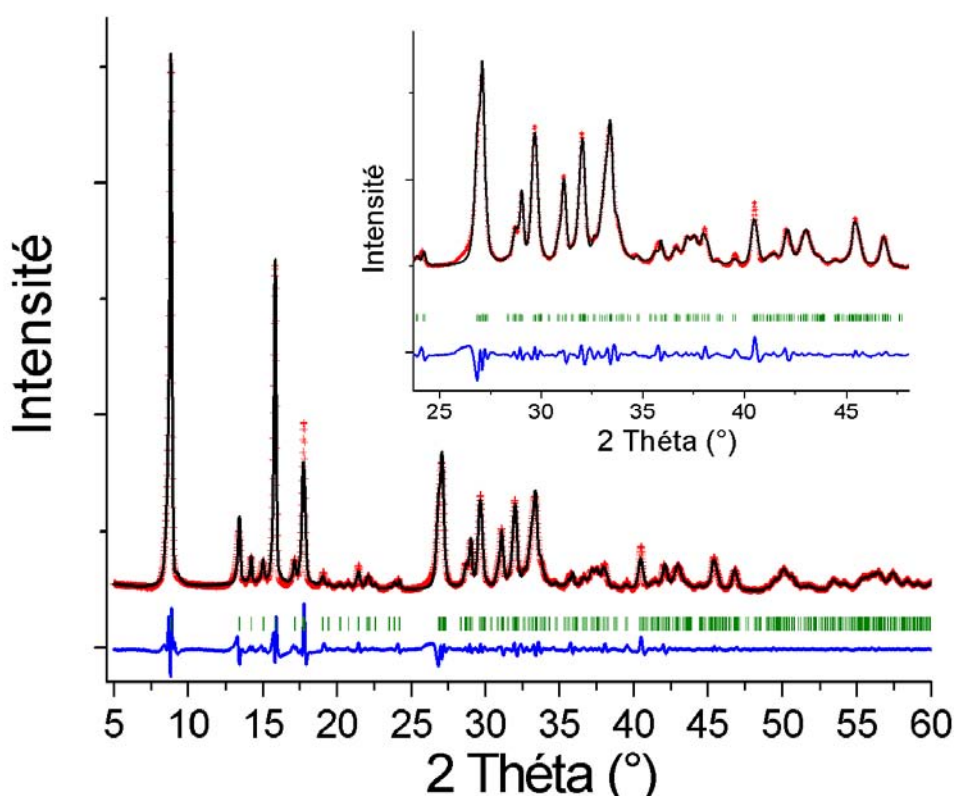


Figure 96 : « Profil-matching » : Diffractogrammes observé et calculé pour la phase B et la différence entre les deux diagrammes

L'affinement de Le Bail conduit à des résultats très satisfaisants avec $R_p = 0,019$, $R_{wp} = 0,031$. Les paramètres de maille obtenus sont : $a = 10,1181 (4) \text{ \AA}$, $b = 6,6494 (2) \text{ \AA}$, $c = 6,2609 (2) \text{ \AA}$, $\alpha = 85,542 (2)^\circ$, $\beta = 97,563 (2)^\circ$ et $\gamma = 98,604 (3)^\circ$.

1-4-4-2 Résolution structurale et affinement Rietveld

La structure a été résolue en utilisant le logiciel FOX dans le groupe d'espace P-1. Une seule molécule de tp a été utilisée (rigide body) et deux octaèdres 'NiO6'. L'occupation dynamique des sites est assumée pendant la recherche d'une solution. Le modèle obtenu converge vers R_B de 0,285. Il comprend 2 sites pour Ni, un site pour OH, un site pour H₂O et une molécule de téréphthalate. Le modèle est compatible avec la composition $\text{Ni}_3(\text{OH})_2(\text{tp})_2(\text{H}_2\text{O})_2$.

L'affinement Rietveld a été effectué en utilisant le logiciel Fullprof_Suite. Les atomes d'hydrogène ne sont pas inclus dans le modèle. Les paramètres de l'affinement sont répertoriés dans le Tableau 36. Le nombre de paramètres dépendant de l'intensité est de 46, cela comprend 45 coordonnées atomiques et le facteur de température général. Des contraintes géométriques douces habituelles ont été appliquées : C-C = $1,40(1) \text{ \AA}$, C-O = $1,28(1) \text{ \AA}$, C-C-C = $120(2)^\circ$, Ni-O = $2,00 (2) \text{ \AA}$. Donnent lieu à 14 contraintes pour la molécule tp et 12 contraintes de distances pour les octaèdres 'NiO6'.

Tableau 36 : paramètres de l'affinement du $Ni_3(OH)_2(tp)_2(H_2O)_2$ (phase B)

Composé	Phase B
Formule	$Ni_3(OH)_2(H_2O)_2(C_8H_4O_4)_2$
Masse molaire (g)	574,07
Système	Triclinique
Groupe d'espace	P-1
a (Å)	10,1366(9)
b (Å)	6,6587(4)
c (Å)	6,2721(5)
α (°)	85,67 (1)
β (°)	97,32(1)
γ (°)	98,47 (1)
Volume (Å ³)	414,52(5)
Z	1
Couleur	Vert
Dx (g.cm ⁻³)	2,24
Longueur d'onde (Å)	1,5418
Domaine angulaire (°)	5-60
N de points observés	3292
N de réflexion	240
Affinement Le Bail	
Rp	0,019
Rwp	0,033
χ^2	13,5
Affinement Rietveld	
Rp	0,047
Rwp	0,068
χ^2	
R _{Bragg}	0,159
R _F	0,099
Regions exclues	Aucune
N contraintes douces	24 distances ; 2 angles
N paramètres de profile	14
N paramètres dépendant de l'intensité	46

La Figure 97 présente l'affinement Rietveld de la phase **B**. Les valeurs des facteurs de confiance ($R_{\text{Bragg}} = 0,156$ et $R_F = 0,099$) sont assez satisfaisants. Il est certain que le modèle pourrait être amélioré. Cependant, cette étude est réalisée avec un diffractomètre de laboratoire. Une étude *in situ* en utilisant le rayonnement synchrotron serait nécessaire pour gagner en précision et valider notre modèle. Il se peut également que l'échantillon ait perdu en cristallinité au cours du traitement thermique.

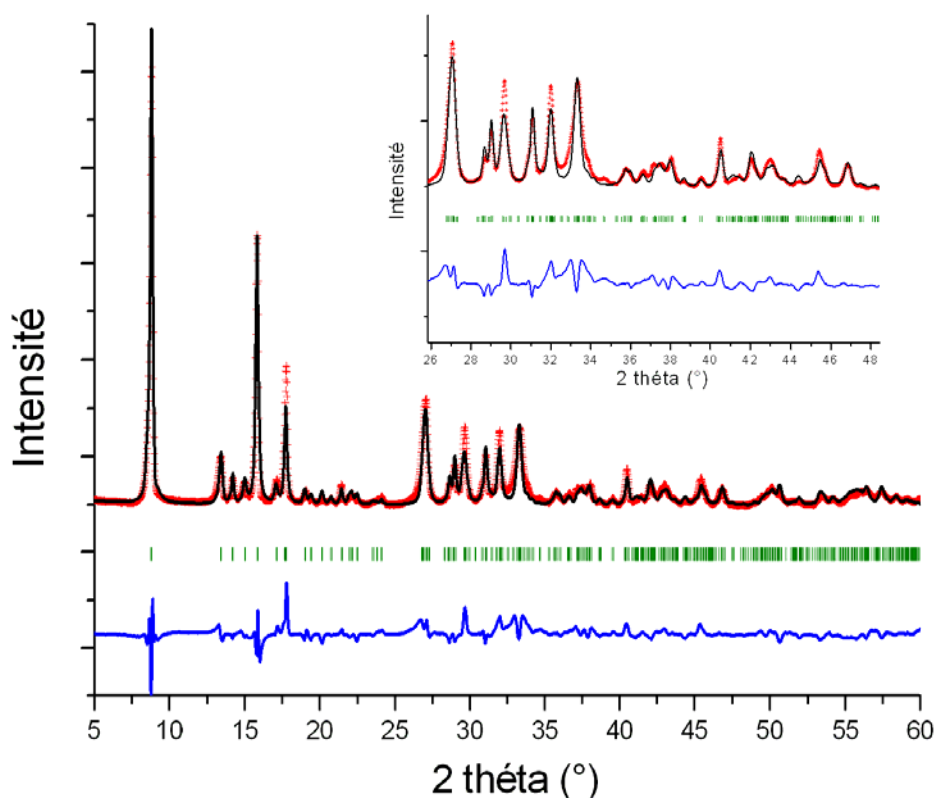


Figure 97 : « Affinement Rietveld » : diffractogrammes observé et calculé du $\text{Ni}_3(\text{OH})_2(\text{tp})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (phase B) et la différence entre les deux diffractogramme ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$)

1-4-4-3 Description structurale et discussion

L'unité asymétrique de la phase B de composition $\text{Ni}_3(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2$, contient deux sites pour le nickel, Ni(1) situé sur un centre de symétrie et Ni(2) en position générale. Elle contient également une molécule de téréphtalate (8 sites pour C et 4 sites pour O_{carb}), un site O_{W} pour les molécules d'eau et un site O_{H} pour les ions hydroxyles. Les positions atomiques (sans les atomes d'hydrogène) sont répertoriées dans le Tableau 37. Les labels atomiques pour la molécule tp sont indiqués sur la Figure 98.

Tableau 37 : coordonnées atomiques du $\text{Ni}_3(\text{OH})_2(\text{tp})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (phase B), $B = 3,16(13)$ $\text{\AA}^2$

Atome	X	Y	z
Ni2	0,5	0	0
Ni1	0,5012(5)	0,2473(8)	0,4915(8)
O _H	0,4688(16)	-0,0156(11)	-0,3251(8)
O _w	0,469(3)	0,4748(12)	0,690(3)
O11	-0,367(2)	0,263(2)	-0,038(3)
O12	-0,302(1)	0,262(4)	-0,360(1)
O8	-0,355(2)	0,185(3)	0,013(3)
O9	0,309(1)	0,216(5)	0,344(1)
C1	0,101(2)	0,219(8)	-0,134(1)
C2	0,118(1)	0,219(8)	0,091 (1)
C3	0,041(1)	0,237(7)	0,257(1)
C4	-0,076(2)	0,291(7)	0,139(1)
C5	-0,119(1)	0,280(7)	-0,081(1)
C6	-0,029(1)	0,244(7)	-0,222(2)
C7	0,271(1)	0,215(6)	0,141(1)
C10	-0,2715(5)	0,277(7)	-0,157(9)

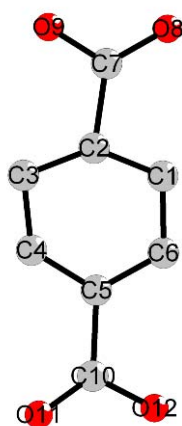


Figure 98: Labels utilisés pour la molécule de téréphthalate dans la phase B.

Les Figure 99 et Figure 100 présentent la projection de cette structure suivant l'axe **b** et **c** respectivement. De manière identique à la phase A, les atomes de nickel sont en coordination octaédrique. Ni1 est situé au centre d'un octaèdre formé par six atomes d'oxygène, deux proviennent de deux groupements carboxylates de l'anion téréphthalate, deux proviennent des groupements OH et les deux derniers de deux molécules d'eau. Ni2 est au centre d'un octaèdre constitué par quatre atomes d'oxygène des carboxylates et deux atomes d'oxygène des groupements OH.

La phase **B** adopte un arrangement **2D** avec des feuillets constitués d'octaèdres 'Ni1O₆' 'Ni2O₆' dans le plan **bc** reliés entre eux par les molécules de téréphtalates suivant l'axe **a**. la représentation du feuillet est montré sur la Figure 107 (voir Figure 107 B).

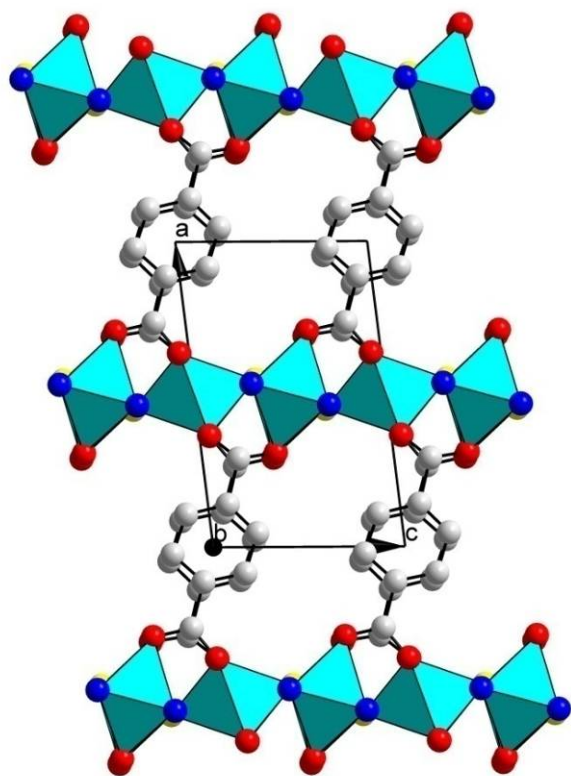


Figure 99 : projection suivant l'axe *b* de la phase *B*

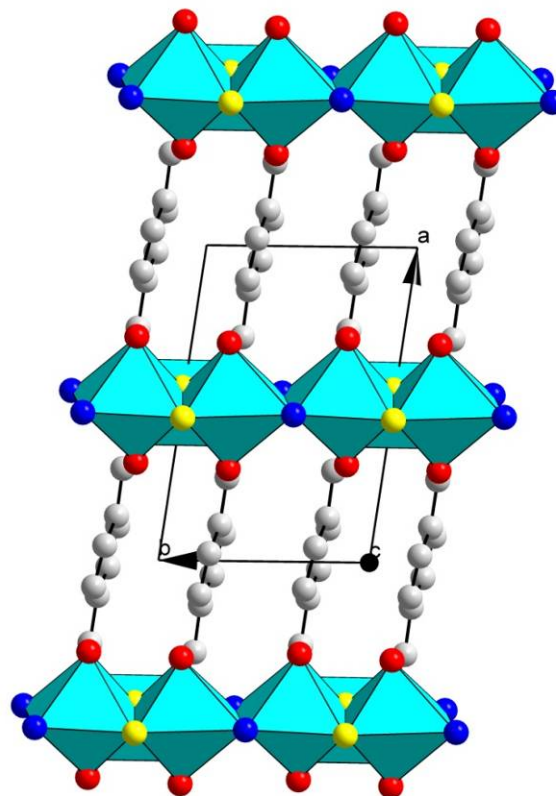


Figure 100 : projection suivant l'axe *c* de la phase *B*

Les octaèdres 'Ni(1)O₆' sont connectés entre eux par des arêtes et forment des chaînes infinies qui se développent le long de l'axe **b**. Ces chaînes sont reliées entre elles par l'intermédiaire des octaèdres Ni(2)O₆, ce qui conduit finalement à la formation de motif 2D poreux comme le montre la Figure 107 B. La connexion des chaînes polymériques [Ni(1)O₆]_n et des octaèdres Ni(2)O₆ se fait par la mise en commun des sommets (μ₃-OH) des octaèdres Ni(2)O₆ en position trans. Une autre manière de décrire la structure, puisque celle-ci provient de la déshydratation de la phase A est la suivante :

Les chaînes polymériques [Ni(1)O₆]₂Ni(2)O₆]_n de la phase A coalescent après la perte de deux molécules d'eau en position équatoriale pour former des plans infinis et poreux (voir la Figure 107 B).

Les distances interatomiques et les angles sont répertoriés dans le Tableau 38. Les distances Ni-O_{carb} et Ni-O_H sont comprises entre 2,06 et 2,09 Å (O_{carb} = O des fonctions carboxylates).

Les distances Ni-Ow sont plus longues et proches de 2,11 Å, ce qui est en accord avec ce qui est généralement observé.

Tableau 38 : distances interatomiques (Å) et angles (°) dans le composé $Ni_3(OH)_2(tp)_2(H_2O)_2$ (phase B)

Atome	Atome	Distance	Atome	Atome	Atome	Angle
Ni2	O11	2 x 2,06 (2)	C1	C2	C3	138 (2)
	O8	2,060 (13)	C2	C1	C6	112(2)
	OH	2,046 (5)	C1	C2	C7	101(2)
			C1	C6	C5	118 (3)
Ni1	O9	2,04(1)				
	O12	2,09 (1)				
	OH	2,061(8)	C2	C3	C4	101 (3)
	OH	2,082 (11)	C3	C2	C7	120 (2)
	Ow	2,12 (2)	C3	C4	C5	128 (3)
	Ow	2,10 (1)	C4	C5	C6	120(2)
			C2	C7	O8	129 (2)
C1	C2	1,399 (9)	C2	C7	O9	111 (2)
C1	C6	1,40 (3)	O9	C7	O8	120(2)
C2	C3	1,40 (2)	C5	C10	O11	127(2)
C2	C7	1,55 (2)	C5	C10	O12	113(1)
C3	C4	1,40 (3)	O11	C10	O12	119(2)
C4	C5	1,40 (1)				
C5	C6	1,40 (3)				
C7	O8	1,29 (3)				
C7	O9	1,28 (1)				
C10	C5	1,56(1)				
C10	O11	1,29(2)				
C10	O12	1,28 (1)				

1-4-5 Phase C : anhydre

Rappelons que la phase C a été obtenue par déshydratation à partir d'un échantillon de la phase A placé pendant 3 jours dans une étuve à 210°C. Un diagramme de diffraction a été enregistré à l'aide du diffractomètre X'Pert Pro (échantillon en capillaire, géométrie Debye-Sherrer, $\lambda = 1,54056$ Å, 12 heures d'acquisition).

1-4-5-1 Indexation et affinement Le Bail

L'indexation des pics a été effectuée avec X-Cell. La solution a été trouvée une fois encore dans le système triclinique P-1. L'affinement de Le Bail est présenté sur la Figure 101. Les paramètres de maille correspondant sont les suivants : $a = 10,0272$ (6) Å, $b = 6,2513$ (4) Å, $c = 3,3139$ (2) Å, $\alpha = 89,900$ (4) °, $\beta = 99,730$ (4) ° et $\gamma = 96,406$ (4).

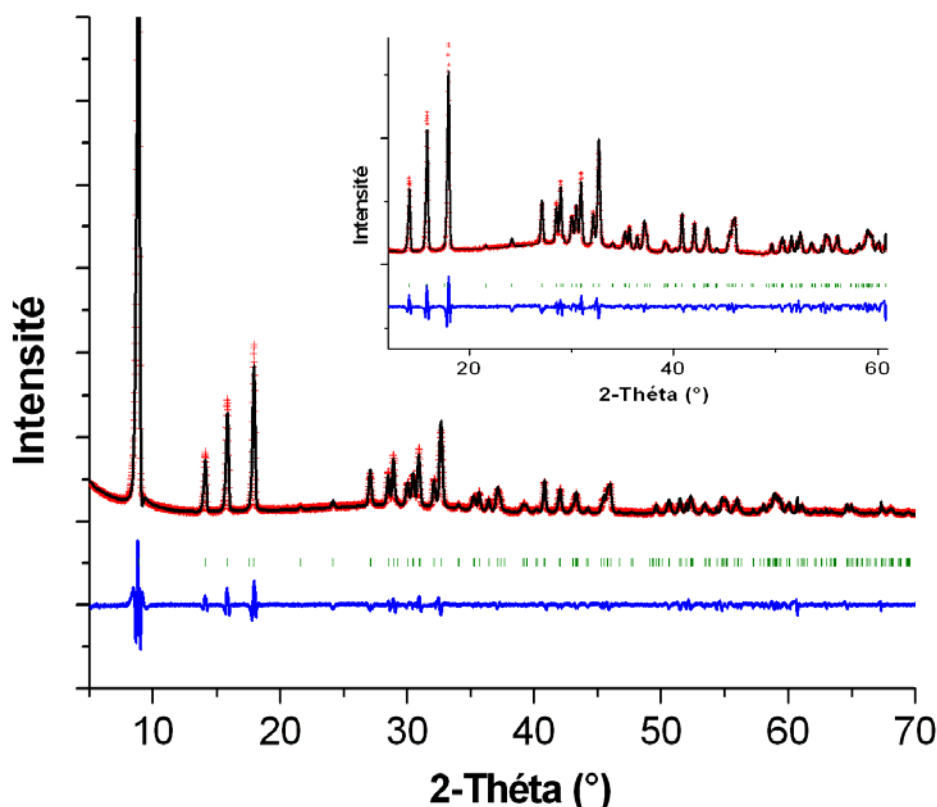


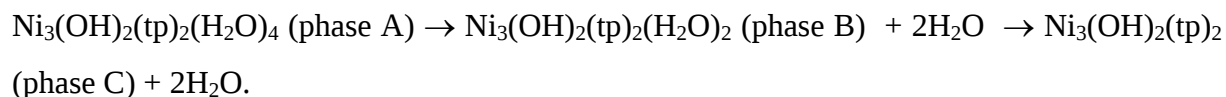
Figure 101 : « Profil-matching » : Diffractogrammes observé et calculé pour la phase C et la différence entre les deux diagrammes

Il est intéressant de noter que ces paramètres sont proches de ceux de l'hydroxytéréphtalate de cuivre ($\text{Cu}_2\text{OH}_2\text{tp}$), triclinique également ($a = 10,1423(4) \text{ \AA}$, $b = 6,3388(2) \text{ \AA}$, $c = 3,4841(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 99,170(2)^\circ$, $\beta = 96,567(2)^\circ$, $\gamma = 98,760(2)^\circ$ [87]).

1-4-5-2 Résolution structurale et affinement Rietveld

La structure a été résolue par les méthodes *ab initio* dans l'espace direct en utilisant le logiciel FOX. Pour construire le modèle, deux octaèdres de nickel « NiO6 » et une molécule de téréphtalate en rigid body ont été utilisés. Ce premier modèle correspond d'assez près à la structure de $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{tp}$. La maille de volume $203,78(3) \text{ \AA}^3$ contient donc deux sites pour Ni, situés tout deux sur des centres de symétrie : Ni1 en (1a) 0, 0, 0 et Ni2 en (1b) $\frac{1}{2}$, 0, 0. Comme la structure est centrosymétrique, la maille contient 4 sites pour les atomes de carbone et 2 sites pour les atomes d'oxygène de la molécule $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$. Les atomes d'hydrogène ne sont pas placés.

L'affinement Rietveld (Logiciel Fullprof_Suite) permet en particulier de préciser la stoechiométrie de la phase C. Rappelons que la phase C provient des transformations suivantes:



L'unité formulaire devrait être $\text{Ni}_{1,5}(\text{OH})\text{tp}$ pour être en accord avec cette transformation et les mesures thermiques. Comme la structure semble isotype de $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{tp}$, elle devrait par exemple contenir 50% de lacunes sur un des sites métalliques et 50% de lacune sur le site de OH. Cela n'est pas vérifié par l'affinement. En réalité, la structure a une composition identique à celle des autres phases $\text{M}_2(\text{OH})_2\text{tp}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Mn}$). Les sites Ni(1) et Ni(2) sont totalement occupés. Le mécanisme de la transformation est discuté plus loin. Les paramètres de l'affinement sont répertoriés dans le Tableau 39.

Tableau 39 : paramètres de l'affinement du $\text{Ni}_{1,5}(\text{OH})(\text{tp})$ (phase C)

Composé	Phase C
Formule	$\text{Ni}_{2,0}(\text{OH})_2 (\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)$
Masse molaire (g)	315,46
Système	Triclinique
Groupe d'espace	P-1
a (Å)	10,0198(4)
b (Å)	6,2721(2)
c (Å)	3,3190(1)
α (°)	90,18(1)
β (°)	99,37(1)
γ (°)	96,34(1)
Volume (Å ³)	203,78(3)
Z	1
Dx (g.cm ⁻³)	2,52
Longueur d'onde (Å)	1,54056
Coefficient d'absorption ($\mu \times r$)	2,22
Domaine angulaire (°)	5-60
N de points observés	3884
N de réflexion	232
Affinement Le Bail	
Rp	0,068
Rwp	0,095
χ^2	10,8
Affinement Rietveld	
Rp	0,091
Rwp	0,126
χ^2	19,3
R _{Bragg}	0,105
R _F	0,135
N paramètres de profile	15
N paramètres d'intensité	22
N contraintes	18 distances, 9 angles

Les valeurs des facteurs de confiance ($R_{\text{Bragg}} = 0,105$ et $R_F = 0,135$) sont satisfaisants. La Figure 102 présente l'affinement Rietveld de la phase C. Les coordonnées atomiques sont répertoriées dans le Tableau 40.

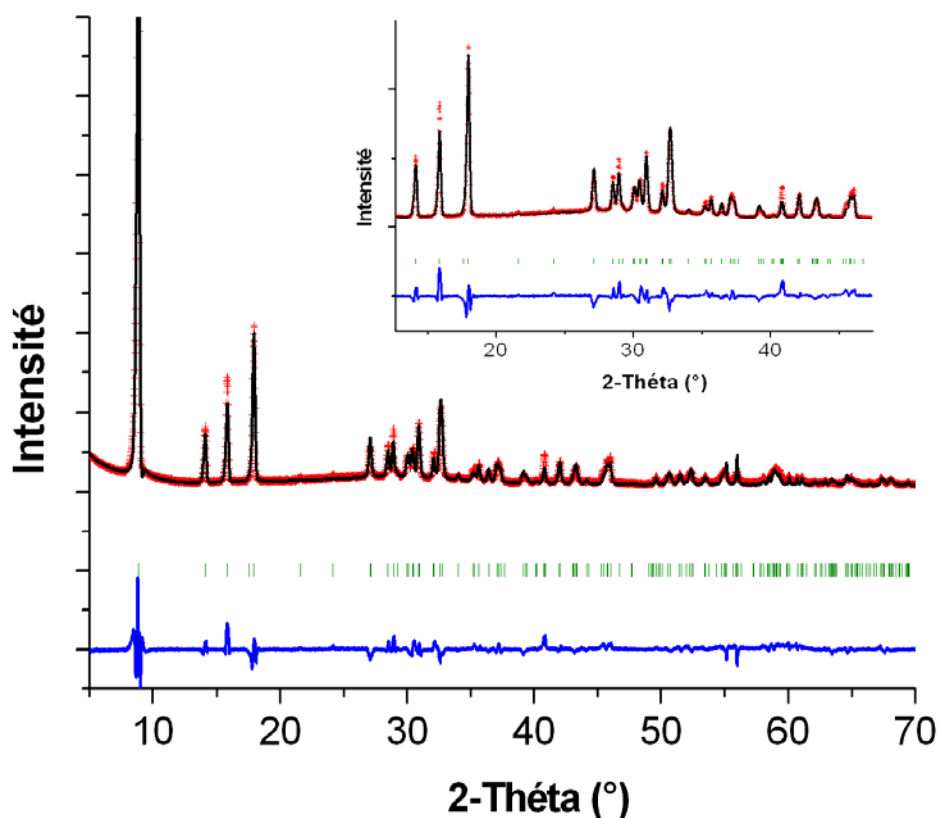
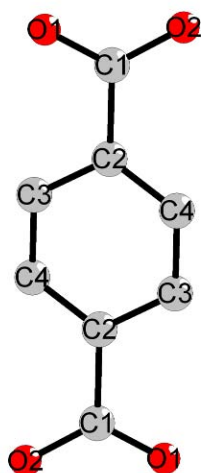


Figure 102 : « Affinement Rietveld » : diffractogrammes observé et calculé du $\text{Ni}_{2.o}(\text{OH})_2(\text{tp})$ (phase C) et la différence entre les deux diffractogrammes

Tableau 40 : Coordonnées atomiques de $\text{Ni}_2(\text{OH})_2(\text{tp})$ (phase C), $B = 4,48(9) \text{ \AA}^2$

Atome	X	Y	z
Ni1	0,0	0	0
Ni2	0,0	0,5	0,5
OH	0,047(1)	0,3327(8)	0,019(2)
O1	0,8056(8)	0,351(1)	0,493(5)
O2	0,8718(8)	0,025(1)	0,436(2)
C1	0,7811(9)	0,157(1)	0,354(7)
C2	0,6348(6)	0,0711(9)	0,155(5)
C3	0,5452(9)	0,215(1)	-0,008(5)
C4	0,416(1)	0,139(1)	-0,226(6)



*Figure 103: Labels
utilisées pour la molécule
du téréphtalate dans la
phase C*

1-4-5-3 Description structurale et discussion

L'affinement de la phase C aboutit à une formule générale $\text{Ni}_{2,0}(\text{OH})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)$. Les principales distances interatomiques et angles sont reportés dans le Tableau 41. La structure est isotype de celle de $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{tp}$. La Figure 106 présente une projection de la structure montrant le greffage bidendate pontant des molécules de tp entre les plans d'hydroxyde de Nickel. Cette organisation est très semblable à celle présentée pour décrire la structure du composé similaire $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{tp})$ [87]. La formulation $\text{Ni}_2(\mu_3\text{-OH})_2(\eta^1, \eta^2, \eta^1, \eta^2\text{-tp})$ basée sur l'aptitude des groupes de tp et OH, et la coordination octaédrique des ions Ni^{2+} , permet une bonne description de la structure. De même que dans $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{tp})$, il existe deux sites cristallographiquement indépendants situés sur des centres de symétrie pour les atomes de nickel. Le premier est situé au centre d'un octaèdre formé par 4 O provenant d'hydroxydes et de deux O des groupements carboxylates, le deuxième, quant à lui, est encadré par deux groupements OH et 4 COO^- des anions tp. Les distances Ni-O autour de Ni(1) sont significativement plus longues qu'autour de Ni(2). Elles s'étalent de 2,039 à 2,060 Å dans Ni(2)O6 et de 2,087 à 2,106 Å dans Ni(1)O6.

Le centre de gravité des anions de tp est situé sur un centre de symétrie, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ de la maille triclinique. Les distances C-C et C-O, ainsi que les angles C-C-C et C-O-C, convergent vers les valeurs attendues.

Tableau 4 1 : distances interatomiques (Å) et angles (°) dans le composé $Ni_2(OH)_2(tp)$ (phase C)

Atome	Atome	Distance	Atome	Atome	Atome	Angle
Ni1	O2	2 x 2,106(6)	C3	C2	C4	119,2(1)
	O2	2 x 2,103(7)	C3	C2	C1	119,4(1)
	OH	2 x 2,087(5)	C2	C1	O1	119,3(1)
Ni2	OH	2 x 2,039(6)	C2	C1	O2	119,5(1)
	OH	2 x 2,053(7)	C4	C3	C2	120,1(1)
	O1	2 x 2,061(8)	O1	C1	O2	120,3(1)
C1	C2	1,544(1)				
C2	C3	1,391(2)				
C3	C4	1,404(2)				
C2	C4	1,394(2)				
C1	O1	1,287(2)				
C1	O2	1,295(2)				

Compte tenu de la composition de la phase C, celle-ci est obligatoirement obtenue à partir de la phase B suivant la réaction suivante



Les résultats de diffraction ont permis de déterminer sans ambiguïté la composition de la phase C. Ce résultat important implique l'existence d'une deuxième phase, Nitp, qui apparaît obligatoirement lors de la déshydratation de la phase B à 210°C (voir la réaction ci-dessus). Celle-ci apparemment n'a pas cristallisé. En effet, l'ensemble du diagramme de la phase C a été interprété avec une seule phase cristallographique (isotype de $Cu_2(OH)_2tp$). Il n'apparaît pas de pic de Bragg supplémentaires hormis ceux de la phase $Ni_2(OH)_2tp$. Par contre, l'existence de cette phase amorphe est visible dans le bruit de fond des diagrammes DRX. La Figure 105 montre l'allure de bruit de fond de la phase B et de la phase C dans les diagrammes de diffraction. Le bruit de fond dans le diffractogramme de la phase C est complexe et marque la présence d'une phase mal cristallisée.

Pour mettre encore une fois en évidence la phase amorphe Nitp, des observations en microscopie électronique en transmission ont été réalisées. La Figure 104 montre une photo caractéristique de la phase C. On peut apercevoir parmi les plaquettes cristallines, des formes de feuilles paraissant souples, que nous attribuerons à la phase amorphe Nitp.

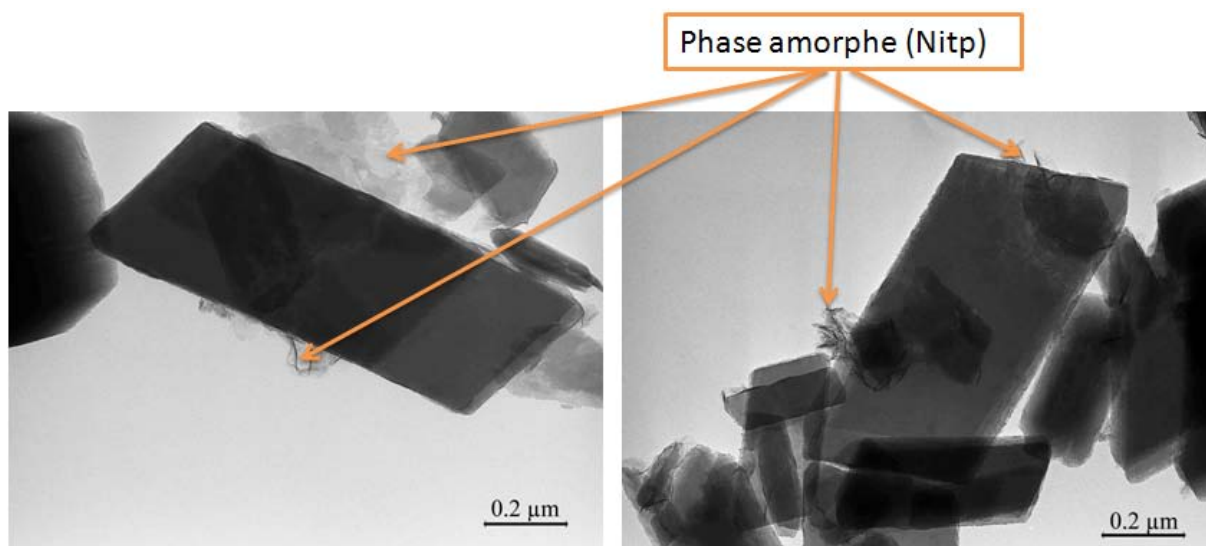


Figure 104 : photos MET de la phase C

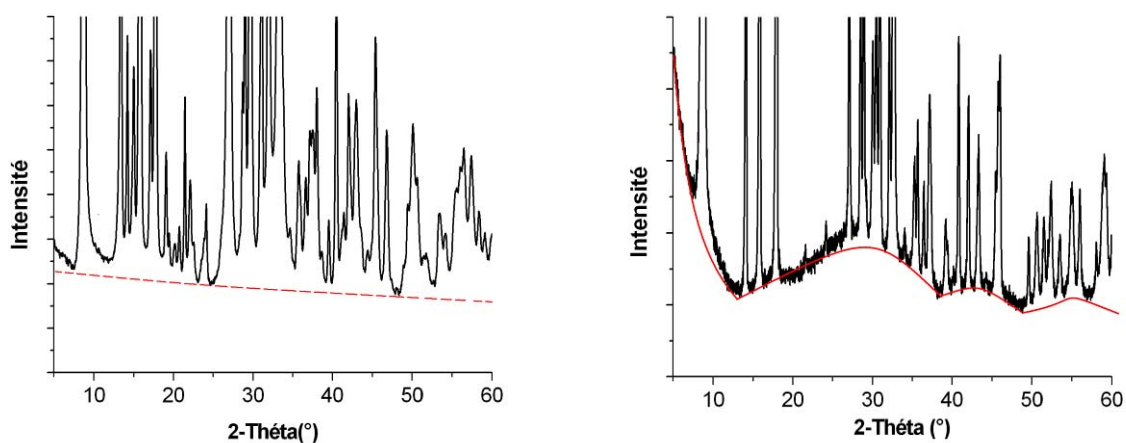


Figure 105: Diagramme DRX, bruit de fond de la phase B (gauche) et le diagramme DRX, bruit de fond de la phase C (droite)

La comparaison des spectres IR entre les phases B et C avait permis de montrer des différences concernant la largeur des bandes de vibration des groupes carboxylates, plus importante pour la phase C que pour la phase B. Il est possible d'attribuer cette différence avec l'existence d'une phase amorphe Nitp accompagnant la phase $\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{tp}$.

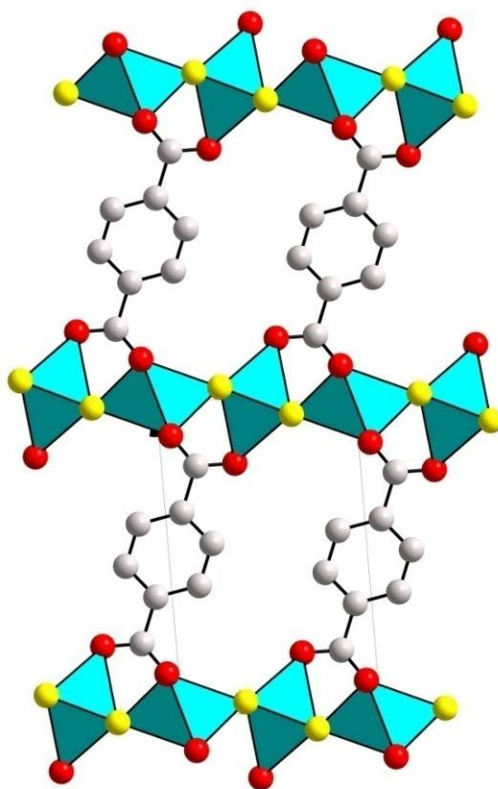


Figure 106 : projection suivant l'axe c de du $\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{tp}$ (phase C)

1-4-6 Récapitulatif et comparaison entre les trois phases A, B et C

L'arrangement des octaèdres 'NiO6' dans les phases A, B et C est représenté sur la Figure 107.

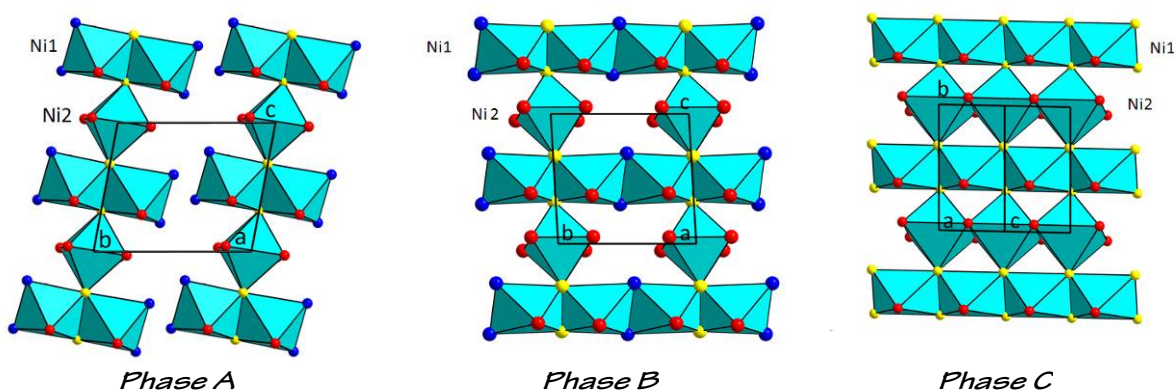


Figure 107 : Représentation des motifs octaédriques, chaînes 1D dans A, plan 2D poreux dans B et plan 2D dans C (O_{carb} en rouge, O_W en bleu, O_H en jaune)

1) Transformation de la phase A vers la phase B

La première déshydratation qui correspond à la perte de deux molécules d'eau permet le passage à la phase **B** par la jonction des dimères $[\text{Ni}(1)\text{O}6]$

2) Transformation de la phase B vers la phase C :

Les changements sont beaucoup plus importants, puisqu'ils nécessitent le départ de Nitp. La deuxième déshydratation permet d'obtenir la phase C qui est anhydre avec des plans formés d'octaèdres 'NiO6' connectés par les sommets suivant l'axe **b** et par les arrêtes suivant **c** comme dans la cas de $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{tp})$.

1-5 Etude magnétique

Les propriétés magnétiques de ces trois phases ont été étudiées. Les mesures de susceptibilité ont été réalisées en courant direct (χ_{DC}) et alternatif (χ_{AC}).

1-5-1 Comportement magnétique de la phase A

La susceptibilité DC de la phase A a été mesurée sous un champ de 0,5 Tesla. Le produit $\chi_{\text{DC}}T$ en fonction de la température est reporté sur Figure 108. Il augmente légèrement de 2,95 vers un maximum, assez peu prononcé, de $3,73 \text{ cm}^3 \cdot \text{K}/\text{mole}$, quand la température baisse de 300 à 24 K, puis il diminue lentement à $3,58 \text{ cm}^3 \cdot \text{K}/\text{mole}$ quand T descend à environ 8,8 K. A partir de cette température, $\chi_{\text{DC}}T$ diminue fortement pour atteindre $1,55 \text{ cm}^3 \cdot \text{K}/\text{mole}$ à 2 K, ce qui suggère une mise en ordre antiferromagnétique 3D. Cette mesure montre que les interactions ferromagnétiques sont prédominantes entre 300 et 24 K. Le fit de l'inverse de la susceptibilité, χ^{-1} , dans le domaine paramagnétique entre 100 et 300 K en appliquant la loi de Curie-Weiss donne une constante de curie $C = 2,857 \text{ emu} \cdot \text{K mol}^{-1}$, une température paramagnétique $+20,6 \text{ K}$ et un moment effectif $\mu_{\text{eff}} = 2,75 \mu_{\text{B}}$. La valeur positive de θ_p confirme que les interactions ferromagnétiques sont prédominantes dans cette gamme de température. La valeur du moment effectif semble exclure toute contribution orbitale.

La mesure de χ_{AC} en fonction de la température est reportée sur la Figure 109. Le maximum observé à $T_N = 4,11 \text{ K}$ sur la courbe χ' et l'absence de signal à cette température sur la courbe χ'' permet de confirmer la mise en ordre antiferromagnétique 3D des moments du nickel.

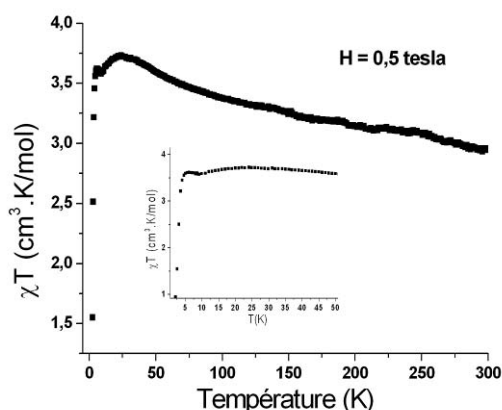


Figure 108: Produit $\chi_{DC}T$ en fonction de T pour la phase A.

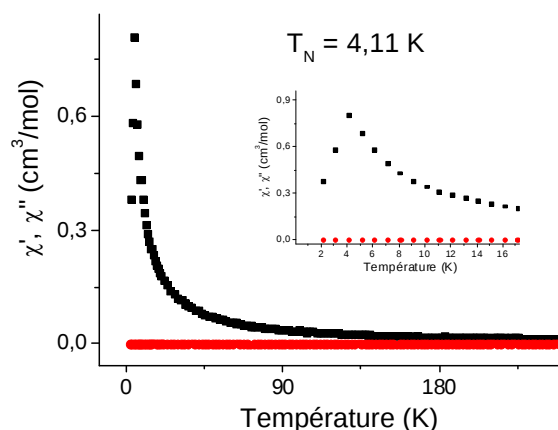


Figure 109 : Susceptibilité magnétique AC à 100 Hz en fonction de la température pour la phase A

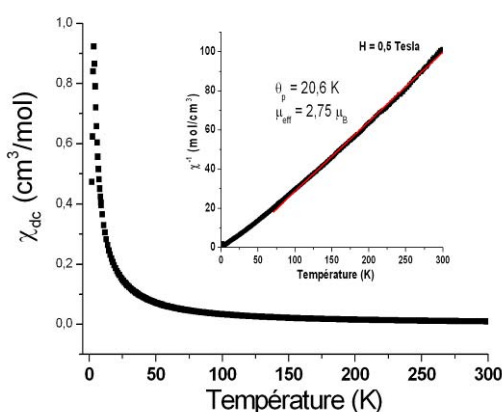


Figure 110: Susceptibilité magnétique DC en fonction de la température de la phase A, en insert l'inverse de la susceptibilité magnétique

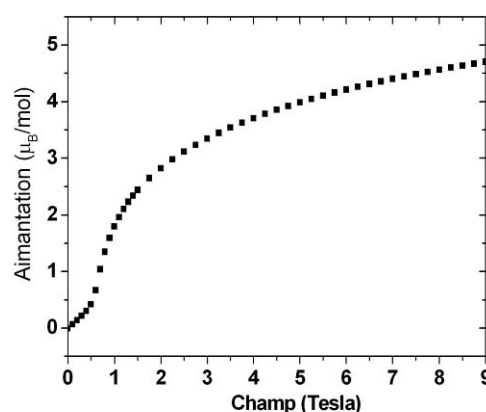


Figure 111 : Courbe d'aimantation mesurée à 2 K en fonction du champ magnétique pour la phase A.

L'aimantation en fonction du champ magnétique est montrée sur Figure 111. Elle est totalement réversible. Le comportement de la phase A est métamagnétique avec un champ seuil H_c de 0,5 Tesla environ. L'aimantation qui n'est pas tout à fait à saturation est de $4,70 \mu_B$ sous un champ de 9 Tesla, ce qui correspond à $1,57 \mu_B/Ni^{2+}$. Cette valeur peut être comparée à l'aimantation à saturation de $2,2 \mu_B$ obtenue sous un champ de 5 Tesla dans le composé à base de fumarate $[Ni_3(OH)_2(fum)_2(H_2O)_4] \cdot (2H_2O)_{solv}$ (fum = $O_2CCH=CHCO_2$) [80]. Celui-ci est décrit comme un aimant ferrimagnétique. D'après le modèle de couplage exposé dans ce papier, la valeur de $2,2 \mu_B$ provient de la résultante des deux sous réseaux de nickel, Ni(1) ($S = 2$) et Ni(2) ($S = 1$) couplant antiferromagnétiquement. Les chaînes sont

considérées dans le composé au fumarate comme ferrimagnétiques couplant ferromagnétiquement à basse température.

Les chaînes 1D pourtant quasiment identiques dans la phase A (avec tp) et dans la phase similaire avec le fumarate, ont un comportement magnétique différent. Des mesures précédentes l'avaient déjà montré [96]. Cependant, ces mesures magnétiques au dessous de 5 K n'avaient pas mis en évidence la mise en ordre à 4,1 K. Des différences dans les paramètres géométriques intrachânes entre les composés avec tp et fum, notamment des différences dans les angles du superéchange Ni1-O_H-Ni1 avaient été signalées.

1-5-2 Comportement magnétique de la phase B

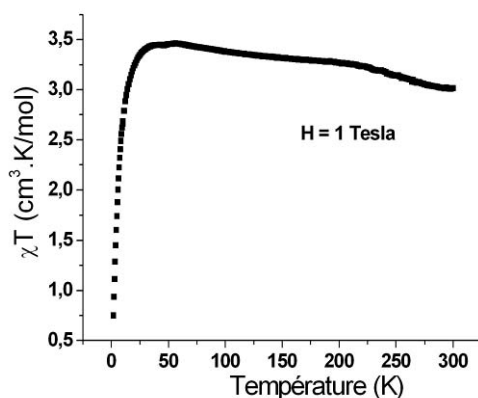


Figure 1 12: Produit χT en fonction de T pour la phase B.

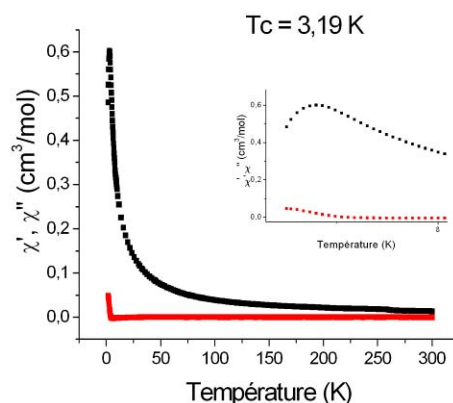


Figure 1 13: Susceptibilité magnétique AC à 100 Hz en fonction de la température pour la phase B.

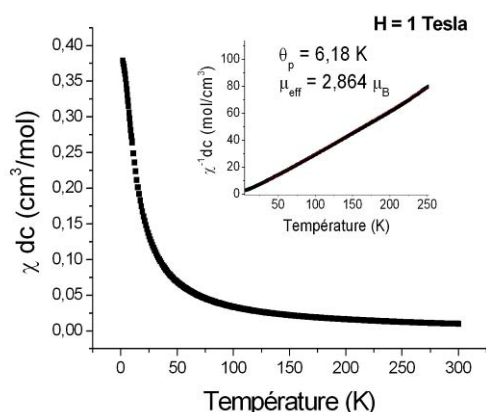


Figure 1 14 : Susceptibilité magnétique DC en fonction de la température de la phase B, en insert l'inverse de la susceptibilité magnétique

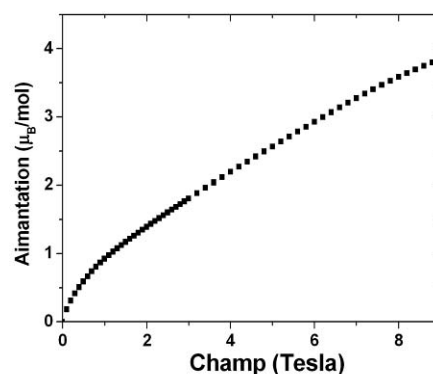


Figure 1 15 : Courbe d'aimantation mesurée à 2 K en fonction du champ magnétique pour la phase B.

La susceptibilité DC de la phase B a été mesurée sous un champ de 1,0 Tesla. Le produit $\chi_{DC}T$ en fonction de la température est reporté sur la Figure 112. Son évolution ressemble à celle de la phase A. $\chi_{DC}T$ augmente légèrement de 3,01 vers un maximum, très peu prononcé à 3,46 cm³.K/mole, quand la température baisse de 300 à 58 K, ce qui montre des interactions ferromagnétiques prédominantes dans cette gamme de température. Puis il diminue lentement à 3,43 cm³.K/mole quand T descend à environ 33 K. A partir de cette température, $\chi_{DC}T$ diminue fortement pour atteindre 0,75 cm³.K/mole à 2 K, suggérant comme pour la phase A une mise en ordre de type antiferromagnétique.

Le fit de l'inverse de la susceptibilité, χ^{-1} , dans le domaine paramagnétique entre 50 et 250 K en appliquant la loi de Curie-Weiss donne une constante de curie $C = 3,12 \text{ emu.K mol}^{-1}$, une température paramagnétique + 6,18 K et un moment effectif $\mu_{\text{eff}} = 2,86 \mu_B$. La valeur positive de θ_p confirme que les interactions ferromagnétiques sont prédominantes dans cette gamme de température.

La mesure de χ_{AC} en fonction de la température est reportée sur la Figure 113. La susceptibilité χ' augmente légèrement de 0,02 à 0,05 cm³/mole de 300 à 50 K puis brutalement de 50 à 2 K où sa valeur atteint 0,38 cm³/mole. Le maximum de 0,60 cm³/mole observé à $T_c = 3,19 \text{ K}$ sur la courbe χ' et la présence d'un signal à une température un peu plus basse sur la courbe χ'' à environ 2 K montre qu'il y a une aimantation spontanée. On peut suggérer que la mise en ordre de type A.F. n'est pas parfaite dans la phase B.

L'aimantation en fonction du champ est montrée sur la Figure 115. La courbe ne présente pas d'hystérèse. L'aimantation augmente rapidement pour des champs faibles, ce qui confirme un état A.F. non compensé. Ensuite, pour des champs plus élevés, l'augmentation est atténuée. L'aimantation vaut 3,84 μ_B/mol (soit 1,28 μ_B/Ni^{2+}) sous un champ de 9 Tesla. Elle n'atteint pas la saturation et reste inférieure à la valeur obtenue pour la phase A (4,70 μ_B/mol). Le comportement différent de la phase B est probablement dû à la condensation de la composante minérale. Les chaînes sont assemblées pour former des plans où les interactions magnétiques vont être forcément modifiées.

1-5-3 Comportement magnétique de la phase C

La susceptibilité DC de la phase C a été mesurée sous un champ de 0,1 Tesla. Le produit $\chi_{DC}T$ en fonction de la température est reporté sur Figure 116. Son évolution est très différente de celle de la phase B. Il augmente légèrement de 3,68 à 4,66 cm³.K/mole, quand la

température baisse de 300 à 33 K, ce qui est significatif d'interactions ferromagnétiques prédominantes. Puis il augmente rapidement jusqu'à un maximum de $12,61 \text{ cm}^3 \cdot \text{K}/\text{mole}$ quand T atteint 6 K, suggérant une mise en ordre ferromagnétique 3D des moments. A partir de cette température, $\chi_{\text{DC}}T$ diminue fortement pour atteindre $4,95 \text{ cm}^3 \cdot \text{K}/\text{mole}$ à 2 K. Le fit de l'inverse de la susceptibilité, χ^{-1} , dans le domaine paramagnétique entre 50 et 250 K en appliquant la loi de Curie-Weiss donne une constante de curie $C = 3,64 \text{ emu} \cdot \text{K mol}^{-1}$, une température paramagnétique $+5,63 \text{ K}$ et un moment effectif $\mu_{\text{eff}} = 3,12 \mu_{\text{B}}$, proche de la valeur généralement mesurée pour Ni^{2+} . La valeur positive de θ_p confirme la prédominance des interactions ferromagnétiques dans le domaine paramagnétique.

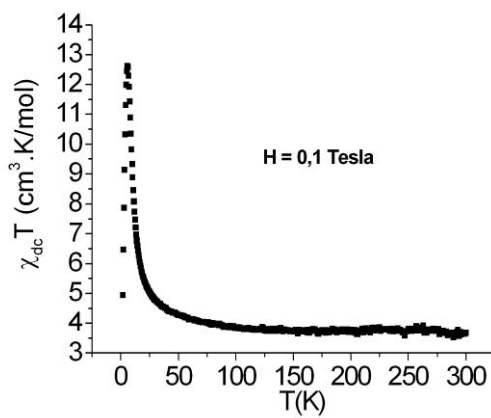


Figure 1 16: Produit χT en fonction de T pour la phase C.

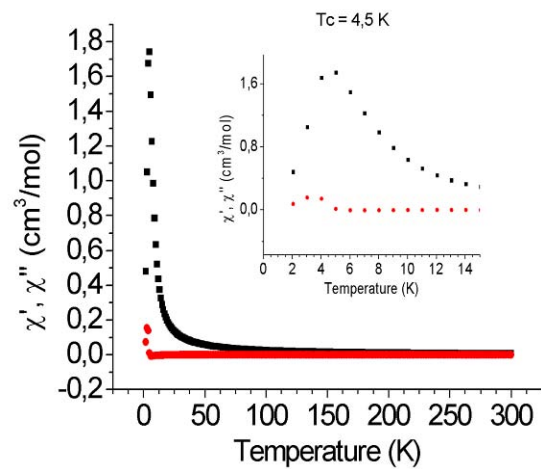


Figure 1 17 : susceptibilité magnétique AC à 100 Hz en fonction de la température de la phase C

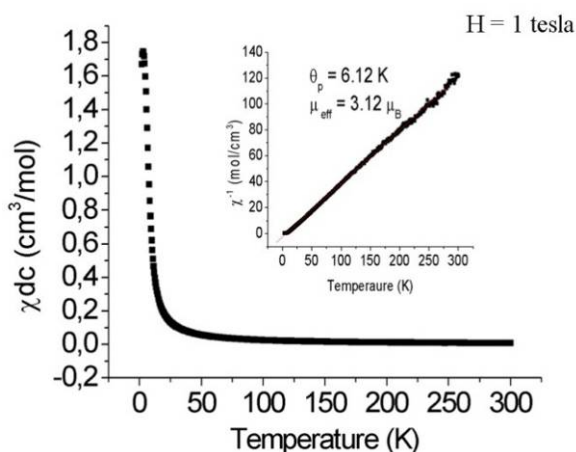


Figure 1 18: Inverse de la susceptibilité χ_{DC} en fonction de la température pour la phase C.

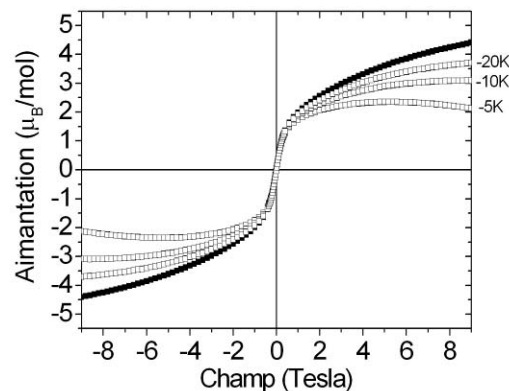


Figure 1 19: Courbe d'aimantation mesurée à 2 K en fonction du champ magnétique pour la phase C avec et sans les corrections dues à la phase amorphe paramagnétique Nitp.

Les mesures de χ_{AC} sont reportées sur Figure 117. Un maximum est observé sur la courbe χ' à $T_c = 4,5$ K. La présence d'un signal sur la courbe χ' à quasiment la même température (à 3,9 K) correspond à une mise ferromagnétique 3D des moments du nickel dans la phase C.

La courbe d'aimantation à 2 K a été reportée sur la Figure 119 en négligeant la contribution de la phase amorphe Nitp (carrés pleins et noirs). Cette courbe confirme la mise en ordre ferromagnétique des moments. Il n'y a pas d'hystérèse notable. Le moment vaut environ $4,4 \mu_B$ par unité formulaire $Ni_2(OH)_2tp$ à 9 Tesla, soit $2,2 \mu_B/Ni^{2+}$. A cette valeur élevée du champ, la saturation n'est pas encore atteinte.

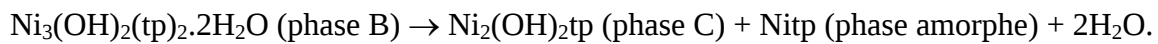
La phase amorphe Nitp doit être prise en compte car sa quantité est loin d'être négligeable. Sa proportion massique est estimée à 41% d'après la réaction de décomposition établie plus haut.

Soit M_{ech} la mesure de l'aimantation de l'échantillon de masse m , avec :

$$M_{ech} = M_{phaseC} + M_{Nitp} \text{ (en u.e.m.)}$$

$$m_{ech} = m_{phaseC} + m_{Nitp}$$

Les termes M_{phaseC} et M_{Nitp} représentent respectivement la contribution de la phase C et de la phase amorphe Nitp. Cette dernière contribution peut être calculée approximativement en considérant un moment effectif de $2,83 \mu_B$ porté par chaque Ni^{2+} en négligeant toute contribution orbitale. La masse de m_{Nitp} peut être calculée d'après la réaction de décomposition de la phase B déjà vue précédemment:



L'aimantation calculée pour Nitp est donc:

$$M_{Nitp} = \chi H = \frac{C}{T - \theta_p} H = \frac{(\mu_{eff})^2 / 8}{T - \theta_p} \times \frac{m_{Nitp}}{Mol_{Nitp}} \times H$$

En utilisant la formule classique: $\mu_{eff} = (8 \times C)^{1/2}$ (en μ_B), Mol_{Nitp} est la masse molaire de Nitp.

Exprimée en $\mu_B/mole$ l'aimantation de la phase C est donc:

$$M_{phaseC}(\mu_B/mole) = M_{phaseC}(u.e.m.) \times Mol_{phaseC}/m_{phaseC}$$

Les corrections ont été appliquées pour différentes valeurs de θ_p de la phase Nitp. Les courbes d'aimantation corrigées avec θ_p égale à -5, -10 et -20 K sont reportées sur la Figure 119. Ces corrections montrent que la présence de l'impurété paramagnétique Nitp tend à surestimer la valeur de l'aimantation et à modifier l'allure réelle des moments. Les moments obtenus après correction sont situés dans la fourchette 3,1-3,7 μ_B /mole, ce qui correspond à 1,03-1,23 μ_B /Ni²⁺. De plus, la correction tend à rétablir le comportement asymptotique de la courbe attendu pour un composé ferromagnétique typique. On voit aussi qu'une valeur de θ_p comprise entre -10 et -20 K semble raisonnable. Une valeur trop faible, comme -5 K ne permet pas de 'redresser' la courbe de manière convenable.

La méconnaissance des propriétés magnétiques exactes de Nitp empêche une analyse quantitative des résultats pour la phase C.

1-6 Conclusion

Pour résumer, les modifications structurales provoquées par les déshydratations successives influencent fortement les propriétés magnétiques. On passe d'un composé métamagnétique pour la phase A, à des antiferromagnétiques cantés pour les phases B et C avec des transitions à 3,2 et 4,5 K respectivement. Les moments mesurés à 9 Tesla par atome de nickel passent de 1,57 (phase A) à 1,28 (phase B) et 1,23 μ_B (phase C).

Chapitre 2 : L'aqua hydroxy thiophène de nickel



Introduction

Ce travail sur l'aqua hydroxy thiophène de nickel a été réalisé en collaboration avec Pierre RABU de l'IPCMS (Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg). Notre rôle a consisté à en faire l'étude cristallographique. Ce composé de formule $\text{Ni}_3(\text{OH})_2(\text{TDC})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ (Thiophène dicarboxylate TDC = $\text{O}_2\text{CC}_4\text{H}_2\text{SCO}_2$). Il a été pour la première fois synthétisé et identifié par Aude Demessence lors de son travail de thèse [99]. Nous faisons ici uniquement quelques rappels sur la synthèse de ce composé. Nous insisterons plus particulièrement sur les propriétés structurales de ce composé et les comparerons avec des composés similaires à base de molécules organiques telles que le téréphtalate $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$ (tp) [96], le fumarate $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ (fum) [79, 80] et le 1,4-cyclobenzène dicarboxylate $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4$ (CDC) [100]. Concernant les propriétés magnétiques de $\text{Ni}_3(\text{OH})_2(\text{TDC})_2(\text{H}_2\text{O})_4$, celles-ci sont complexes mais pourraient correspondre à celles d'un ferromagnétique faible d'après les mesures de χ_{DC} [99] montrant une transition à 3 K. Toutefois, de façon surprenante, la transition ferromagnétique n'est pas vérifiée par les mesures de χ_{AC} (absence d'un signal sur la partie imaginaire).

2-1 Synthèse

La synthèse du composé a été décrite dans la thèse A. Demessence. Cette synthèse a été réalisée par voie hydrothermale décrite dans la partie expérimentale de ce mémoire. Le composé a été obtenu par un mélange de chlorure de nickel NiCl_2 , $6\text{H}_2\text{O}$ (0,35g, 1,5 mmol) avec de l'acide 2,5-thiophènedicarboxylique (0,26g, 2,1 mmol) et une solution de soude 0,2 M (10,5 mL, 2,1 mmol) en quantités respectives (métal ; ligand ; soude) 1 : 1 : 1,4, pour un volume d'eau de 30 cm^3 . Un flux d'argon est effectué avant de fermer l'autoclave et de mettre le mélange dans une étuve à 180°C pendant 61 heures. Le produit a été lavé à l'eau distillée, à l'alcool et à l'acétone et puis filtré pour éliminer l'excès de produit qui n'a pas réagi.

2-2 Etude cristallographique

2-2-1 Collecte des données

Le composé a été placé en capillaire ($\phi = 0,8$ mm) pour une mesure en transmission. Un diffractogramme de RX a été enregistré entre $3-43^\circ$ (2θ) avec un pas de $0,003^\circ$ à 100 K en utilisant la radiation synchrotron de l'ESRF sur la ligne ID31 ($\lambda = 0,851243$ Å) (voir la partie expérimentale). La durée de la mesure est de deux heures environ.

2-2-2 Indexation et affinement de Le Bail

La position des maxima des pics de Bragg a été déterminée avec 'Reflex' de 'Material Studio' (MS). L'indexation du diffractogramme a ensuite été obtenue avec Xcell de MS. La solution a été trouvée dans le groupe d'espace $P2_1/c$ avec les paramètres de maille suivants : $a = 6,3233(1)$ Å, $b = 19,1069(1)$ Å, $c = 7,9313(1)$ Å, $\beta = 96,38(1)^\circ$. Le facteur de mérite pour les 23 premières réflexions vaut 30. L'affinement de Le Bail a conduit à un facteur de confiance sur le profil R_p de 0,07. Cette solution satisfaisante est donc retenue pour la suite.

2-2-3 Résolution structurale

La structure a été résolue par les méthodes directes en utilisant le logiciel EXPO2004. Pour l'estimation précise des intensités, la procédure suivante a été appliquée : la fonction de résolution a été déterminée à partir d'un échantillon de silicium étalon provenant du 'National Bureau of Standards'. La forme des pics a été décrite en utilisant la fonction 'Thomson-Cox-hasting' [61] (fonction n°7 dans Fullprof_Suite). Un élargissement anisotrope dû à un effet de taille et de contraintes a été modélisé. Un fichier hkl contenant 643 réflexions indépendantes a été créé lors de la décomposition de Le Bail. Aucune contrainte n'a été appliquée sur les atomes de la molécule TDC et un modèle initial a été trouvé, après un rapide aperçu de la structure permettant l'identification exacte des atomes d'oxygène et de carbone, en accord avec la formule chimique $Ni_3(OH)_2(H_2O)_4(C_6H_2O_4S)_2$, à l'exception des atomes d'hydrogène trop légers pour être localisés. L'unité asymétrique contient deux sites pour Ni, sept pour O, six pour C et un pour S. Aucun site additionnel dû à de possibles molécules d'eau de solvation n'a été détecté. Tous les sites sont en position générale sauf Ni2 situé sur un centre de symétrie (2a). Un affinement préliminaire du modèle converge vers un facteur R_{Bragg} de 0,08.

2-2-4 Affinement Rietveld

Les paramètres structuraux et d'affinement sont donnés dans le Tableau 42.

Tableau 42: Paramètres structuraux et de l'affinement du composé



Composé	$\text{Ni}_3(\text{OH})_2(\text{O}_2\text{CC}_4\text{H}_2\text{SCO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_4$
M (g.mol ⁻¹)	622,44
Système	Monoclinic
Groupe d'espace	P 2 ₁ /c
a (Å)	6,3232 (1)
b (Å)	19,1075 (2)
c (Å)	7,9305 (1)
β (°)	96,373 (1)
V (Å ³)	952,248(3)
Z	2
Dx (g.cm ⁻³)	2,170
Longueur d'onde (Å)	0,851243
Coefficient d'absorption (μ x r)	2,5350
Rangée 2θ (°)	3-43
Nb de points observes	13313
N _{ref}	643
R _p	0,091
R _{wp}	0,118
χ ²	7,27
R _{bragg}	0,058
R _F	0,053
Nb de paramètres de profil	19
Nb de paramètres dépendant de l'intensité	57

L'affinement de la structure a été réalisé avec Fullprof. La structure est affinée jusqu'à R_{Bragg} = 0,058 sans application de contraintes sur la molécule de thiophène. Néanmoins, la qualité des données permet de retrouver des paramètres géométriques réalistes pour la molécule (voir la Figure 121 et le Tableau 42). Les diffractogrammes observé, calculé et leur différence sont montrés sur Figure 120 et les coordonnées atomiques sont reportées dans le Tableau 43.

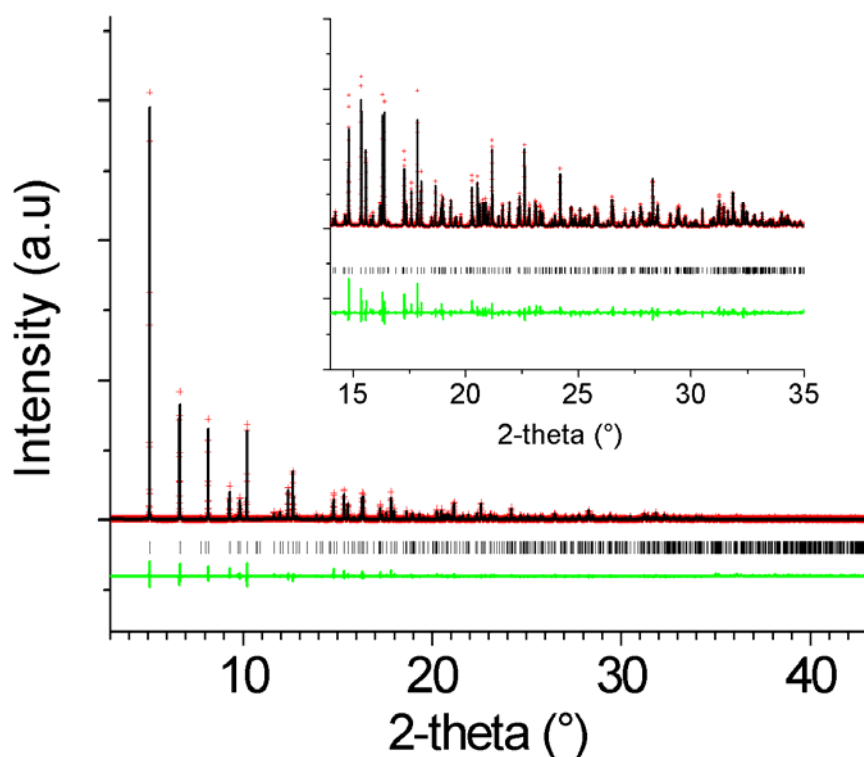


Figure 120: Affinement Rietveld du composé $\text{Ni}_3(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4\text{S})_2$

Tableau 4-3: Coordonnées atomiques fractionnaires de $\text{Ni}_3(\text{OH})_2(\text{TDC})_2(\text{H}_2\text{O})_4$

Atom	x	Y	Z	Biso
Ni1	0.4759(3)	-0.0194(1)	0.8127(2)	2.00(6)
Ni2	0.0000	0.0000	1.00000	2.44(8)
S1	0.6710(6)	0.2283(2)	0.6853(5)	2.53(12)
O _w 1	0.2439(11)	-0.0097(4)	0.6036(9)	0.55(18)
H12	0.80401	0.05735	0.93382	
H11	0.88444	0.98738	0.85336	
O _w 2	0.6674(11)	-0.0787(4)	0.6490(9)	1.0(2)
H21	0.19525	0.08959	0.77956	
H22	0.39982	0.12525	0.87734	
OH	0.3130(11)	0.0324(4)	0.9825(9)	2.1(2)
H _{OH}	0.30693	0.08305	0.45333	
O11	-0.0313(12)	0.0978(4)	1.1192(10)	1.5(2)
O12	0.3719(14)	-0.1173(4)	0.8561(11)	2.5(3)
O62	0.9213(13)	0.0405(4)	0.7596(10)	1.9(2)
O61	0.5842(15)	0.0769(4)	0.7361(10)	2.1(2)
C1	-0.188(2)	0.1393(7)	1.1354(16)	1.55(17)
C2	0.873(2)	0.2849(7)	0.6477(16)	1.55(17)
C3	1.0634(20)	0.2543(6)	0.6391(16)	1.55(17)
H3	0.79236	0.78193	0.38895	
C4	1.0540(20)	0.1800(6)	0.6646(15)	1.55(17)
H4	0.80724	0.64564	0.33612	
C5	0.8520(20)	0.1583(6)	0.6926(15)	1.55(17)
C6	0.7780(20)	0.0874(8)	0.7331(15)	1.55(17)

Les atomes H n'ont pas été utilisés dans l'affinement.

Les distances interatomiques ont été calculées avec Fullprof_Suite, elles sont reportées dans le Tableau 44.

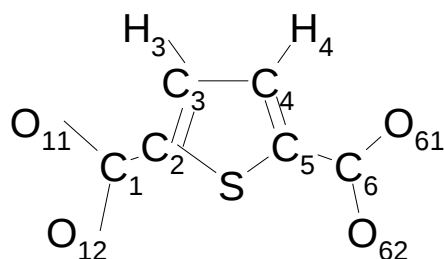


Figure 121: molécule de thiophène avec le label des atomes

Par la suite, les atomes d'hydrogène ont été positionnés (sept sites H) avec l'outil graphique de MS-Studio. Leurs coordonnées ont été affinées par les méthodes DFT (Density Functional Theory) en utilisant la routine DMol3 [101, 102] de ce logiciel. Nous avons utilisé les pseudo-potentiels DSPP 'DFT Semi-Core Pseudopots' [103] avec comme base les fonctions DND 'Double Numerical d-functions'. Le terme d'échange et de corrélation est représenté au travers de la fonctionnelle PBE du gradient corrigé [104]. L'intégration de la zone de Brillouin a été réalisée en utilisant une grille 3 x 2 x 2 et un critère de convergence de 10^{-5} . Pour ces calculs, la position des autres atomes est fixée à la valeur obtenue par l'affinement Rietveld. Les positions atomiques des atomes d'hydrogène calculées par cette méthode sont reportées dans le Tableau 43.

2-2-5 Description structurale et discussion

La structure de $\text{Ni}_3(\text{OH})_2(\text{TDC})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ est montrée sur Figure 122 et une sélection de distances interatomiques dans le Tableau 46. Dans ce composé, le ligand TDC possède un mode de coordination symétrique tétradentate $(\kappa_1, \kappa_1)-(\kappa_1, \kappa_1)-\mu_4$. La structure est formée de chaînes 1D (voir Figure 122) d'octaèdres 'NiO6' semblables à celles rencontrées dans le composé au fumarate ($\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4^{2-}$) [79, 80], au téréphthalate ($\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4^{2-}$) [96] et au cyclohexane dicarboxylate ($\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4^{2-}$) [100]. Les chaînes s'étendent suivant l'axe **a** et

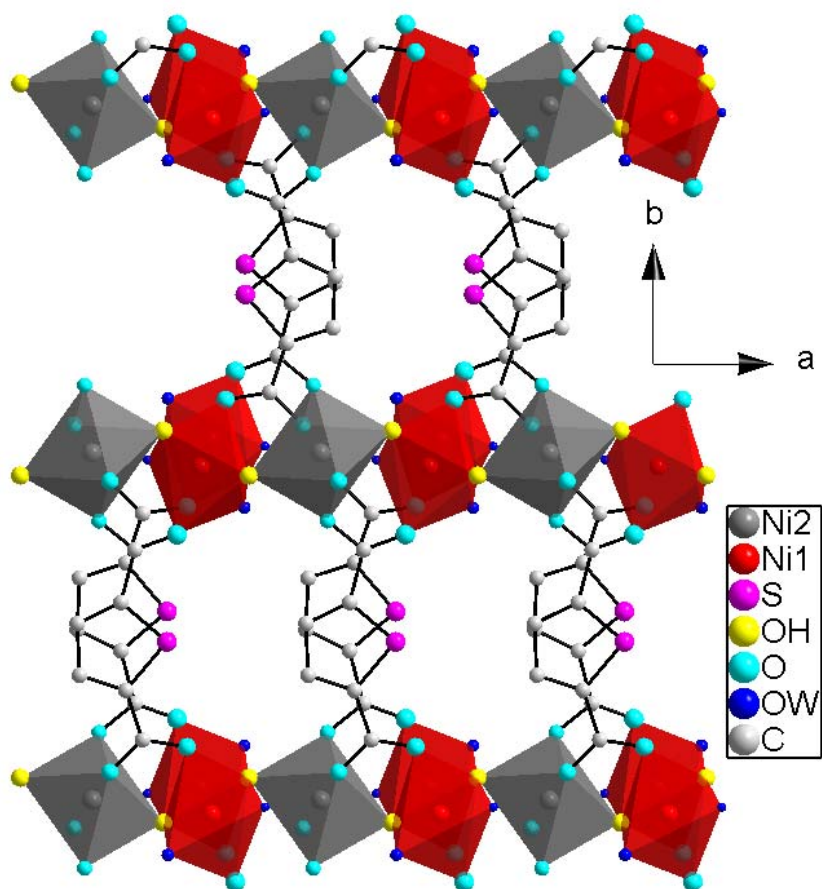


Figure 122: projection de la structure de $\text{Ni}_3(\text{OH})_2(\text{TDC})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ le long de l'axe c

sont pontées par les anions bis-bidentates TDC. La connexion des chaînes, mieux vues sur la Figure 123 conduit à un réseau tridimensionnel.

L'unité structurale répétée dans les chaînes d'oxyde de nickel est $[\text{Ni}(1)\text{O}_6]_2\text{Ni}(2)\text{O}_6$, formée par deux octaèdres partageant une arête, reliés par le centre d'inversion et lié via $\mu_3\text{-OH}$ à un sommet de l'octaèdre Ni(2). La coordination de Ni(1) est assurée par les atomes d'oxygène de deux molécules d'eau, deux OH et quatre atomes d'oxygène de quatre groupes carboxylates. Les distances Ni-O_H, Ni-O_{carb} et Ni-O_w sont comprises entre 2,000(7) et 2,093(7) Å (moyenne = 2,057(7) Å), 2,024(8) à 2,113(8) Å (moy. 2,077(8) Å), et 2,097(7) à 2,187(8) Å (moy. 2,142(8) Å) respectivement. Ainsi on peut montrer que les distances (en moyenne) sont plus

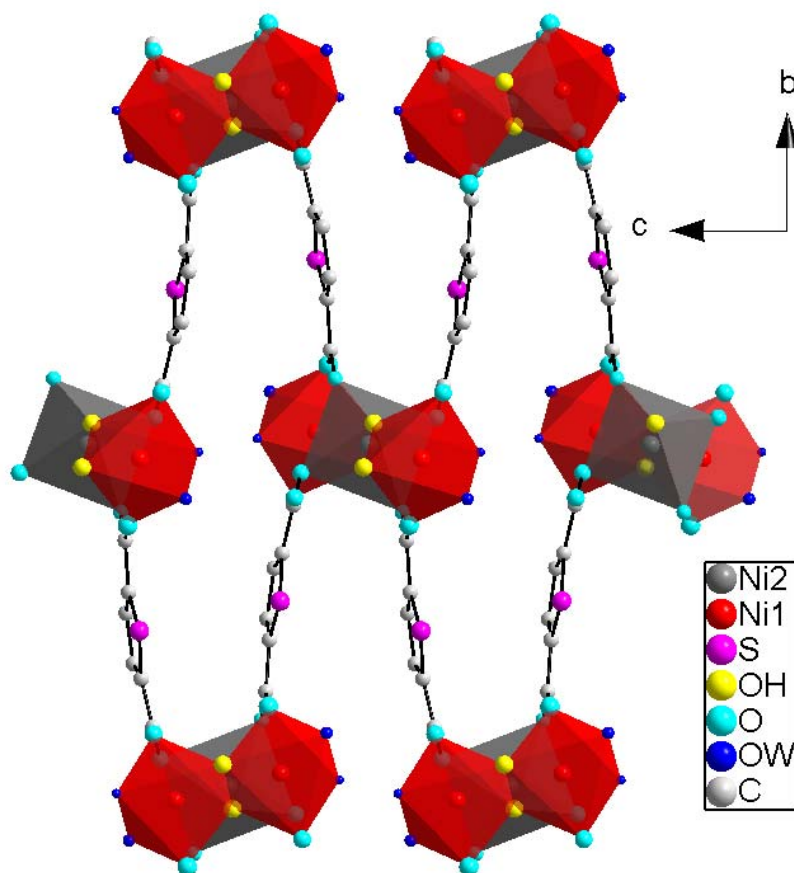


Figure 123: Projection de la structure de $\text{Ni}_3(\text{OH})_2(\text{TDC})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ le long de l'axe a .

Tableau 4-4: Sélection de distances interatomiques (Å) et d'angles (°) dans $\text{Ni}_3(\text{OH})_2(\text{TDC})_2(\text{H}_2\text{O})_4$

Atome	Atome	Distance	Atome	Atome	Atome	Angle
Ni1	O _w 1	2.097(7)	C2	C1	O11	117.5(16)
	O _w 2	2.187(8)	C2	C1	O12	120.7(16)
	OH	2.041(8)	C5	C8	O81	116.9(17)
	OH	2.000(7)	C5	C8	O82	115(2)
	O12	2.024(8)				
	O61	2.078(8)	C7	C2	C3	118.8(16)
Ni2			C2	C3	C4	120.8(9)
	OH	2 x 2.093(7)	C3	C4	C5	115.5(19)
	O62	2 x 2.067(8)	C4	C5	C6	126.2(17)
	O11	2 x 2.113(8)	C5	C6	C7	115(2)
			C6	C7	C2	122.2(18)
S1	C2	1.725(14)				
	C5	1.757(13)	C2	S1	C5	89.5(10)

C1	C2	1.499(19)	O11	C1	C2	114.0(15)
	O12	1.245(16)	C1	C2	S1	115.3(12)
	O11	1.287(15)	C1	C2	C3	129.9(17)
			O11	C1	O12	122.1(14)
C2	C3	1.347(18)	C2	C3	C4	111.8(16)
C3	C4	1.436(16)	C3	C4	C5	111.8(15)
C4	C5	1.384(18)	C4	C5	S1	112.1(12)
C5	C6	1.480(19)	S1	C5	C6	118.9(13)
			C4	C5	C6	128.9(17)
C6	O62	1.275(16)	O62	C6	O61	124.5(14)
C6	O61	1.245(16)	O62	C6	C5	116.3(14)
			O61	C6	C5	119.2(15)

petites pour Ni-O_H, plus longues pour Ni-O_w et intermédiaire pour Ni-O_{carb}, ce qui est en accord avec les données sur monocristal du composé au fumarate [80].

Comparaison de la structure avec celle des dérivés au fumarate (fum), téréphthalate (tp) et le cyclo-1,4 dicarboxylate (1,4-CDC) :

Il est intéressant de comparer les propriétés structurales de Ni₃(OH)₂(TDC)₂(H₂O)₄ avec celles du dérivé fumarate [79, 80], téréphthalate [96] et 1,4-cyclohexane dicarboxylate [100]. On doit d'abord noter que la formule structurale obtenue à partir de la DRX ne laisse pas apparaître de molécules d'eau interstitielles. Le modèle correspondant à la formule ci-dessus (sans eau de solvation) converge de manière satisfaisante vers une valeur de R_{Bragg} de 0,058, ce qui signifie que le résidu de densité électronique (densité électronique non interprétée) est très faible.

Ces quatre composés sont formés du même trimère octaédrique [Ni(1)O₆]₂Ni(2)O₆. A cause du mode de connexion, les dérivés au fum, au TDC et au CDC sont 3D, alors que le dérivé au tp est 2D [96]. Dans les structures 3D, chaque chaîne est connectée à quatre autres par les carboxylates via des liaisons fortes, alors que dans les structures 2D, comme cela a été discuté auparavant [96] chaque chaîne est connectée par des anions tp bis-bidentate à seulement deux autres chaînes (voir la Figure 126 du chapitre précédent).

Les distances Ni-Ni intra chaînes et les angles dans les dérivés TDC, fum et tp sont reportés dans le Tableau 45 pour faire des comparaisons. La même nomenclature est adoptée pour le label des atomes de nickel dans les trois composés (Ni1 se trouve en position générale et Ni2 sur le centre de symétrie). Concernant les distances entre les centres magnétiques Ni²⁺, celles-ci sont équivalentes à celles trouvées dans les dérivés au tp et CDC mais différent avec celle du fumarate (Ni1-Ni2 = 3,50-3,52 dans TDC et tp à comparer à 3,56-3,66 Å dans fum). Concernant les angles, comme dans les autres composés, Ni1-OH-Ni1 est significativement

plus grand que 90° , ce qui conduit probablement à un affaiblissement des interactions ferromagnétiques

Tableau 45: Distances Ni-Ni intra chaînes (Å) et angles ($^\circ$) dans $Ni_3(OH)_2(di-carb)_2(H_2O)_4$ (di-carb = TDC, fum, CDC and tp)

	TDC [ce travail]	Fum [79]	CDC [100]	tp [96]
Ni1-Ni1	3.045(2)	3.02	3.023	3.04
Ni1-Ni2	3.5203(19) 3.4977(18)	3.56 3.66	2 x 3.527	3.55 3.50
Ni1-OH-Ni1	97.8(3)	94.23	95.78	99.4
Ni1-OH-Ni2	116.8(3) 117.4(3)	123.97 120.08	2 x 120.1	123.0 118.0

*Ni2 se situe sur un centre de symétrie

entre les deux atomes de nickel du dimère. La déviation est la plus prononcée pour les composés avec TDC et tp. Les distances entre les atomes de nickel dans les trois composés (dérivés avec TDC, fum et tp) connectés par les diverses espèces dicarboxylates sont reportées dans le Tableau 46. Une illustration en est donnée dans la Figure 124 (les octaèdres $Ni1O_6$ sont en rouges et $Ni2O_6$ en gris).

Tableau 46: Distances entre les atomes Ni (Å) dans $Ni_3(OH)_2(di-carb)_2(H_2O)_4$ (di-carb = TDC, fum and tp) connectés par les espèces dicarboxylates

	TDC ce travail	Fum [79]	tp [96]	CDC [100]
Ni2-Ni2	10.34	8.754	10.20	11.22
Ni1-Ni1	9.614	9.651	11.31	11.38
Ni1-Ni2	10.83	8.140	10.30	10.74
Ni2-Ni1	9.892	8.832	10.52	10.74

Les coordonnées des atomes d'hydrogène sont reportées dans le Tableau 47. Celles des molécules d'eau (H11 et H22 pour OW1 et H21 et H22 pour OW2) permettent l'analyse des liaisons hydrogènes comme il est reporté dans le Tableau 47. Des liaisons hydrogènes existent entre les deux molécules d'eau OW1 et OW2 comme le montrent les distances H...A (H11...O62 = 1,685 et H21...O11 = 1,813 Å) et les angles D-H...A proches de 180° . Mais il est surprenant qu'elles interviennent seulement à l'intérieur des chaînes (intra) et non entre les chaînes (inter) comme cela est illustré par la Figure 125.

Tableau 47: les liaison hydrogènes dans le composé $Ni_3(OH)_2(TDC)_2(H_2O)_4$

D — H...A	d(D — H)	d(H...A)	d(D...A)	(D — H...A)	
OW1—H11...O62	1.009	1.685	2.678	167.01	Intra
OW2—H21...O11	1.004	1.813	2.804	168.34	Intra
Ow1 — OW2			2.726		no h.b.

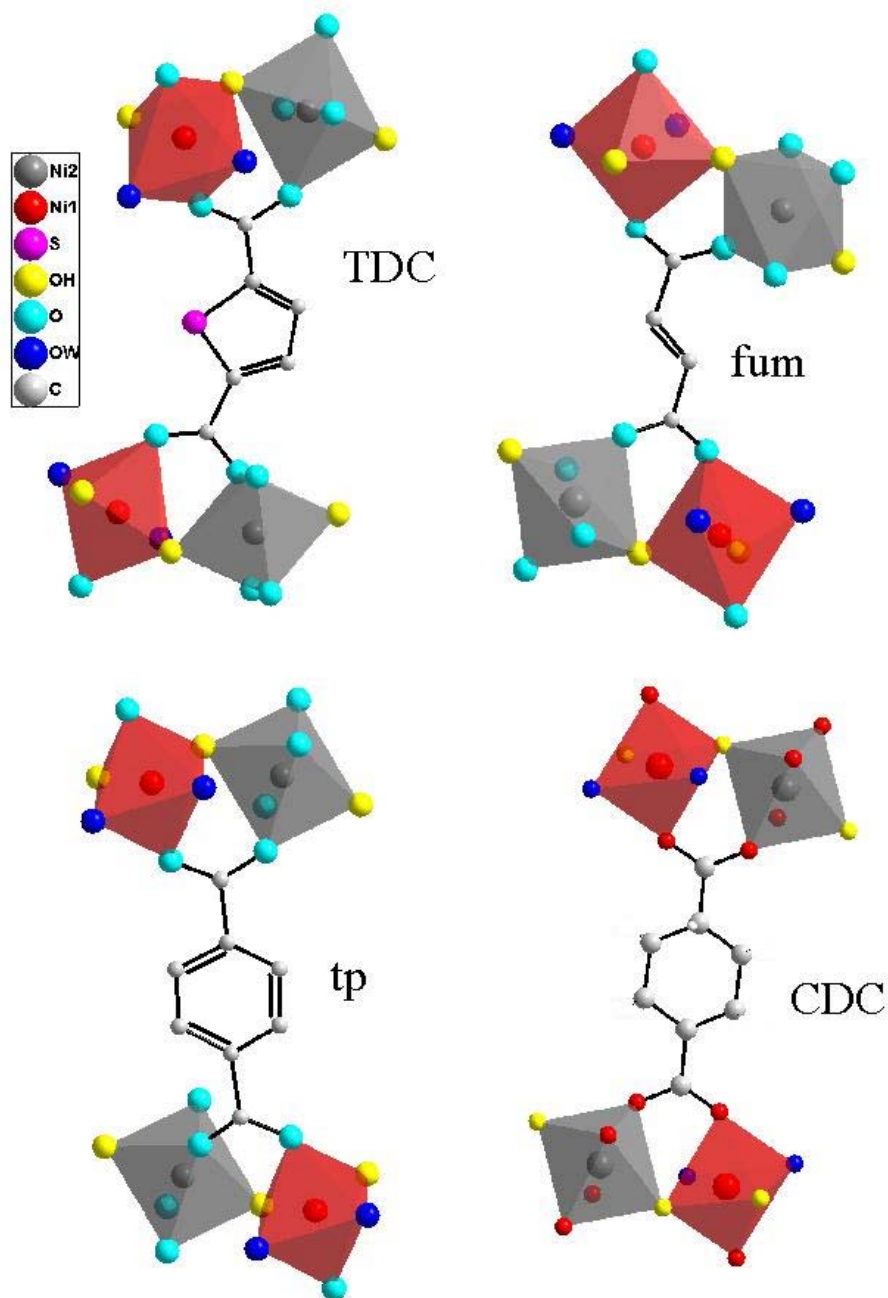


Figure 124: Représentation de la connexion des octaèdres 'NiO₆' par les espèces dicarboxylates ; TDC = thiophène dicarboxylate, fum = fumarate, CDC = 1,4-cyclohexène dicarboxylate et tp = téréphthalate

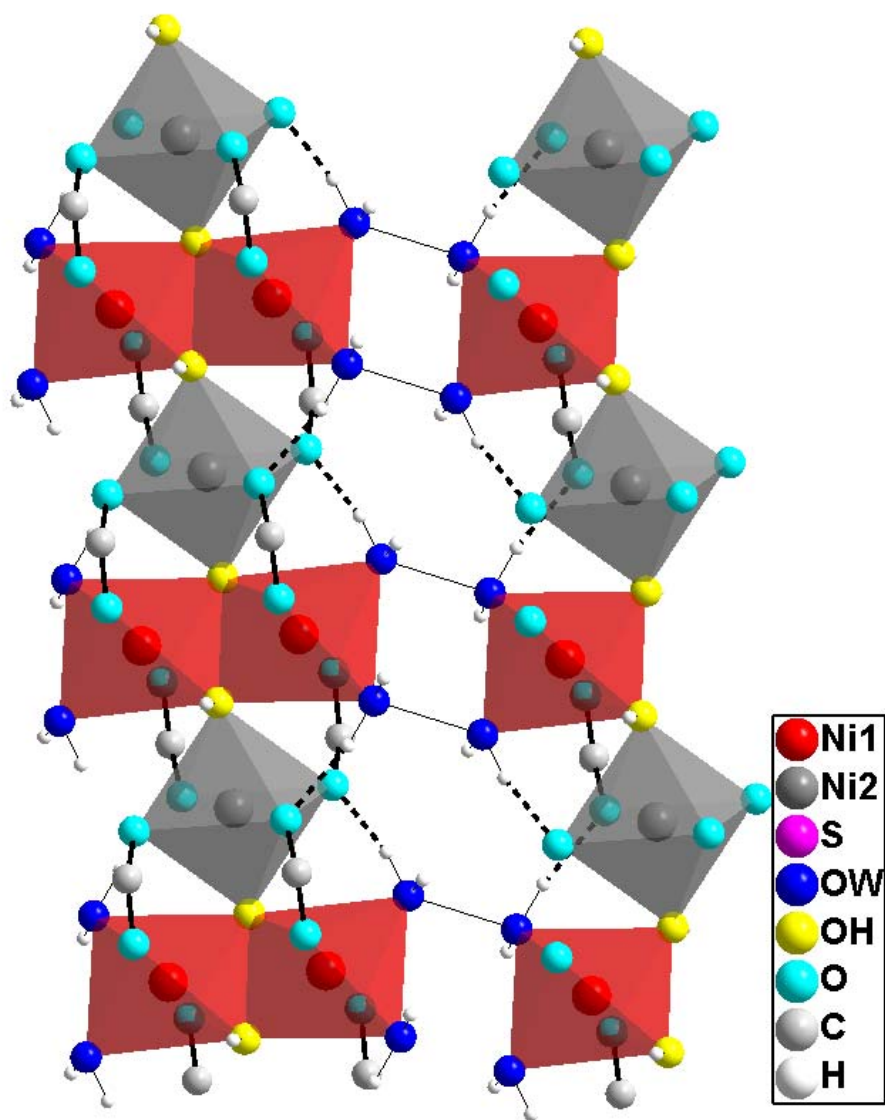


Figure 125: Structure partielle de $\text{Ni}_3(\text{OH})_2(\text{TDC})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ montrant les liaisons hydrogènes intra chaînes (lignes pointillées). Les lignes fines marquent les distances inter chaînes O-O des molécules d'eau non connectées par les liaisons hydrogènes.

Les atomes donneur (D) et accepteur (A) non connectés par liaisons hydrogène sont liés par une ligne fine sur le dessin. La même méthode de calcul utilisée pour le composé au téréphthalate pour la localisation des atomes d'hydrogène 'invisibles' aux rayons X est à priori valable dans la mesure où elle a permis d'expliquer l'agencement de la structure 2D par les liaisons hydrogènes entre les molécules d'eau de coordination [96]. Le résultat pourrait être surprenant car les distances inter chaînes O-O sont comparables (2,726, 2,848 et 2,8877 Å dans les dérivées avec TDC, fum et tp respectivement). Mais une explication possible

pourrait être que les liaisons hydrogène dans les structures 3D (fum et TDC) ne sont pas réellement nécessaires pour former la structure et ne devraient pas contribuer beaucoup à la stabilisation de la structure.

Bien que les composés avec TDC et fumarate aient la même symétrie $P2_1/c$ et la même orientation [100] des chaînes et par conséquent un paramètre **a** quasiment identiques (6,323 et 6,558 Å pour TDC et fum respectivement), leur axe monoclinique ne sont pas comparables (b et c sont inversés ce qui fait que l'axe c dans TDC joue le rôle de l'axe b dans fum). Donc pour comparer les deux structures, une projection du composé basé sur TDC le long de l'axe c (voir la Figure 122) est nécessaire.

Dans ces quatre structures (basées sur fum, CDC, tp et TDC) des tunnels parallèles aux chaînes sont formés par les chaînes et les molécules pontantes. Dans les dérivés au fum, CDC et TDC, les murs de ces tunnels sont formés par quatre chaînes et par quatre molécules organiques, alors que dans le composé au téréphtalate, ils sont formés seulement par deux chaînes et deux molécules, comme cela est représenté sur la Figure 126. Les dimensions L x H des tunnels mesurées à partir des centres Ni à Ni, et le contenu en eau déterminé par DRX sont reportées dans le Tableau 48.

Il apparaît clairement que le contenu en eau de solvation dépend de la plus petite dimension L des tunnels. Le contenu en eau de solvation du composé TDC est incertain.

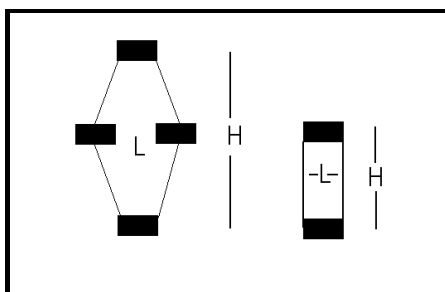


Figure 126: Représentation des tunnels dans la structure des dérivés au 1) TDC, CDC et fum; 2) tp

Tableau 48: Dimension des tunnels dans les composés dérivés avec TDC, fum, CDC et tp et le contenu en eau

	TDC	Fum	CDC	Tp
L x H (Å ²)	5.058 x 19.10	5.25 x 15.5	6.97 x 20.09	3.10 x 10.20
Nb de molécule ? d'eau de solvation par unité formulaire.		2	4	0

2-3 Conclusion

Ce travail a permis de comparer des composés hybrides à base de nickel de formule générale $\text{Ni}_3(\text{OH})_2(\text{org})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ avec $\text{org} = \text{TDC}, \text{fum}, \text{CDC}$ et tp . La sous unité minérale est identique dans ce quatre composés. Elle est constituée de chaînes 1D. Une étude identique à celle réalisée sur le composé à base de téréphthalate dans le chapitre 1 pourrait être réalisée sur les autres composés. La déshydratation totale pourrait conduire aux nouveaux composés suivants: $\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{fum}$, $\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{TDC}$ et $\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{CDC}$. Il faut bien sûr le vérifier expérimentalement, mais cela reste une perspective intéressante. L'étude du composé à base de CDC a déjà été réalisée [98]. Les mesures magnétiques montre que le composé passe d'un comportement ferrimagnétique à ferromagnétique quand le composé est déshydraté à 120°C (perte des molécules d'eau de solvation). Il serait intéressant de voir si la structure est préservée à plus haute température lors de l'élimination des molécules d'eau de coordination, et bien sûr de mesurer les propriétés magnétiques.

Chapitre 3 : L'aqua téréphtalate de manganèse $\text{Mn}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$

Le composé $\text{Mn}(\text{tp})(\text{H}_2\text{O})$ est apparu en essayant de synthétiser $\text{Mn}(\text{OH})_2\text{tp}$. Le travail qui suit a pour but la détermination de la structure et des propriétés magnétiques de ce composé. Pendant la rédaction du mémoire, nous nous sommes aperçu que la structure de $\text{Mn}(\text{tp})(\text{H}_2\text{O})$ avait déjà été publiée [105]. Nous avons tout de même choisi de développer notre travail, en montrant nos résultats cristallographiques, car les mesures magnétiques et neutroniques que nous présentons sont originales.

3-1 Synthèse

L'aqua-téréphtalate de manganèse a été synthétisé en condition hydrothermale à partir des sels de $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1,455g, 7,35 mmoles) et $\text{Na}_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)$ (1,545g, 7,35 mmoles) dans 15 ml d'eau distillée. Le pH du mélange réactionnel est ajusté à 8 avec NaOH (2M) puis introduit dans un bêcher de téflon et placé dans une bombe hermétique. Cet ensemble est porté à 150°C pendant 3 jours. Le produit réactionnel est lavé avec un mélange eau-éthanol (1/1) et séché sous dessiccateur.

3-2 Analyse thermogravimétrique

La mesure ATG (Figure 127) a été effectuée à l'aide d'une balance SETARAM entre 20 et 600°C sous air avec une vitesse 1°C/min. La première perte de masse de 13.58% entre 100 et +150°C correspond au départ de deux molécules d'eau par unité formulaire, la deuxième perte entre 300 et 400°C correspond à la dégradation de la molécule de téréphtalate pour obtenir à la fin l'oxyde Mn_2O_3 identifié par DRX (fiche PDF n° 0,71-0636).

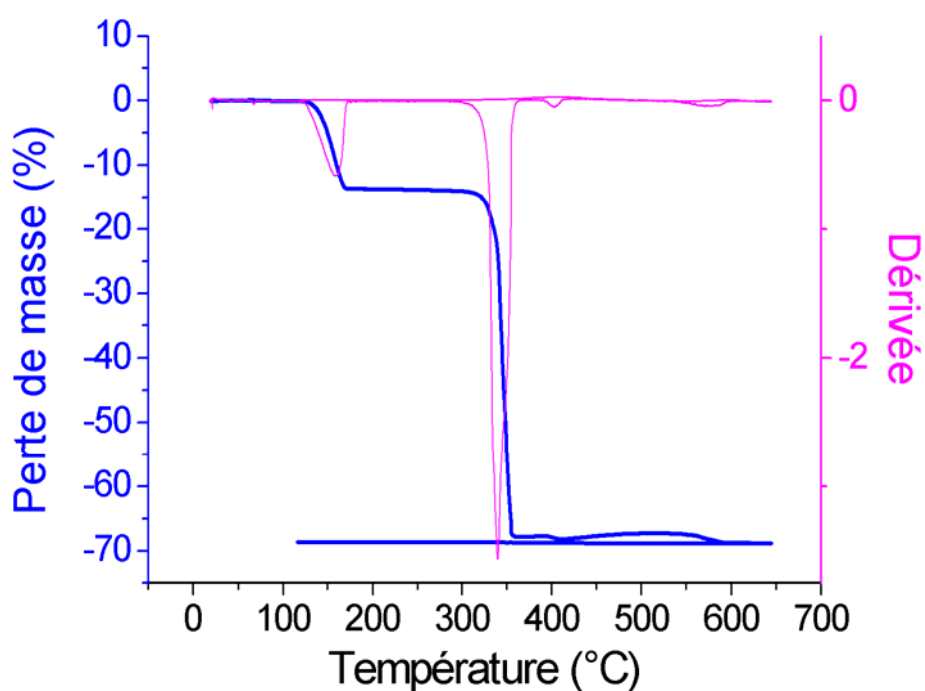


Figure 127: courbe ATG et dérivée du composé $\text{Mn}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$

3-3 Spectres IR

L'analyse IR est effectuée à partir du spectre montré sur la Figure 128. La première bande à 3430 cm^{-1} est attribuée aux élongations des molécules d'eau liées à la structure. Les élongations des groupements carboxyliques asymétriques et symétriques sont relevées à 1540 et 1386 cm^{-1} respectivement. La différence de 154 cm^{-1} , c.à.d. située dans la fourchette $120 \leq \Delta\nu \leq 200\text{ cm}^{-1}$, montre le caractère pontant et non chélatant des groupes carboxylates. Il faut signaler l'absence des bandes de vibrations des hydroxydes qui se situent vers 3600 cm^{-1} .

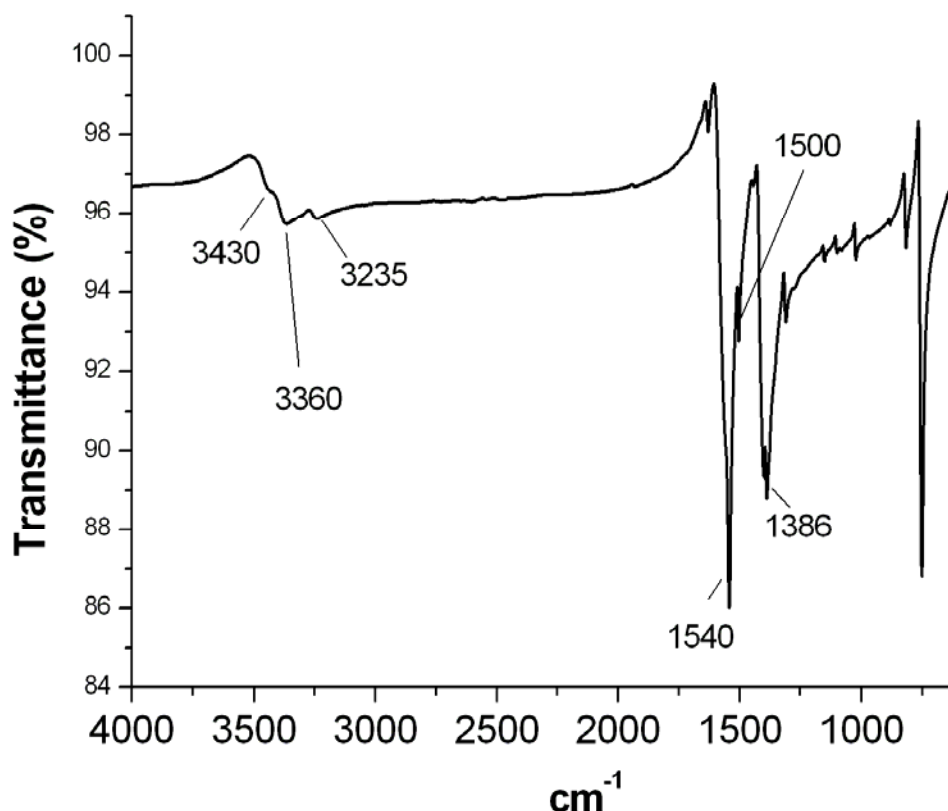


Figure 128: Spectre IR de $\text{Mn}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$

3-4 Structure cristallographique

3-4-1 Indexation et affinement de Le Bail

Le diagramme DRX a été enregistré en utilisant le diffractomètre « X'Pert Pro » muni d'une anti-cathode de cuivre ($\lambda_{\text{K}\alpha 1,2} = 1,5418 \text{ \AA}$) dans un montage en réflexion. Le diagramme a été enregistré entre 5 et 60°. Le temps d'acquisition est de 45 minutes. La localisation des maxima et l'indexation des pics ont été effectuées avec le logiciel REFLEX. La solution a été trouvée dans le système monoclinique C2/c avec $a = 18,6505(8)$, $b = 6,5932$ et $c = 7,4000(3) \text{ \AA}$, $\gamma = 99,10(1)^\circ$ et $V = 898,50(7) \text{ \AA}^3$.

L'affinement avec contrainte de maille en utilisant les paramètres trouvés précédemment (affinement de Le Bail) a conduit aux facteurs de confiance sur les profils R_p et R_{wp} de 0.0367 et 0.0532 respectivement. Pour obtenir ce fit convenable, la fonction de Thompson-Cox-Hastings et une fonction de résolution instrumentale ont été utilisées pour modéliser les

profils. La fonction de résolution a été déterminée en utilisant le standard LaB₆, bien adapté pour la géométrie en réflexion.

3-4-2 Résolution structurale et affinement Rietveld

La structure a été résolue *ab initio* dans l'espace direct à l'aide du logiciel FOX. Compte tenu de la formule déduite des mesures ATG, Mn(H₂O)₂(C₈H₄O₄), et du nombre d'unité formulaire par maille, Z = 4, l'unité asymétrique du modèle initial comprenait un site pour le manganèse, une molécule de téréphtahlate C₈H₄O₄ traitée tout d'abord comme un corps rigide en utilisant la matrice des contraintes (Z-Matrix) (voir Figure 9) et deux molécules d'eau. L'affinement du facteur d'occupation dynamique utilisé dans FOX montre qu'il y a un seul site pour les deux molécules d'eau et quatre sites pour les huit atomes de carbone du cycle aromatique. Le centre de gravité du cycle est situé sur un centre de symétrie. L'atome de manganèse de l'unité asymétrique se trouve sur la position spéciale (4a). Toutes les autres positions sont des positions générales. Le modèle préliminaire obtenu avec FOX qui comprend donc un site pour Mn, un site pour H₂O, 4 sites pour les atomes de carbone (C1-C4) et deux sites pour les atomes d'oxygène (O1 et O2) des fonctions carboxylate converge vers un R_{Bragg} de 19%.

L'affinement de la structure a été effectué par la méthode Rietveld avec le logiciel Fullprof-Suite. Des contraintes douces ont été appliquées sur les distances interatomiques de la composante organique de la structure : d(C-C)_{cycle} = 1,40 (1) Å, d(C-C) = 1,54 Å, d(C-O) = 1,25 (1) Å. Les paramètres d'affinement et structuraux sont reportés dans le Tableau 49. Les diffractogrammes observé et calculé sont représentés sur la Figure 129.

Tableau 49: paramètres cristallographiques et d'affinement Rietveld de la structure de Mn(H₂O)₂(C₈H₄O₄)

Composé	Mn(H ₂ O) ₂ (C ₈ H ₄ O ₄)
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	258
Système	Monoclinique
Groupe d'espace	C 2/c
a (Å)	18,6492(5)
b (Å)	6,5978(3)
c (Å)	7,4078(3)
β (deg)	99,085(1)
V (Å ³)	900,06(5)
Z	4
Dx (g.cm ⁻³)	1,593
Longueur d'onde (Å)	1.54419

Rangée 2 θ (°)	3-59.99
Nobs of points	3009
Nb de réflexions indépendantes	146
R _p	0,024
R _{wp}	0,034
χ^2	7,24
R _{Bragg}	0,056
R _F	0,056
Nb de paramètres de profil	15
Nb de paramètres dépendant de l'intensité	22

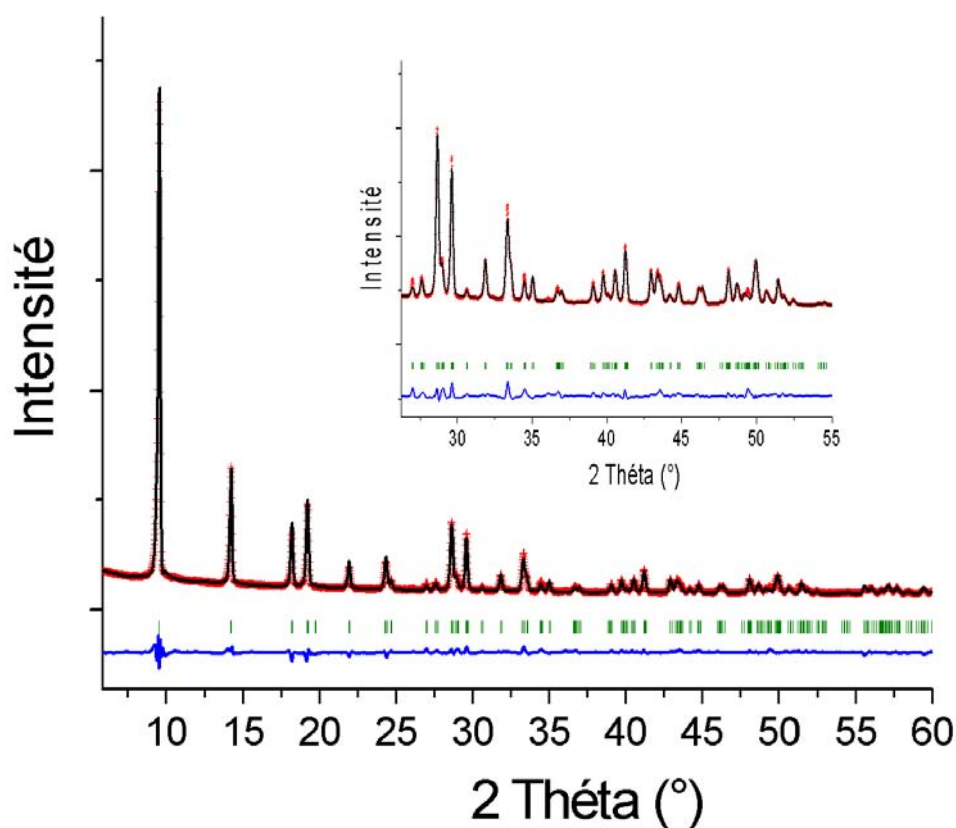


Figure 129: Diagramme Rietveld du composé $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$)

Les coordonnées atomiques affinées sont reportées dans le Tableau 50. Les distances interatomiques et les angles sont représentés dans le Tableau 51.

Tableau 50: Coordonnées atomiques de $Mn(H_2O)_2(C_8H_4O_4)$

Atomes	Site	X	Y	Z
Mn	4	0.25	0.25	0.5
C1	8	0.4676(3)	-0.1820(8)	0.437(2)
C2	8	0.5722(3)	0.0041(6)	0.600(2)
C3	8	0.5409(3)	-0.1760(9)	0.529(2)
C4	8	0.3515(3)	0.0042(7)	0.286(2)
O1	8	0.6875(3)	0.1592(8)	0.6967(7)
O2	8	0.1768(3)	0.3350(7)	0.2688(7)
OW	8	0.3025(3)	0.5418(6)	0.5188(9)

Tableau 51 : distances interatomiques (Å) et angles (°) du $Mn(H_2O)_2tp$

Atome	Atome	Distance (Å)	Atome	Atome	Atome	Angle (°)
Mn	O1	2 x 2,092 (6)	O1	C4	O2	117,8 (7)
	O2	2 x 2,091 (5)	C1	C2	C3	121,1 (8)
	O _w	2 x 2.154(4)	C2	C3	C1	120,8 (7)
			C3	C1	C2	120,8 (7)
C2	C4	1,537 (9)				
C2	C3	1,391 (8)				
C3	C1	1,391 (1)				
C1	C2	1,393 (4)				
C4	O1	1,273 (7)				
C4	O1	1,273 (8)				

3-4-3 Description structurale et discussion

Deux vues générales de la structure sont représentées sur la Figure 130 et la Figure 130. Les atomes de manganèse sont au centre d'un octaèdre dont les sommets sont occupés par les atomes d'oxygène des molécules de tp et les molécules d'eau. Quatre atomes d'oxygène provenant de quatre molécules de tp sont en position équatoriale, alors que deux atomes d'oxygène de deux molécules d'eau sont situés au sommet de l'octaèdre. Les octaèdres apparaissent isolés, reliés entre eux par les molécules de tp bis-bidentées (une molécule de tp est commune à quatre atomes de Mn). Les molécules de tp ont toutes la même orientation. Il est possible de considérer la structure comme formée de plans d'octaèdres (Figure 132) pontés par les molécules de dicarboxylates. La distance entre les

plans est de 6,48 Å, ce qui correspond à la longueur de la molécules de tp $\times \cos(\alpha)$ avec $\alpha = 27,7^\circ$, α étant l'angle représenté sur la Figure 131.

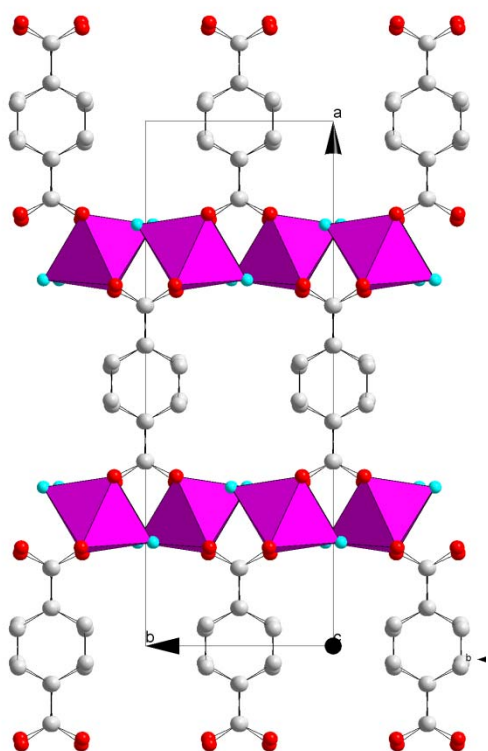


Figure 130: Projection de la structure de $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)$ selon $[100]$. (en rouge les O_{carb} et en bleu O de H_2O)

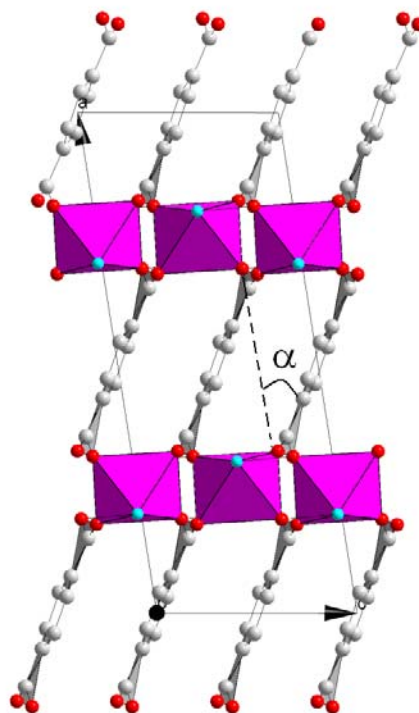


Figure 131: Projection de la structure de $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)$ selon $[010]$

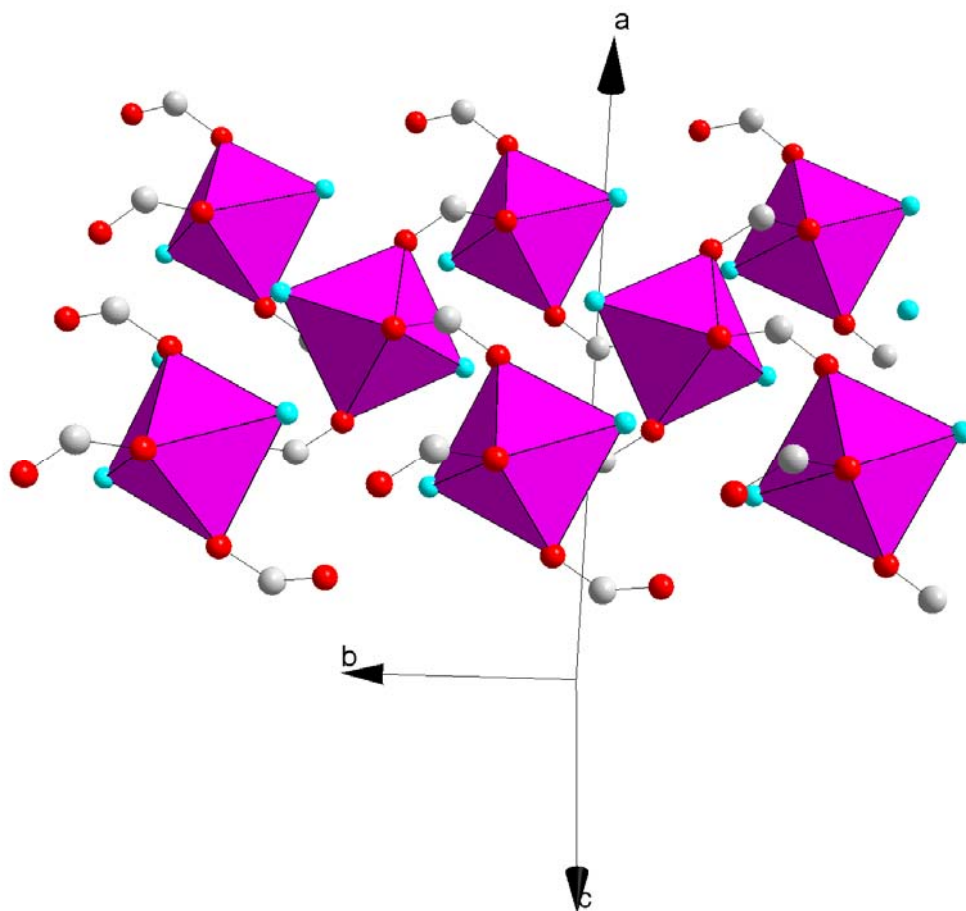


Figure 132 : Plan d'octaèdres du composé $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2\text{tp}$

3-5 Propriétés magnétiques

3-5-1 Mesures magnétiques

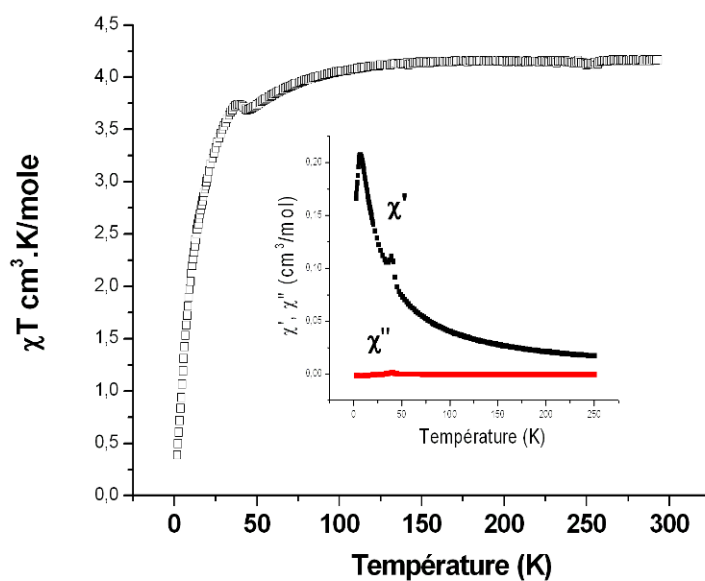


Figure 133: Produit χT en fonction de la température dans $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4)$. En insert, la variation des susceptibilités alternatives χ' et χ'' (1000 Hz) en fonction de la température.

La variation du produit χT en fonction de la température est représentée sur la Figure 133. Le produit χT vaut $4,0 \text{ cm}^3 \cdot \text{K}/\text{mole}$ à 300 K et reste pratiquement constant jusqu'à 150 K. Ensuite il diminue jusqu'à $3,75 \text{ cm}^3 \cdot \text{K}/\text{mole}$ quand la température descend à 43 K. Le produit χT remonte ensuite légèrement à la valeur de $3,80 \text{ cm}^3 \cdot \text{K}/\text{mole}$ à 38 K puis descend brutalement en tendant vers zéro quand la température atteint 2 K, ce qui suggère une mise en ordre antiferromagnétique des moments. Les courbes de susceptibilité alternative χ' présentent deux maxima. La présence du premier maximum très prononcé à $T_N = 6,2 \text{ K}$ et l'absence de signal sur la courbe χ'' à cette température indique qu'il s'agit d'une mise en ordre antiferromagnétique des moments. Au deuxième maximum à 39,7 K sur la courbe χ' correspond un signal à environ la même température sur la courbe χ'' . Ce comportement typique d'un composé ferromagnétique doit être attribuée à Mn_2O_3 , présent comme impureté mais indécélable par DRX. L'épaule dans la courbe de χT vers 43 K doit être attribué à cette impureté ferromagnétique.

L'inverse de la susceptibilité χ^{-1} entre 60 et 260 K, c.-à-d dans le domaine paramagnétique varie de manière linéaire come le montre la Figure 134. Le fit de la droite conduit à une constante de Curie Weiss de $4,3 \text{ emu} \cdot \text{K}/\text{mol}$, une température $\theta_p = -7,9 \text{ K}$ et un moment effectif $\mu_{\text{eff}} = 5,86 \mu_B$, ce qui est en accord avec un cation $\text{Mn}^{2+} 3d^5$ dans une configuration haut spin.

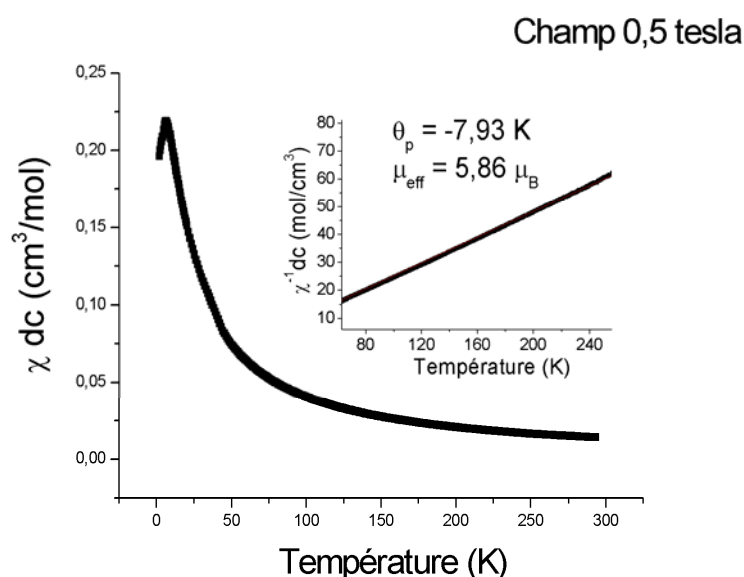


Figure 134 : Susceptibilité magnétique DC en fonction de la température du composé $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2\text{tp}$, en insert l'inverse de la susceptibilité magnétique

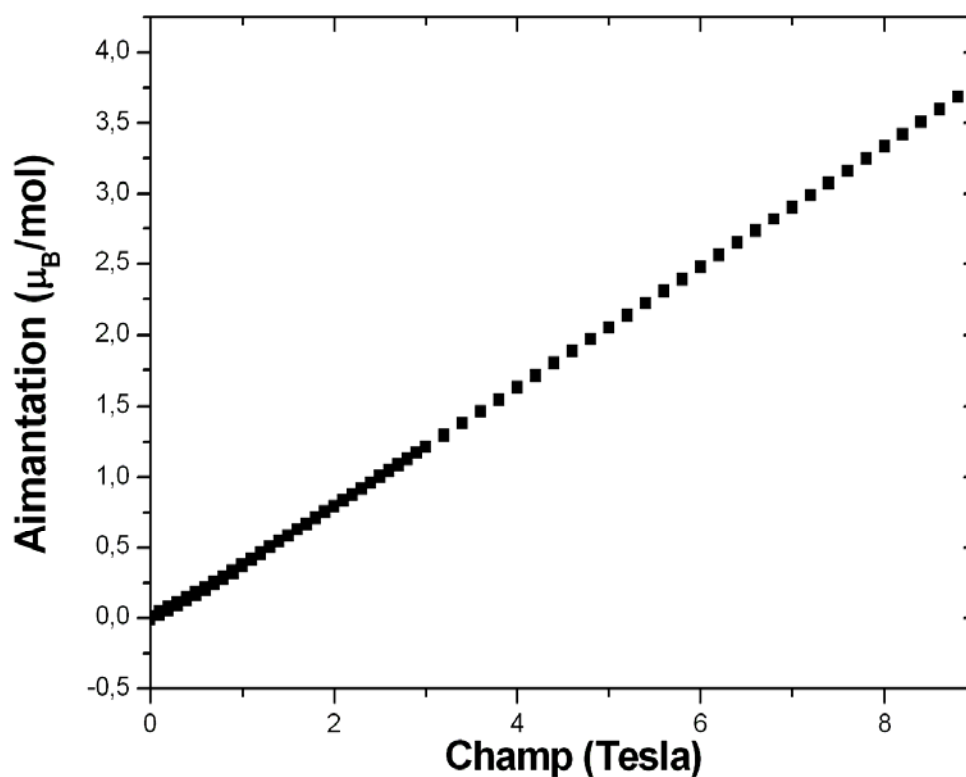


Figure 135: Aimantation en fonction du champ dans $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)$.

L'aimantation de $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)$ varie de façon linéaire quand le champ magnétique appliqué augmente de zéro à 9 Tesla. Ce résultat est en accord avec le comportement AF vu précédemment.

3-5-2 Structure magnétique par diffraction des neutrons sur poudre

3-5-2-1 Evolution des diagrammes en fonction de la température

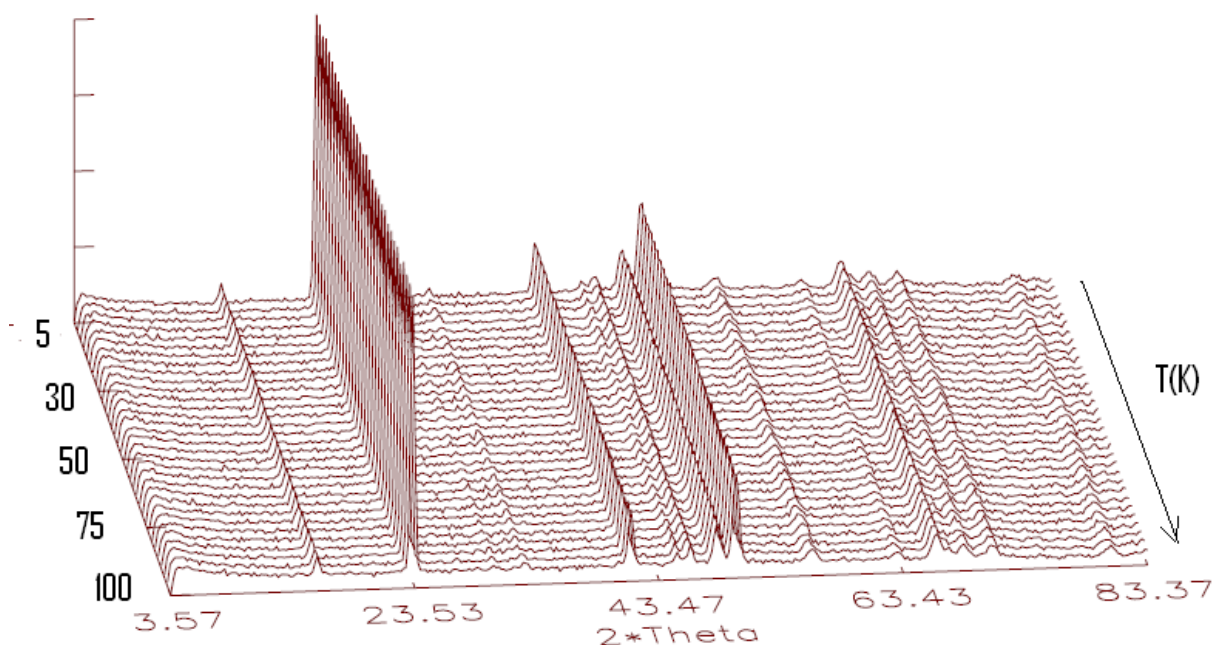


Figure 136: Diagrammes neutroniques en fonction de la température enregistrés sur D1B (ILL)

L'évolution des diagrammes de diffraction des neutrons entre 100 et 5 K est représentée sur la Figure 136. Aucun pic supplémentaire n'apparaît, ce qui signifie probablement que la température de l'échantillon reste au dessus de la température de transition magnétique ($T_N = 6,2$ K).

Par contre la mesure à 2 K montre que des pics supplémentaires apparaissent. Notamment le pic magnétique (001) clairement visible sur la Figure 137. L'abaissement de symétrie du diagramme à basse température conduit à considérer une structure magnétique constituée de quatre atomes de manganèse dans une maille de même dimension mais de groupe d'espace P-1 (voir plus loin). On peut remarquer dans le domaine angulaire 15-35° (voir en insert) les réflexions **001** et **-401** d'origine purement magnétique.

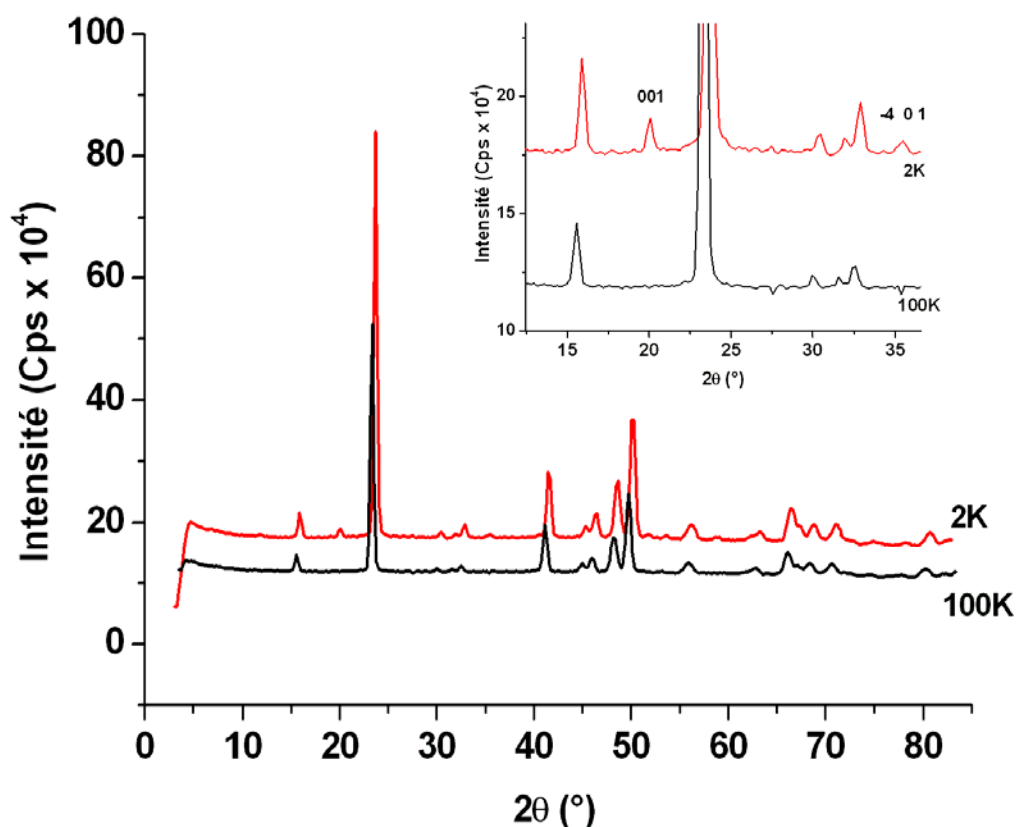


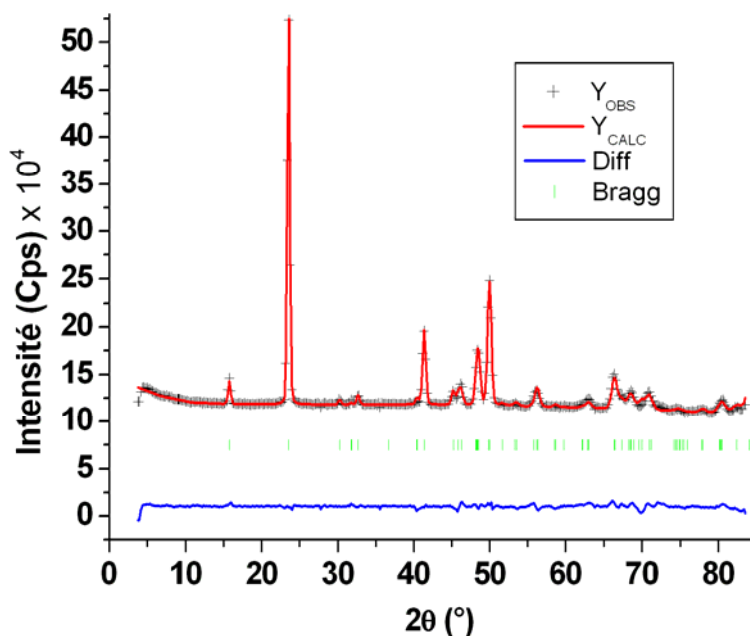
Figure 137: Comparaison des diagrammes neutroniques à 100 et 2 K. $\lambda = 2,50 \text{ \AA}$

3-5-2-2 Affinement Rietveld de la structure nucléaire à 100K

Les paramètres de l'affinement Rietveld du diagramme neutronique mesuré à 100 K sont reportés dans le Tableau 52. Les coordonnées atomiques des atomes, hormis les atomes d'hydrogène, sont fixées aux valeurs obtenues par DRX. Treize paramètres dépendant de l'intensité ont été affinés. Ils correspondent aux coordonnées des quatre atomes d'hydrogène de l'unité asymétrique plus le facteur de température général. Ces mesures ont donc permis de localiser les atomes d'hydrogène trop légers pour l'être par DRX. Les distances C-H (groupement tp) et O-H (molécules d'eau) ont tout de même été fixées aux valeurs de 0,96 et 1,10 Å respectivement. Le diagramme Rietveld correspondant est montré sur la Figure 138.

Tableau 52: paramètres cristallographiques et d'affinement Rietveld du diagramme neutron à 100 K.

Composé	Mn(H₂O)₂(C₈H₄O₄)
Groupe d'espace	C 2/c
a (Å)	18,432(5)
b (Å)	6,505(3)
c (Å)	7,307(2)
β (deg)	98,22(3)
V (Å ³)	867,2(1)
Rangée 2θ (°)	5-85
Nobs of points	400
Nb de réflexions indépendantes	99
R _p	0,010
R _{wp}	0,016
R _{Bragg}	0,075
R _F	0,098
Nb de paramètres de profil	6
Nb de paramètres dépendant de l'intensité	13

Figure 138: Affinement Rietveld du diagramme neutronique à 100 K de $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)$, $\lambda = 2,50 \text{ \AA}$.

Les coordonnées des quatre atomes d'hydrogène de l'unité asymétrique ainsi obtenues sont reportées dans le Tableau 53. Les atomes H1 et H2 sont ceux de la molécule d'eau et les atomes H3 et H4 sont ceux liés respectivement à C1 et C3 (voir le Tableau 50).

Tableau 53 : Position des atomes d'hydrogène obtenue par diffraction des neutrons.

Atomes		x	y	Z
H1	OW	0,442(4)	-0.317(7)	0.383(8)
H2	OW	0.578(3)	-0.304(7)	0.578(9)
H3	C1	0.340(2)	0.626(5)	0.489(6)
H4	C3	0.275(2)	0.612(6)	0.600(4)

3-5-2-3 Structure magnétique à 2K

Les paramètres d'affinement du diagramme neutronique à 2 K sont reportés dans le Tableau 54. Le diagramme Rietveld à 2 K est reporté sur la Figure 139. Seuls trois paramètres dépendant de l'intensité sont laissés libres durant l'affinement. Il s'agit de l'orientation préférentielle (sa valeur reste proche de l'unité signifiant qu'elle est peu importante) et surtout le moment magnétique sur les atomes de manganèse. La présence de la raie magnétique 001 signifie que les moments ne respecte pas le petit miroir c ($l = 2n+1$).

Tableau 54 paramètres d'affinement du diagramme neutronique à 2 K du $Mn(H_2O)_2(C_8H_4O_4)$

Composé	$Mn(H_2O)_2(C_8H_4O_4)$
Groupe d'espace	C2/c (structure nucléaire) P-1 (structure magnétique)
a (Å)	18,447(5)
b (Å)	6,520(2)
c (Å)	7,321(1)
β (deg)	97,99(1)
V (Å ³)	872,1(1)
Rangée 2 θ (°)	5-85
Nobs of points	400
Nb de réflexions indépendantes	498
R _p	0,009
R _{wp}	0,014
R _{Bragg}	0,098
R _F	0,098
R _{magn}	0,10
Nb de paramètres de profil	11
Nb de paramètres dépendant de l'intensité	3

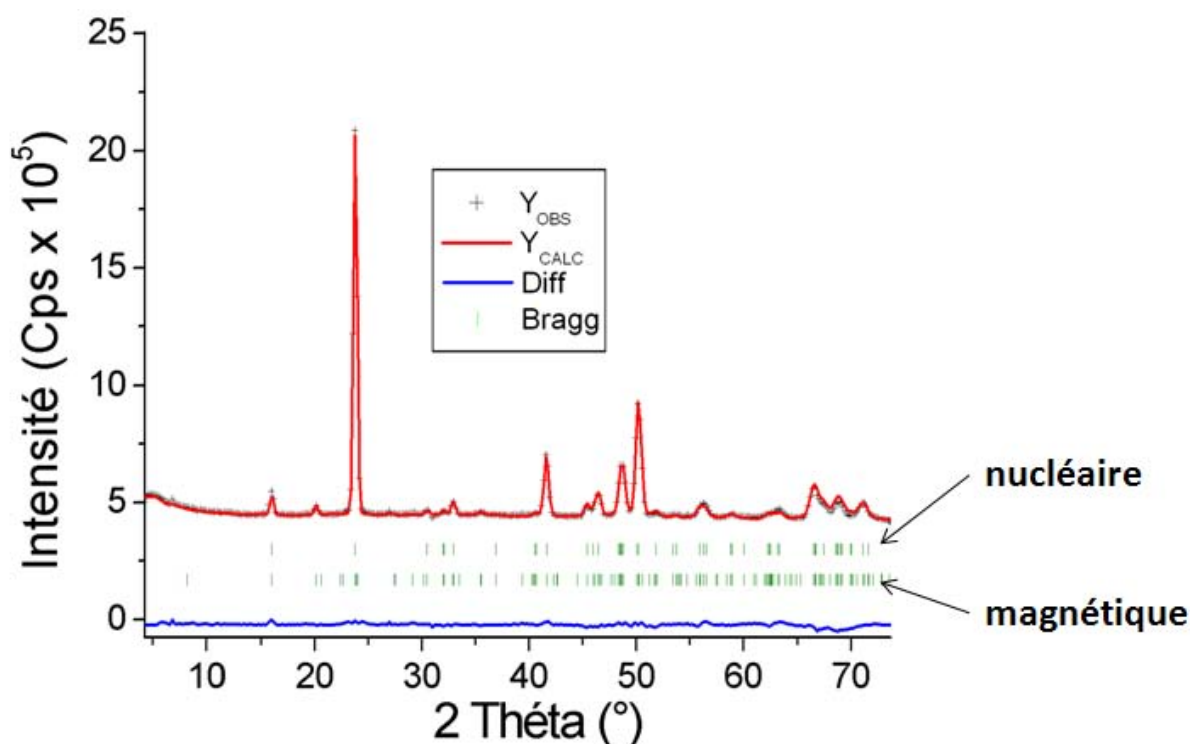


Figure 139: Affinement Rietveld du diagramme neutronique à 2 K de $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)$, $\lambda = 2,50 \text{ \AA}$.

L'affinement Rietveld conduit est cohérent avec les mesures magnétiques, c.-à-d. un arrangement antiferromagnétique avec une valeur des moments magnétiques égale à $4,2(2) \mu_B$. Les réflexions (hkl) avec $h+k = 2n+1$ ne sont pas visibles ce qui implique que l'orientation respecte le mode de réseau C. L'apparition des réflexions (00l) avec l impaire implique l'arrangement des moments magnétiques est anti petit miroir c. La structure magnétique est représentée sur la Figure 140.

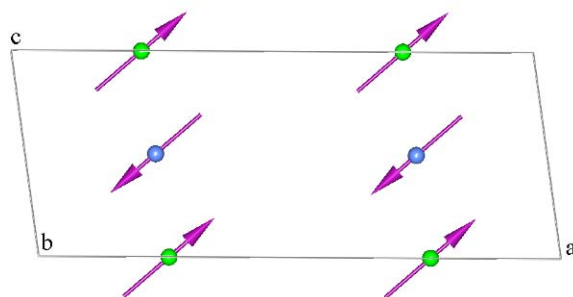


Figure 140 : structure magnétique du $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)$ montrant uniquement les moments sur les atomes de manganèse

Les moments magnétiques sont situés dans le plan **ac** avec une composante nulle suivant l'axe b. Les angles formés par l'axe des moments et les axes a et c sont de 57° et de 42°

respectivement. D'un point de vue local, les moments font un angle de 18° avec les plans carrés équatoriaux des octaèdres (atomes en rouge), comme le montre la Figure 141. La projection du moment sur le plan équatorial est dirigée suivant la diagonale de ce plan.

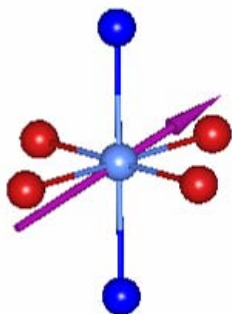


Figure 141 : Orientation du moment par rapport aux atomes de l'octaèdre « MnO6 »

3-6 Conclusion

$\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)$ rentre dans la catégorie des polymères de coordination, puisque les octaèdres centrés par les atomes Mn^{2+} sont isolés dans le sens où ils ne partagent ni arêtes, sommets ou faces (structure 0D). Ils sont par contre reliés par les fonctions carboxylates si bien que l'interaction magnétique d'un centre à l'autre à l'intérieur d'un feuillet (voir Figure 132) se fait par l'intermédiaire de la fonction carboxylique: M-O-C-O-M .

Les mesures magnétiques et la structure magnétique à 2 K montrent que l'interaction entre les deux centres magnétiques est antiferromagnétique, avec des moments qui sortent légèrement du plan des octaèdres. La mise en ordre AF 3D implique donc que l'interaction magnétique soit également conduite entre les plans par l'intermédiaire des fonctions carboxylates. D'autres polymères de coordination contenant des métaux de transition de la première série (Mn, Fe, Co, Ni, V) et montrant des propriétés magnétiques sont répertoriés dans [106].

Chapitre 4 Etude magnétique des hydroxy-téréphtalates de fer et de manganèse

Les propriétés structurales et magnétiques des composés de type $M(II)_2(OH)_2tp$ ($M = Fe, Mn, Co, Cu$) ont fait l'objet de nombreuses études par diffraction des rayons X et/ou par mesures magnétiques macroscopiques.[5, 7, 86, 87, 107, 108]. Par ailleurs, seule la structure magnétique du composé au cobalt a été déterminée par Feyerherm et al. [86] par diffraction des neutrons sur poudre.

Au cours de ce travail, nous avons étudié les hydroxy-téréphtalates de fer et de manganèse par diffraction des neutrons sur poudre et spectroscopie Mössbauer du ^{57}Fe . Les résultats de cette étude sont développés dans ce chapitre.

Données bibliographiques

Le Tableau 55 regroupe les paramètres structuraux et les propriétés magnétiques connus pour cette famille de composés $M(II)_2(OH)_2tp$ au début de notre étude.

Tableau 55 : Principales caractéristiques structurales et magnétiques des composés $M(II)_2(OH)_2(tp)$ avec $M = Mn, Fe, Co, Cu$ et Ni

M(II)	configuration électronique	groupe d'espace	paramètres de maille (Å)	magnétisme	réfs.
Mn	$3d^5$	C2/m	$a = 19,967$ $b = 3,399$ $c = 6,523$ $\beta = 95,26^\circ$	Antiferro. $\theta_p = -8$ K $T_N = 33$ K	présent travail
Fe	$3d^6$	C2/m	$a = 19,917$ $b = 3,362$ $c = 6,327$ $\beta = 95,22^\circ$	Antiferro. $\theta_p = -165$ K $T_N = 65$ K	[5]
Co	$3d^7$	C2/m	$a = 19,943$ $b = 3,289$ $c = 6,289$ $\beta = 95,75^\circ$	Antiferro $\theta_p = -48$ K $T_N = 48$ K	[7, 86]
Ni	$3d^8$	P-1	$a = 10,019$ $b = 6,272$ $c = 3,319$ $\alpha = 90,18^\circ$ $\beta = 99,37^\circ$ $\gamma = 96,34^\circ$	Ferro. $\theta_p = 6,12$ K $T_C = 4,5$ K	présent travail
Cu	$3d^9$	P-1	$a = 10,143$ $b = 6,339$ $c = 3,484$ $\alpha = 99,17^\circ$ $\beta = 95,75^\circ$ $\gamma = 98,76^\circ$	Ferro. $\theta_p = 25$ K $T_C = 4,8$ K	[87]

Description de la structure des composés $M(II)_2(OH)_2(tp)$ avec $M = Mn, Fe, Co$

Ces matériaux ont des structures lamellaires composées de feuillets d'hydroxyde de $M(II)$ en coordination octaédrique. Les feuillets adjacents sont pontés par les anions $tp = C_8H_4O_4^{2-}$ (Figure 142). Les octaèdres de coordination du métal sont ainsi formés par les atomes d'oxygène des ions hydroxydes (OH^-) et des groupements carboxylates (COO^-). La molécule de tp intercalée dans l'espace interfeuillelet implique une distance entre les plans métalliques d'environ 10 Å. La Figure 142 illustre le greffage de la molécule de téréphtalate entre les plans métalliques.

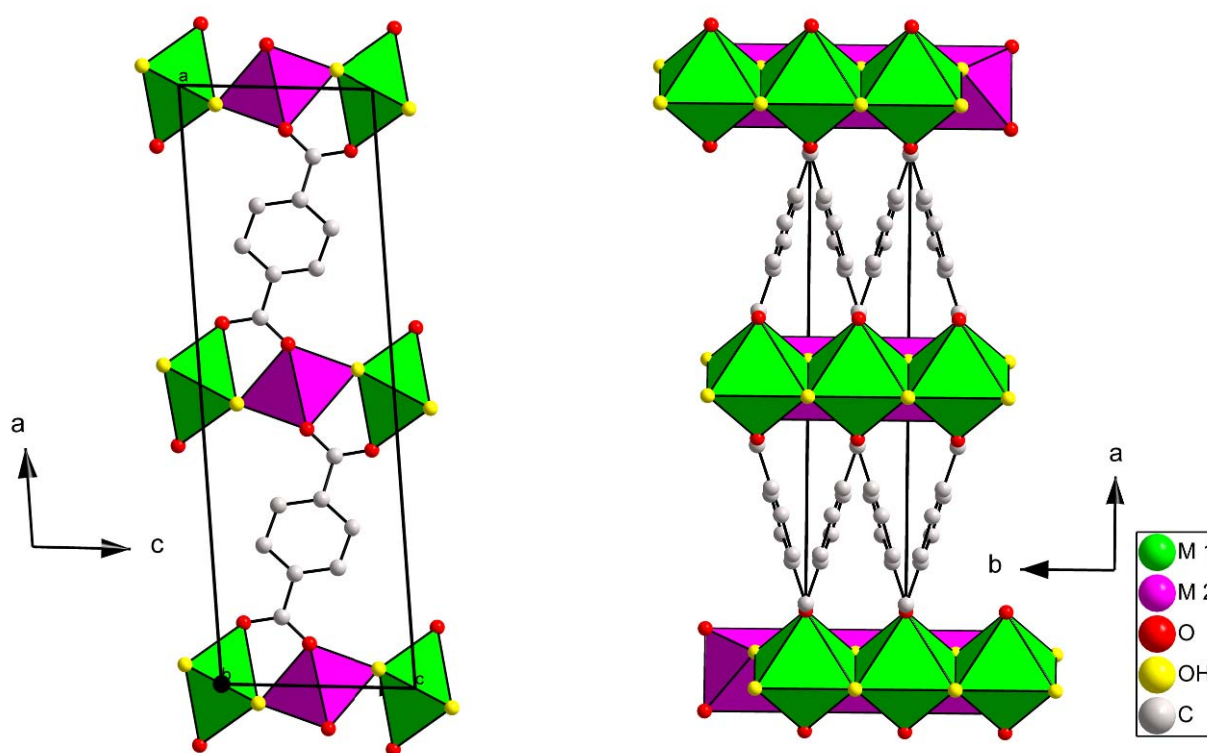


Figure 142 : Représentation de la maille des composés $M(II)_2(OH)_2(tp)$ avec $M = (Co, Fe, Mn)$

La symétrie $C2/m$ des composés base (Co, Fe ou Mn) est due au désordre dans l'arrangement des molécules de téréphtalate dans les espaces interfeuillelets (Fig. 142).

Analyse des sites métalliques

Les atomes métalliques occupent deux sites cristallographiquement indépendants M1 et M2 (Figure 143):

- * le site M1 centre un octaèdre formé par quatre ions OH^- et deux atomes d'oxygène des groupements carboxylates,
- * le site M2 centre un octaèdre formé par quatre oxygènes des fonctions carboxylates et deux ions hydroxydes.

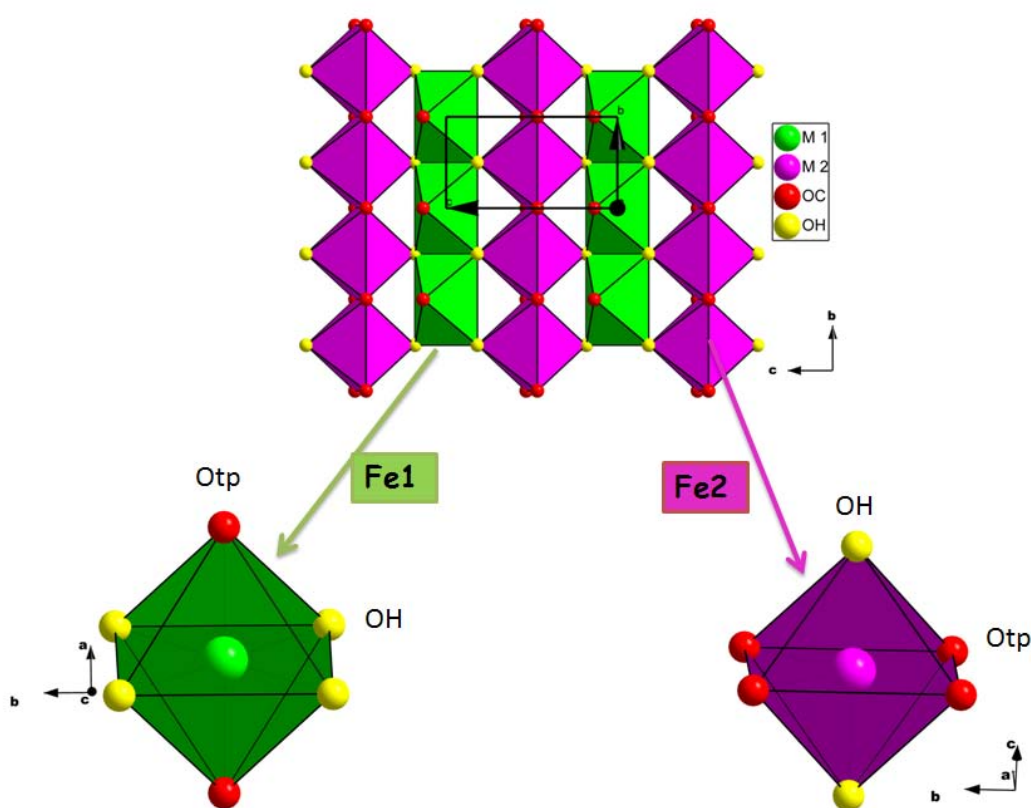


Figure 143 : plan d'octaèdre suivant l'axe *a* dans les composés $\text{M(II)}_2(\text{OH})_2\text{tp}$

L'analyse des distances $\text{M}_i\text{-O}$ (Tableau 56) montre que l'octaèdre $[\text{M1O}_6]$ est relativement régulier ($\text{M1-O} \sim 2,14 \text{ \AA}$) tandis que l'octaèdre $[\text{M2O}_6]$ est aplati dans la direction HO-M2-OH ($2,03 \text{ \AA}$ contre $2,19 \text{ \AA}$ dans le plan de l'octaèdre). Notons également que l'axe " COO-M1-OOC " du site M1 est proche de la direction *a* tandis que l'axe " HO-M2-OH " du site M2 s'aligne le long de la direction *c* (Figure 143).

Tableau 56 : distances interatomiques (Å) M_i-O dans les composés $M(II)_2(OH)_2tp$

M	Mn [109]	Fe [109]	Co [7]
M1	Mn1	Fe1	Co1
-Otp	2 x 2,278	2 x 2,157	2 x 2,105
-OH	4 x 2,173	4 x 2,128	4 x 2,182
M2	Mn2	Fe2	Co2
-Otp	4 x 2,235	4 x 2,189	4 x 2,204
-OH	2 x 2,103	2 x 2,027	2 x 2,000

Analyse des feuillets métalliques

Les octaédres $[M1O_6]$ et $[M2O_6]$ forment respectivement des files infinies le long de l'axe b par mise en commun d'arêtes constituées d'ions hydroxydes pour M1 ou d'atomes d'oxygène des groupements carboxylate pour M2 (Figure 143). Les files $M1_\infty$ et $M2_\infty$ échangent des sommets hydroxydes le long de c (Figure 143). Ces files d'octaédres forment ainsi des feuillets bidimensionnels infinis (100).

Les principales distances intermétalliques et les angles M_i-O-M_i observés dans cette famille de composés sont regroupés dans le Tableau 57.

Tableau 57 : principales distances intermétalliques et angles $O-M_i-O$ dans les composés $M(II)_2(OH)_2tp$

			Mn	Fe	Co	Cu
Distance (Å)	1	M1-M2	3,677	3,582	3,55	3,854
	2	M1-M2	3,677	3,582	3,55	3,374
	3	M1-M1 et M2-M2	3,398	3,361	3,289	3,484
Angles (°)	1	M1- μ_3 OH-M2	115,3	116,0	115,9	113,8
	2	M1- μ_3 OH-M1	102,7	102,5	98,0	102,6
	3	M1- μ_3 OH-M2	115,9	116,6	116,2	121,7
	4	M2- μ_2 O-M2	98,2	98,8	96,4	92,0

4-1 Structure magnétique du téréphtalate de fer

4-1-1 Diffraction des neutrons sur poudre

De nombreux diagrammes de diffraction neutronique ont été enregistrés sur la ligne D1B de l'ILL à Grenoble (France) entre 100 et 2 K ($\lambda = 2.52 \text{ \AA}$).

4-1-1-1 Structure nucléaire à 100K

Un diffractogramme enregistré à 100 K (*domaine paramagnétique*) est présenté Figure 144. En plus des réflexions nucléaires propres au téréphtalate de fer, on observe la présence de pics supplémentaires que nous avons pu attribuer aux deux impuretés suivantes : la magnétite Fe_3O_4 et l'acide téréphtalique (*qui n'a pas réagi pendant la synthèse*) [110]. Ces réflexions ont été isolées dans des "zones exclues" lors des affinements (procédure Fullprof_Suite). Une procédure identique sera utilisée lors de l'analyse du diffractogramme enregistré à 2K.

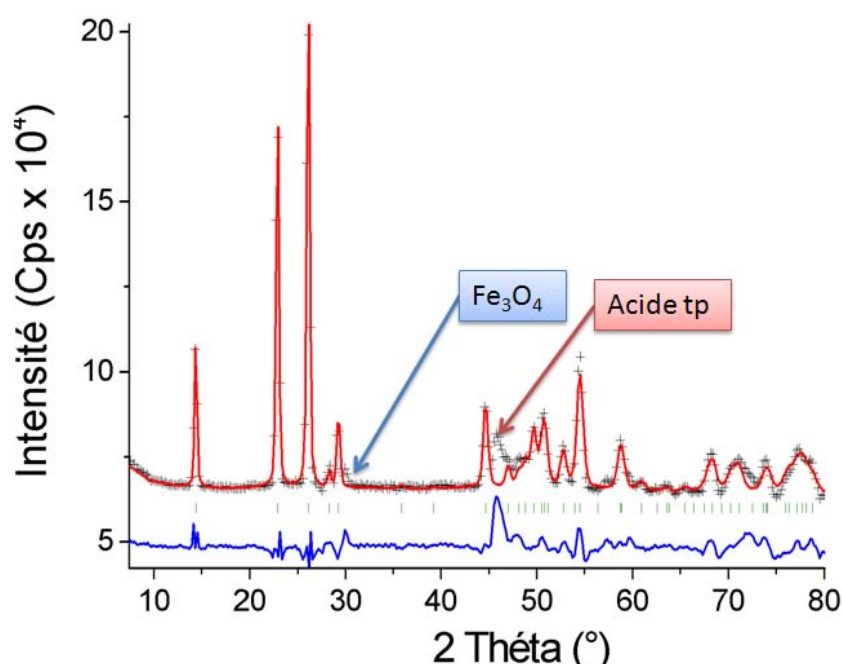


Figure 144: affinement Rietveld du téréphtalate de fer à 100K ($\lambda = 2,52 \text{ \AA}$)

Les affinements ont été conduits avec les coordonnées atomiques affinées par diffraction des rayons X [5, 109]. Par contre, les atomes d'hydrogène ont été ajoutés géométriquement et leurs coordonnées atomiques ont été affinées sous contraintes douces (cf. partie II, 3-5-2-2). Les paramètres de l'affinement sont rassemblés dans le Tableau 58 et l'ajustement est présenté Figure 144.

Tableau 58 : paramètres cristallographiques et d'affinement Rietveld du diagramme neutron à 100 K.

Composé	Fe(OH)₂(C₈H₄O₄)
Groupe d'espace	C 2/m
a (Å)	19,850 (9)
b (Å)	3,341 (1)
c (Å)	6,303 (1)
β (deg)	95,01 (2)
V (Å ³)	416,47 (33)
Rangée 2θ (°)	3,75-83,37
N _{obs} de points	400
Nb de réflexions indépendantes	110
R _p	0,016
R _{wp}	0,028
R _{Bragg}	0,125
R _F	0,084
Nb de paramètres de profil	9
Nb de paramètres dépendant de l'intensité	9

Le Tableau 59 regroupe les coordonnées atomiques. L'atome H1 correspond à l'ion hydroxyde (OH) et les atomes H2 et H3 sont liés aux atomes (C3) et (C4) respectivement.

Tableau 59 : Coordonnées atomiques du Fe(OH)₂(C₈H₄O₄)

Atome	x	y	z
Fe1	0,000	0,000	0,000
Fe2	0,000	0,500	0,500
C1	0,115	0,049	0,336
C2	0,187	0,169	0,423
C3	0,265	0,266	0,727
C4	0,201	0,141	0,645
O1	0,073	0,000	0,478
O2	0,102	0,000	0,135
OH	0,031	-0,500	0,825
H1	0,0805 (9)	0,500	0,814 (16)
H2	0,2929 (33)	0,731 (19)	0,864 (6)
H3	0,1612 (24)	0,152 (27)	0,726 (11)

4-1-1-2 Structure magnétique à 2K

La Figure 145 présente une rampe thermique enregistrée entre 190 et 17 K. En dessous de 65K, des pics supplémentaires apparaissent sur les diffractogrammes. Ces réflexions d'origine magnétique sont caractéristiques d'une mise en ordre antiferromagnétique des moments des atomes de fer, en accord avec les mesures magnétiques macroscopiques ($T_N = 64$ K) [5].

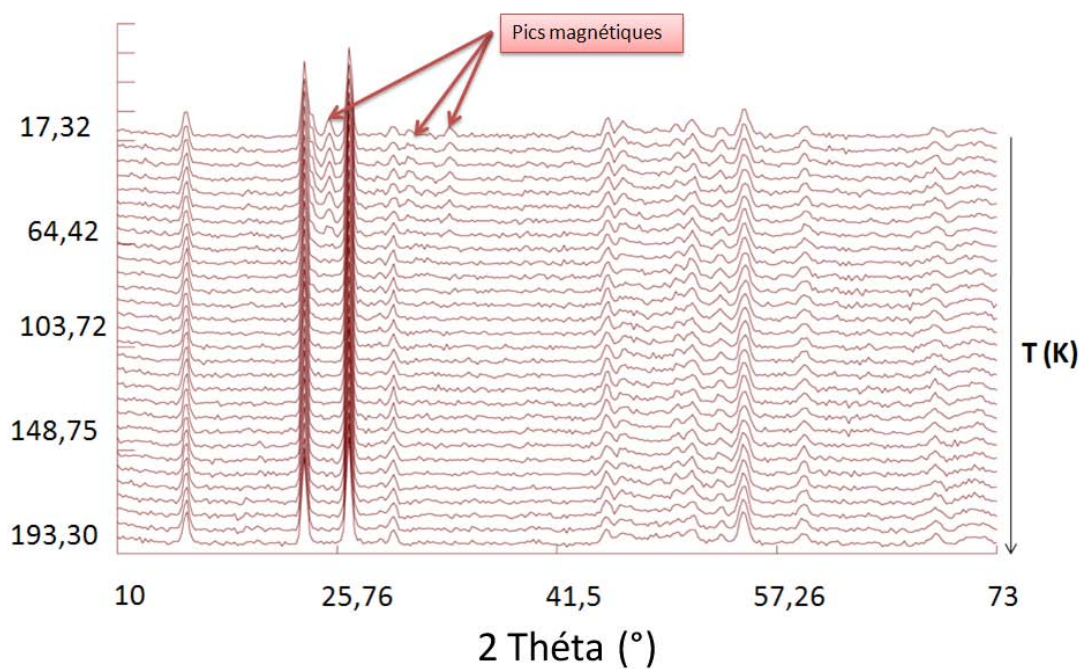


Figure 145: Diagrammes neutronique du $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{tp}$ enregistrés sur la ligne D1b ($\lambda = 2,5 \text{ \AA}$)

La Figure 146 montre un diffractogramme "différence" entre deux diffractogrammes enregistrés à 100 K et 2 K, respectivement.

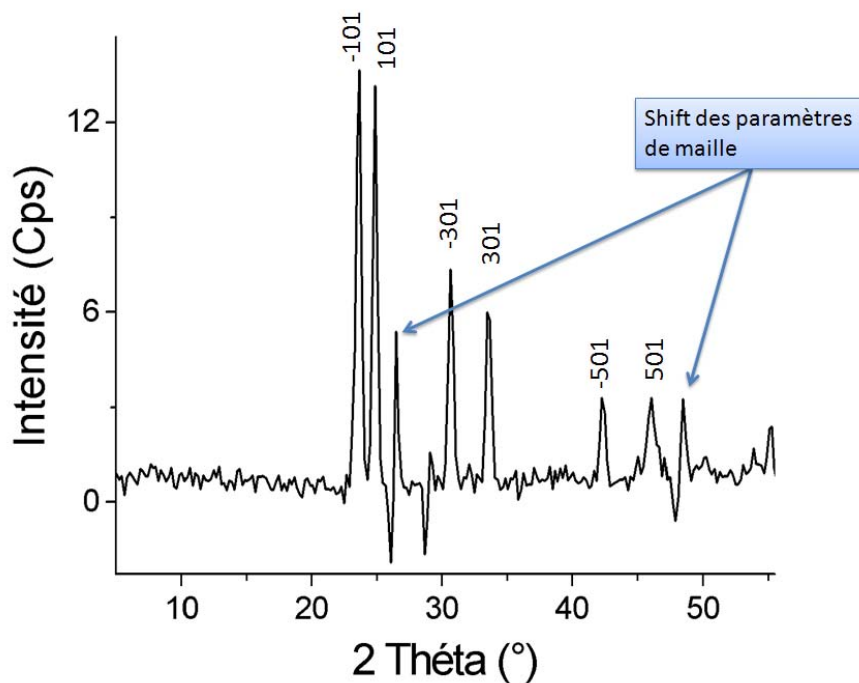


Figure 146: Diffractogramme "différence" montrant les pics magnétiques ($\lambda = 2,52 \text{ \AA}$)

Les pics magnétiques s'indexent aisément dans la maille nucléaire selon (-101) , (101) , (-301) , (301) , (-501) et (501) . Toutes ces réflexions sont de type $(h0l)$ avec $h = 2n+1$ et imposent que la structure magnétique est anti mode de réseau C, c'est-à-dire que chacun des deux sous-réseaux Fe1 et Fe2 est antiferromagnétique. Dans ces conditions, l'absence des réflexions $(0k0)$ imposent que les moments s'alignent le long de l'axe b . L'absence des réflexions $(h00)$ imposent que les moments des atomes Fe1 et Fe2 aient des amplitudes voisines, avec un écart d'au maximum $0,4 \mu_B$, selon nos simulations.

Le meilleur affinement conduit à l'arrangement magnétique présenté Figure 147 : les moments des atomes Fe1 et Fe2 sont parallèles à l'axe b avec une amplitude de l'ordre de $3,6 \mu_B$, valeur en accord avec celle attendue pour des ions Fe^{2+} en configuration octa. Haut spin.

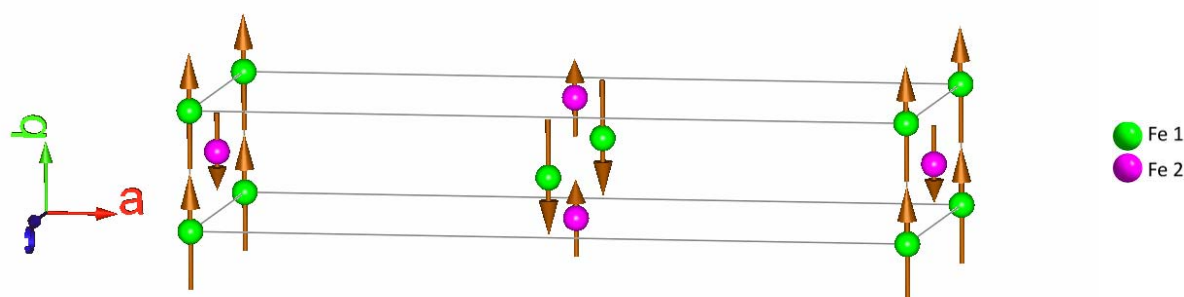


Figure 147 : Structure magnétique dans le composé $Fe_2(OH)_2tp$

En revanche, le manque de données magnétiques (*une seule famille de plans $(h01)$*) ne permet ni de préciser la différence entre l'amplitude des moments magnétiques portés par les atomes Fe1 et Fe2 ni même de déterminer sans ambiguïté lequel des deux sites porterait le moment le plus grand. Trois affinements effectués en supposant que (1) les atomes Fe1 et Fe2 portent exactement les mêmes moments (2) le site Fe1 porte un moment plus grand que le site Fe2 (3) le site Fe2 porte un moment plus grand que le site Fe1 (Tableau 60 et Figure 148) confirment clairement cette observation.

Tableau 60 : paramètres d'affinement du diagramme neutronique à 2 K du $Fe_2(OH)_2(C_8H_4O_4)$

Composé	$Fe_2(OH)_2(C_8H_4O_4)$		
Groupe d'espace	C2/m (structure nucléaire)	P-1 (structure magnétique)	
	Affinement 1	Affinement 2	Affinement 3
	mM1 = mM2	mM1 > mM2	mM1 < mM2
mFe1 (μ_B)	3,68 (4)	3,9 (1)	3,5 (1)
mFe2 (μ_B)	3,68 (4)	3,5 (1)	3,9 (1)
R _p	0,009	0,009	0,009
R _{wp}	0,012	0,012	0,012
R _{Bragg}	0,055	0,055	0,055
R _F	0,056	0,056	0,056
R _{magn}	0,074	0,072	0,070
a (Å)	19,941 (7)		
b (Å)	3,356 (1)		
c (Å)	6,330 (2)		
β (deg)	94,95 (2)		
V (Å ³)	422,1 (2)		
Rangée 2 θ (°)	3,75-68		
Nombre de points observés	400		
Nb de réflexions indépendantes			
- nucléaires	110		
- magnétiques	359		
Nb de paramètres de profil	11		
Nb de paramètres dépendant de l'intensité	3		

La seule conclusion importante de cette analyse est que les amplitudes des moments magnétiques portés par les atomes Fe1 et Fe2 peuvent valoir au maximum 3,5 et 3,9 μ_B . En effet, au delà de cet écart, on observerait l'apparition de la réflexion (100).

Remarque : Il est important de signaler qu'un comportement analogue doit être observé avec le composé isotype au cobalt. Dans leur papier, à partir de données neutroniques similaires, Feyerherm et al. [86] attribuent au Co1 un moment de 2,3 μ_B et au Co2 un moment de 3,8 μ_B pour une valeur théorique de 3 μ_B pour un ion Co^{2+} HS. Ils en concluent que le moment du Co2 est exalté par un moment orbital d'environ 0,8 μ_B , le moment réduit du Co1 s'expliquant par des considérations assez obscures d'axes d'aimantation "facile ou dur". L'étude par spectrométrie Mössbauer développée ci-dessous montre qu'ils se sont simplement trompés dans l'attribution des moments aux sites 1 et 2.

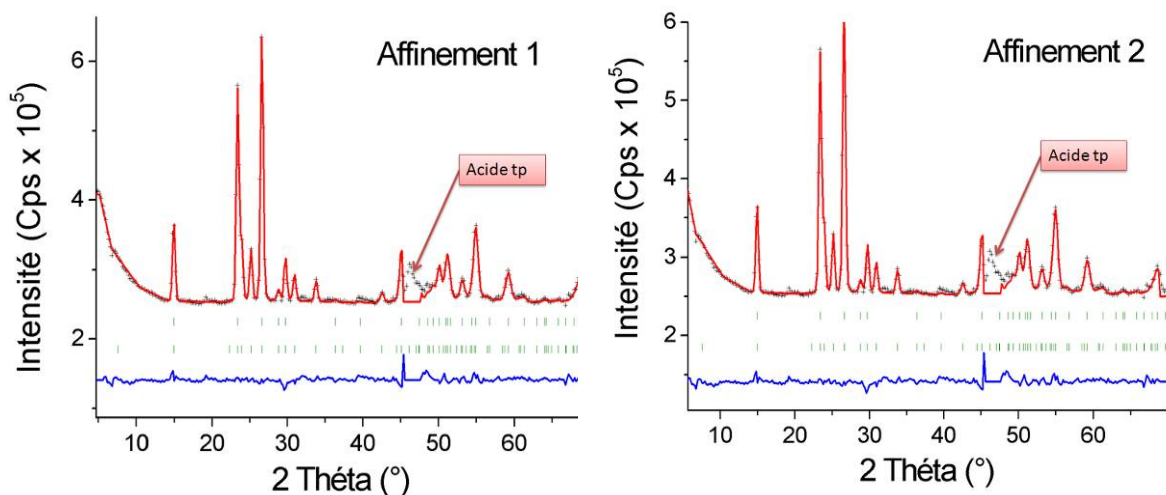


Figure 148 : Affinements Rietveld (1 et 2) du $\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)$ à 2K, $\lambda = 2,5 \text{ \AA}$

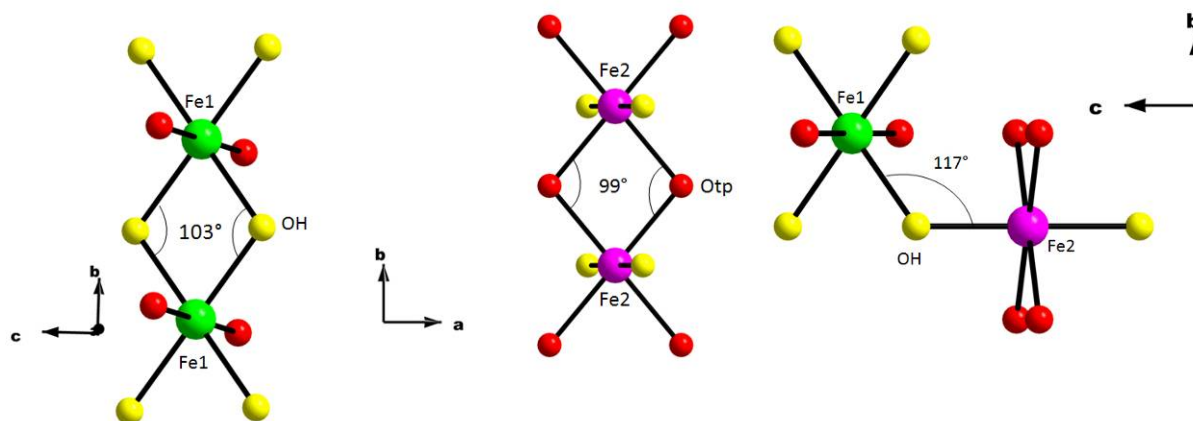


Figure 149 : Interactions magnétiques Fe1-Fe1, Fe2-Fe2 et Fe1-Fe2

Analyse des interactions magnétiques

La structure magnétique de $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{tp}$ est simplement constituée de files $[\text{M1O}_6]$ et $[\text{M2O}_6]$ ferromagnétiques, couplées antiferromagnétiquement entre elles ; les moments s'alignent le long de l'axe $[010]$ de ces files. Les axes faciles des sites Fe1 et Fe2 sont ainsi orientés le long de la médiane du plan de base de leur octaèdre de coordination respectif (Figure 143 et Figure 149). Ces couplages sont en parfait accord avec les règles de Goodenough [111]. Ainsi (Figure 149), les angles "Fe1-OH-Fe1" et "Fe2-Otp-Fe2" valent respectivement 99° et 103° impliquant un couplage faiblement ferromagnétique le long des files $[010]$. L'angle de couplage Fe1-OH-Fe2 vaut 117° , valeur cohérente avec un faible couplage antiferromagnétique entre les files de fer. Ces observations sont en accord avec la faible valeur de la température de Néel de ce matériau ($T_N = 64 \text{ K}$).

4-1-2 Spectroscopie Mössbauer du ^{57}Fe

La présence de fer dans la série $\text{M}^{\text{II}}(\text{OH})_2\text{tp}$ nous a amené à entreprendre une étude par spectrométrie Mössbauer. La Figure 150 présente trois spectres enregistrés à 300, 100 et 10 K.

Domaine paramagnétique

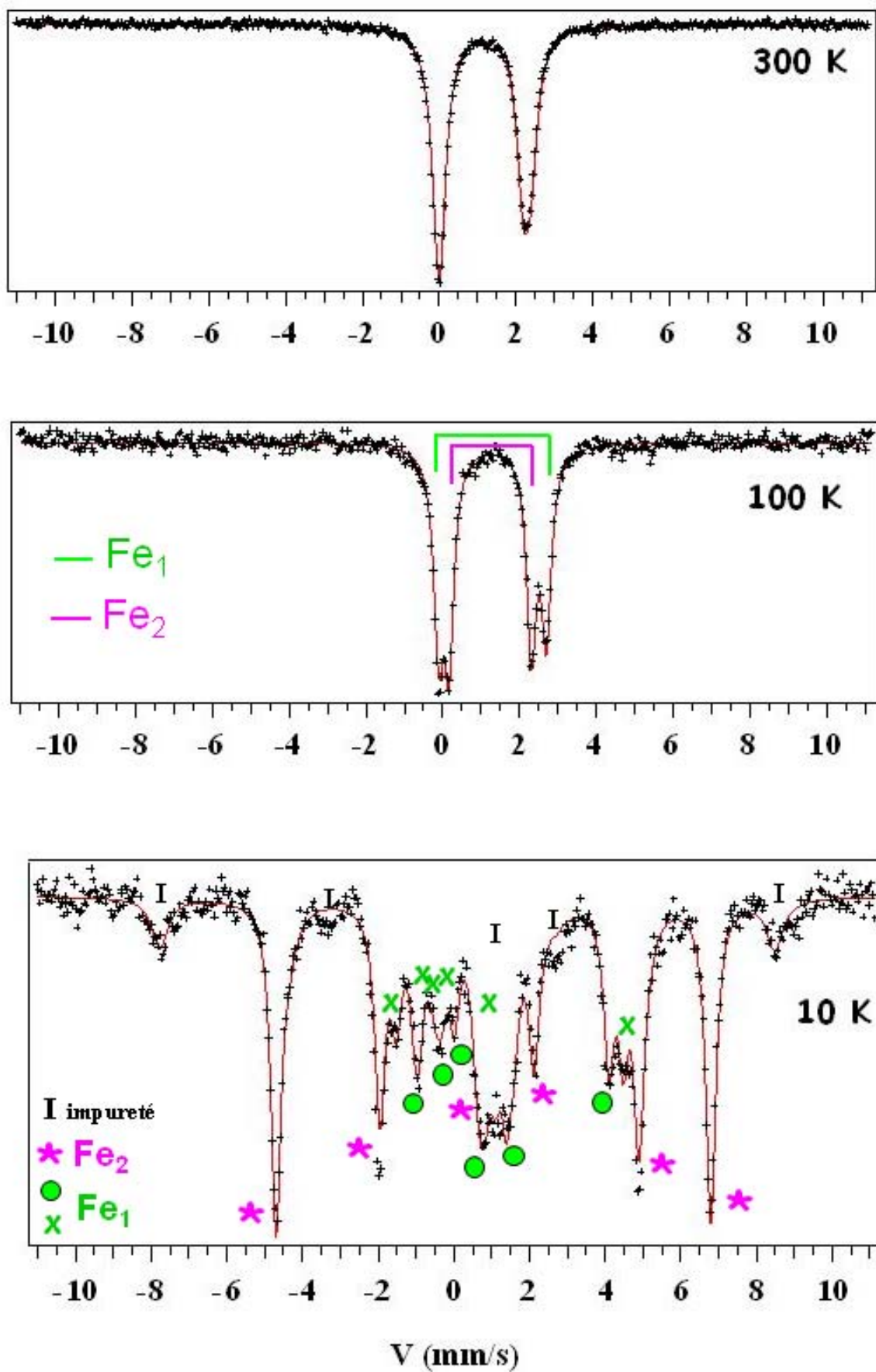
Les spectres enregistrés à 300 et 100 K, au dessus de T_N , sont caractérisés par la présence de deux doublets quadripolaires en accord avec l'existence de deux sites de fer indépendants. Les paramètres hyperfins sont regroupés dans le Tableau 61.

Tableau 61 : paramètres hyperfin ^{57}Fe dans le domaine paramagnétique du composé

T (K)	Voir texte	I (%)	$\Gamma \pm 0,05$ (mm/s)	IS $\pm 0,05$ (mm/s)	EQ $\pm 0,05$ (mm/s)
300 K	D ₁ Fe2	52	0,28	1,17	2,12
	D ₂ Fe1	48	0,28	1,21	2,41
100 K	D ₁ Fe2	52	0,28	1,24	2,14
	D ₂ Fe1	48	0,28	1,29	2,80

Les valeurs observées de déplacement isomérique (IS) et d'éclatement quadripolaire (EQ) sont caractéristiques d'ions Fe^{2+} en site octaédrique. Ces valeurs augmentent, comme attendu, avec la température décroissante.

Cependant, à ce stade, il n'est pas possible de dire à quel site, Fe1 ou Fe2, correspondent les doublets D₁ ou D₂. L'étude de la solution solide $\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x(\text{OH})_2\text{tp}$ (cf. chapitre 5) a permis de lever cette ambiguïté et d'attribuer le site Fe1 au doublet D₂ et le site Fe2 au doublet D₁ (Tableau 61). Ce résultat est important car il va nous permettre au cours de l'étude à basse température de distinguer le Fe1 du Fe2 grâce à son EQ beaucoup plus élevé (Figure 150).


 Figure 150 : spectres Mössbauer ^{57}Fe à 300, 100 et 10 K du composé $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{tp}$

Domaine magnétique $T < 64\text{ K}$

Le spectre enregistré à 10 K est présenté sur la Figure 150. Il est relativement complexe. On observe des pics conduisant à un champ hyperfin très élevé ($> 500\text{kOe}$), pics que nous avons attribués à la présence de magnétite [112] en impureté dans l'échantillon comme nous l'avions déjà observé lors de l'étude neutronique.

Les interactions magnétiques et quadripolaires étant du même ordre de grandeur, les paramètres hyperfins de chaque site de fer ont été évalués à partir d'un programme qui diagonalise l'hamiltonien complet selon la méthode d'Haggström [113]. Les autres pics d'absorption ont pu ainsi être attribués à deux octuplets dont les paramètres hyperfins sont répertoriés dans le Tableau 62.

Tableau 62 paramètres hyperfin ^{57}Fe dans le composé $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{tp}$ à 10 K

sites	I	$\Gamma \pm 0,03$	$\text{IS} \pm 0,03$	$\text{EQ} \pm 0,03$	$\text{H} \pm 3$	Eta	Théta	Phi
	(%)	(mm/s)	(mm/s)	(mm/s)	(kOe)		(°)	(°)
Imp1	14	0,52	0,36	-0,00	506	-	-	-
Fe2	43	0,29	1,26	2,05	344	0,55	90	0
Fe1	23	0,32	1,30	2,85	86	0,71	0	0
Fe1	17	0,32	1,29	2,49	126	0,76	0	0
Imp2.	3	0,30	1,31	0,53	-	-	-	-

Le site Fe2, identifié par son EQ d'environ 2 mm/s, est caractérisé par un champ hyperfin de 344 kOe. Avec un coefficient de transfert de l'ordre 10 Tesla/ μ_B , cela correspond à un moment d'environ 3,4 μ_B , en parfait accord avec les résultats de la diffraction des neutrons.

Le site Fe1 est beaucoup plus complexe à analyser. Identifié par son EQ plus élevé, il conduit en fait à deux octuplets qui se distinguent essentiellement par des champs hyperfins différents : 86 et 126 kOe.

La valeur anormalement réduite des champs hyperfins observés pour ce site Fe1 peuvent s'expliquer par la présence d'un moment orbital non nul pour ces atomes de fer. En effet, le champ hyperfin mesuré expérimentalement est la somme de deux termes de signes opposés : H_s (du au moment de spin, $\sim 340\text{ kOe}$) et H_o (moment orbital). Avec un coefficient de transfert de plus de 50 Tesla/ μ_B [114], le champs H_o réduit la valeur expérimentale de 50 kOe par 0,1 μ_B de moment orbital. Ainsi, le champ d'environ 100 kOe observé pour Fe1

suppose un moment orbital d'environ $0,5 \mu_B$, valeur déjà observée pour du Fe^{2+} en site octa [115, 116].

Les valeurs différentes de champ hyperfin observées pour ce site Fe1 peuvent s'expliquer par l'apparition d'un ordre local des molécules de téréphtalate (électrons π) qui peuvent influencer sur l'environnement octaédrique de ces atomes de fer et donc sur leur couplage spin-orbite.

En conclusion, la spectrométrie Mössbauer permet de préciser les caractéristiques magnétiques des atomes de fer dans le composé $Fe_2(OH)_2tp$.

- le site Fe2 doit correspondre au moment de $3,4 \mu_B$ déduit de la diffraction des neutrons. C'est une valeur tout à fait classique pour un Fe^{2+} octa HS avec moment orbital "bloqué".
- le site Fe1 correspond donc au moment de $3,9 \mu_B$, impliquant ainsi un moment orbital d'environ $0,5 \mu_B$

Cette différence de comportement est à relier aux environnements cristallographiquement très différents des sites Fe1 et Fe2 (Fig. 143)

Remarque : Ces résultats nous permettent ainsi de corriger les conclusions de Feyerherm et al. concernant l'isotype au cobalt. Par analogie avec le composé au fer, il est fort probable que le site Co2 correspond au moment de $2,3 \mu_B$ et le site Co1 au moment de $3,8 \mu_B$. (cf. 4.1.1.2) Dans ces conditions, dans les deux composés, le couplage spin-orbite est induit par l'environnement [4 OH et deux COO] caractéristique du site M1 et non par l'environnement [4 COO et 2 OH] du site M2 comme le proposaient ces auteurs.

4-2 Etude de la structure magnétique du téréphtalate de manganèse

L'étude du comportement magnétique du téréphtalate de manganèse $Mn_2(OH)_2tp$ n'a pas été possible en raison de la présence d'impuretés ferromagnétiques Mn_3O_4 (hausmanite). Une étude par diffraction des neutrons a été effectuée pour déterminer le comportement magnétique de ce composé.

4-2-1 Diffraction des neutrons sur poudre

4-2-1-1 Evolution des diagrammes en fonction de la température

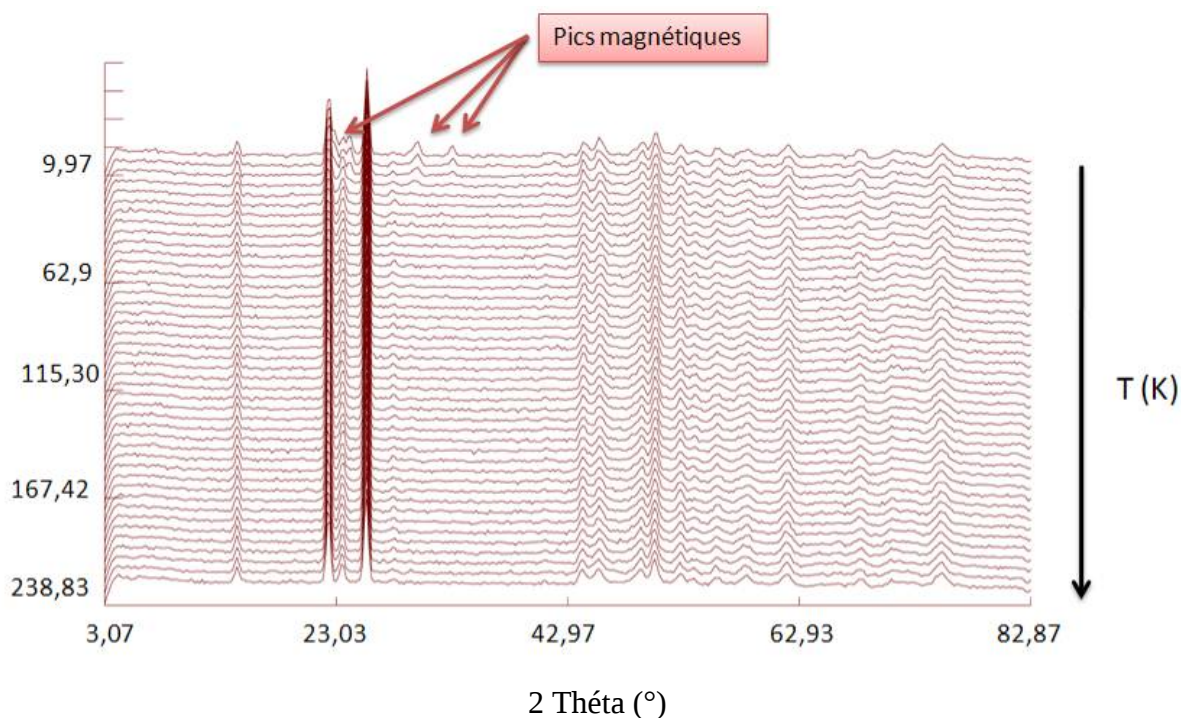


Figure 151 : Diagrammes neutroniques en fonction de la température enregistrés sur D1B du $\text{Mn}_2(\text{OH})_2\text{tp}$ ($\lambda = 2,52 \text{ \AA}$)

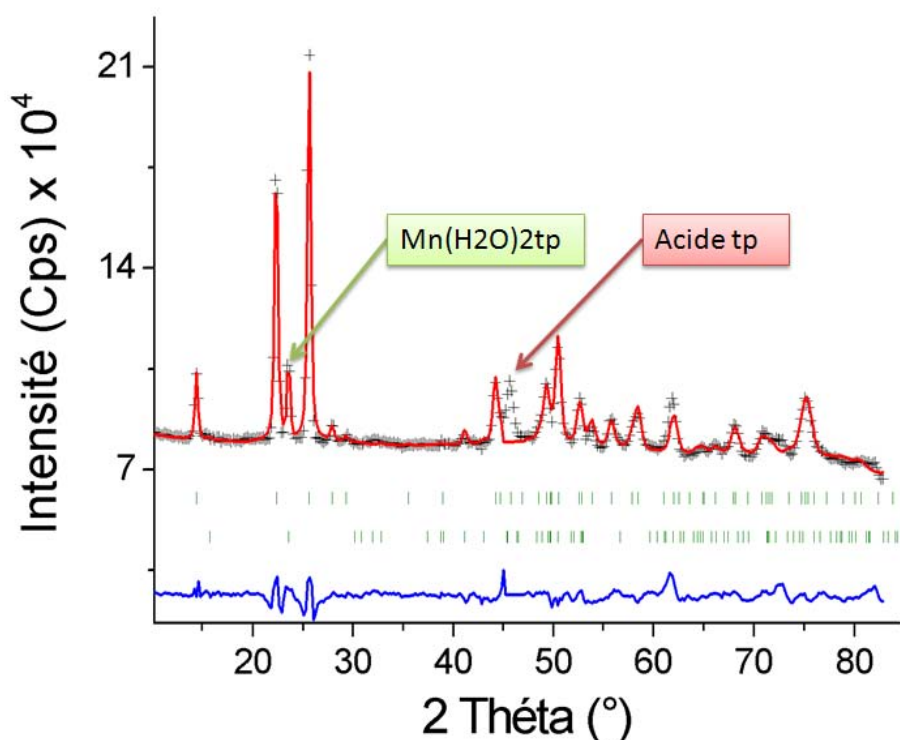
L'évolution des diagrammes de diffraction des neutrons entre 100 et 5 K est représentée sur la Figure 151. Des pics supplémentaires apparaissent vers 33 K ce qui correspond à une transition antiferromagnétique du téréphtalate de manganèse comme dans le cas des téréphtalates de fer.

4-2-1-2 Structure nucléaire à 100K

Dans un premier temps un affinement Rietveld a été effectué dans le domaine paramagnétique. Les paramètres de l'affinement Rietveld du diagramme neutronique mesuré à 100 K sont reportés dans le Tableau 63. Le diagramme Rietveld correspondant à l'affinement est présenté sur la Figure 152. La présence en tant qu'impureté de la phase hydratée du manganèse ($\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2\text{tp}$) a été prise en compte pendant l'affinement, le taux de cette phase a été estimé à 6 %. La région exclue correspond à l'acide téréphtalique qui n'a pas réagi.

Tableau 63 : paramètres cristallographiques et d'affinement Rietveld du diagramme neutron à 100 K.

Composé	$\text{Mn}_2(\text{OH})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)$
Groupe d'espace	C 2/m
a (Å)	19,841 (9)
b (Å)	3,375 (1)
c (Å)	6,466 (1)
β (deg)	95,26 (2)
V (Å ³)	431,29 (26)
Rangée 2 θ (°)	3-82
N _{obs} de points	400
Nb de réflexions indépendantes	118
R _p	0,014
R _{wp}	0,021
R _{Bragg}	0,11
R _F	0,08
Nb de paramètres de profil	10
Nb de paramètres dépendant de l'intensité	25

Figure 152 : Affinement Rietveld du diagramme neutronique à 100 K de $\text{Mn}_2(\text{OH})_2\text{tp}$, $\lambda = 2,50 \text{ \AA}$.

les coordonnées atomiques affinées à partir de la structure cristallographique obtenue par diffraction des rayons X [109] sont reportées dans le Tableau 64. Les atomes d'hydrogène ont

été placés comme dans le cas des composés précédents. L'atome H1 est celui de l'oxygène OH et les atomes H2, H3 sont liés aux atomes C3 et C4 respectivement.

Tableau 64 : coordonnées atomiques du $\text{Mn}_2(\text{OH})_2\text{tp}$

Atome	x	y	z
Mn1	0.000	0.000	0.000
Mn2	0.000	0.500	0.500
C1	0.116(1)	0.041(24)	0.337(1)
C2	0.190(1)	0.136(11)	0.422(1)
C3	0.270(1)	0.232(8)	0.732(1)
C4	0.207(1)	0.115(12)	0.637(1)
O1	0.072(1)	0.000	0.473(5)
O2	0.109(1)	0.000	0.137(1)
OH	0.031(1)	-0.500	0.819(4)
H1	0.080(1)	0.500	0.814(1)
H2	0.273(4)	0.700(23)	0.880(3)
H3	0.176(2)	0.081(31)	0.748(7)

4-2-1-3 Structure magnétique à 2K

La Figure 153 montre la différence entre les diagrammes enregistrés à 100 K et 2 K sur la ligne D1B. Les pics qui ne sont pas indexés sur la figure proviennent du décalage du à l'abaissement de la température.

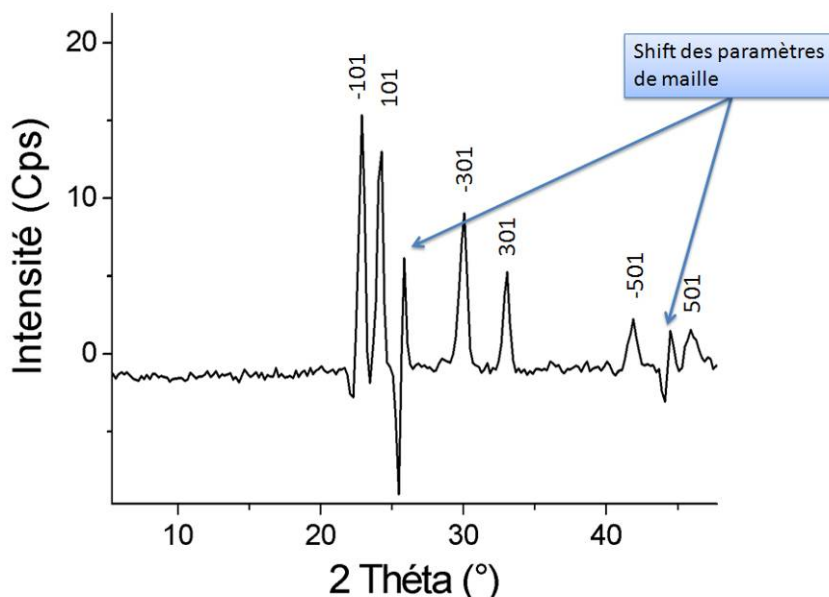


Figure 153 : diagramme montrant les pics magnétique du MnOHtp ($\lambda = 2,5 \text{ \AA}$)

L'indexation des pics magnétiques dans le cas du composé $\text{Mn}_2(\text{OH})_2\text{tp}$ est identique à celle du téréphtalate de fer. Le raisonnement est donc similaire et nous ne pouvons pas distinguer

les valeurs des moments magnétiques portés par les atomes de manganèse des deux sites cristallographiques. Nous avons effectué trois affinements comme dans le cas du composé au fer. Nous montrons ici les paramètres de l'affinement du diagramme neutronique à 2K avec deux moments magnétiques identiques portés par les atomes de manganèse (Tableau 65). Le diagramme représentant l'affinement Rietveld est reporté sur la Figure 154.

Tableau 65 : paramètres d'affinement du diagramme neutronique à 2 K du $Mn_2(OH)_2(C_8H_4O_4)$

Composé	$Mn_2(OH)_2(C_8H_4O_4)$
Groupe d'espace	C2/m (structure nucléaire) P-1 (structure magnétique)
a (Å)	19,833 (7)
b (Å)	3,372 (1)
c (Å)	6,472 (3)
β (deg)	95,18 (1)
V (Å ³)	431,1 (3)
Rangée 2 θ (°)	3,07 82,87
Nobs of points	400
Nb de réflexions indépendantes	115 (nucléaire) 353 (magnétique)
Rp	0,012
Rwp	0,017
R _{Bragg}	0,093
R _F	0,084
R _{magn}	0,122
R _{Bragg} (phase Mn(H ₂ O) ₂ tp)	0,157 (Fract = 6%)
Nb de paramètres de profil	11
Nb de paramètres dépendant de l'intensité	3

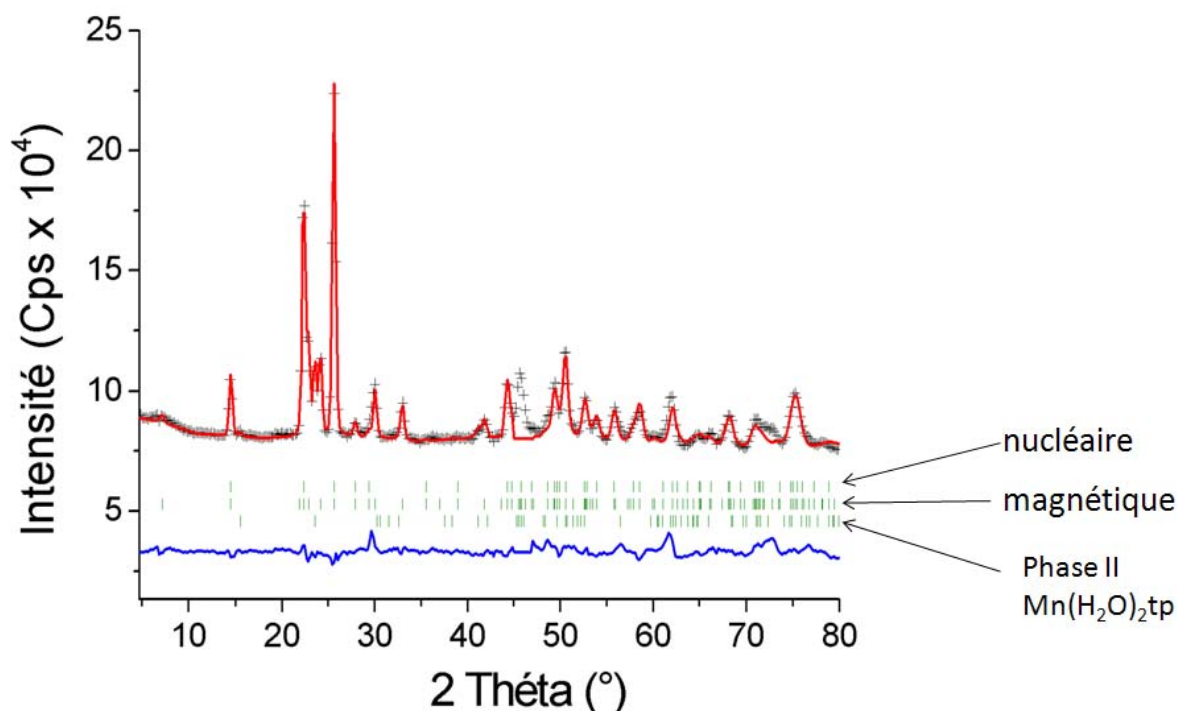


Figure 154 : affinement Rietveld du téréphtalate de fer à 2K ($\lambda = 2,52 \text{ \AA}$)

Le téréphtalate du manganèse adopte la même structure magnétique que dans le cas des composées au fer c.a.d deux moments magnétiques collinaires suivant l'axe b. Le même raisonnement est vérifié dans le cas du $\text{Mn}_2(\text{OH})_2\text{tp}$ avec un moment moyen porté par les atomes de Mn^{2+} de l'ordre de $4,48(6) \mu_B$. Les valeurs des moments portés par les atomes de manganèse peuvent varier entre $4,7$ et $4,4 \mu_B$. Au delà de cet écart on observait l'apparition de la réflexion (100).

Ces valeurs restent cohérentes avec un atome Mn^{2+} haut spin. Une présentation de l'orientation des moments magnétiques portés par les atomes de manganèse dans le composé $\text{Mn}_2(\text{OH})_2\text{tp}$ est montré sur la Figure 155.

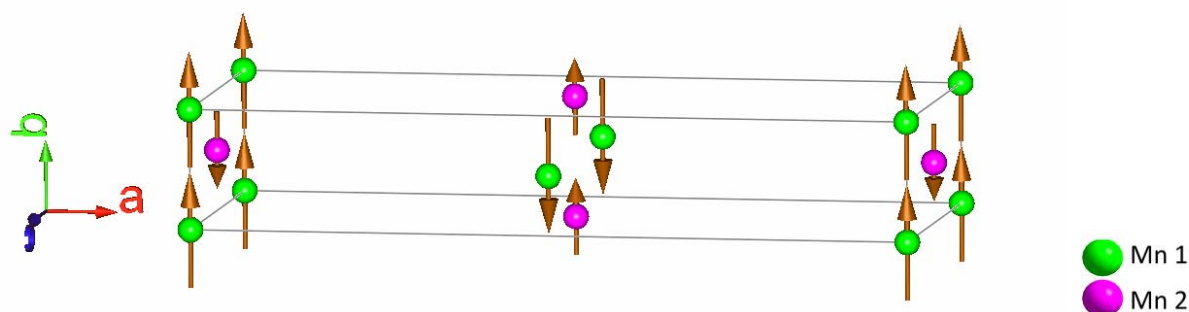


Figure 155 : Structure magnétique dans le composé $\text{Mn}_2(\text{OH})_2\text{tp}$

4-3 Conclusions

A notre connaissance des études par diffraction des neutrons et spectroscopie Mössbauer dans les MOF's sont très rares. Ce chapitre contient des résultats originaux sur cette famille de composés même s'il reste beaucoup de points à éclaircir.

Comme dans le cas du téréphtalate de cobalt [86], les moments magnétiques dans les composés à base de fer et de manganèse sont colinéaires dans le plan **bc** toutefois, dans ce cas les moments sont alignés suivant l'axe **b**. La diffraction des neutrons sur poudre ne permet pas de distinguer les sites M1 et M2. Des moments moyens de l'ordre de $3,6 \mu_B$ et $4,55 \mu_B$ sont observés pour les composés au fer et au manganèse, respectivement. Ces valeurs sont en accord avec des ions Fe^{2+} et Mn^{2+} haut spin.

La spectrométrie Mössbauer a permis de distinguer les deux sites Fe1 et Fe2. Le site Fe1 caractérisé par un environnement [4OH,2COO] porte un moment orbital d'environ $0,5 \mu_B$. De plus cette étude a permis de corriger les conclusions (inverses) proposées par Feyerherm et al. pour l'isotype au cobalt.

Les premiers calculs DFT en LDA+U menées sur le composé au fer, en considérant uniquement des moments de spin ($S = 2$), conduisent à un moment de $3,595 \mu_B$ sur le site Fe1 et $3,500 \mu_B$ sur le site Fe2. Des calculs plus poussés sont maintenant à envisager en prenant en compte le moment orbital présent sur le site Fe1 déduit des résultats Mössbauer.

.

Chapitre 5 Etude des solutions solides $\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x(\text{OH})_2(\text{tp})$

L'étude du système bimétallique $\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x(\text{OH})_2(\text{tp})$ semblait naturelle dans la mesure où les deux composés sont isotypes. Il existe quelques études de systèmes bimétalliques dans les MOF's, mais elles sont assez peu nombreuses et uniquement axées sur le comportement magnétique macroscopique de ces matériaux [90, 117-120].

5-1 Synthèse

La synthèse des composés $\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x(\text{OH})_2(\text{tp})$ a été effectuée par voie hydrothermale. Les deux sels $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sont dissous au même temps dans de l'eau distillée. La solution est mélangée à une solution de téréphthalate de sodium à $\text{pH} = 8$ avec un rapport molaire métal :tp de 1 :2, le pH étant constamment contrôlé par ajout de soude. Au final, une solution de 20 mL est obtenue, mise dans un bécher en téflon, introduite dans une bombe hydrothermale et portée à 150°C pendant trois jours. Le Tableau 66 regroupe les quantités de réactifs utilisées pour chaque synthèse.

Tableau 66 : Quantités de réactifs utilisées pour la synthèses des solutions solides $\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_x(\text{OH})_2(\text{tp})$

Composé	Quantité de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		Quantité de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		Quantité d'acide tp	
	g	mmol	g	mmol	g	mmol
$\text{Fe}_{1,76}\text{Co}_{0,24}$	1,18	5,94	0,194	0,81	2,12	10,1
$\text{Fe}_{1,5}\text{Co}_{0,5}$	1,74	8,75	0,860	3,61	4,58	21,8
Fe_1Co_1	0,576	2,89	0,688	2,89	2,34	11,1
$\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{1,5}$	0,555	2,81	1,94	8,15	4,63	22,04

5-2 Etude structurale

5-2-1 DRX sur poudre

5-2-1-1 Paramètres de maille en fonction du taux de substitution

Les diffractogrammes de la solution solide des composés $\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x(\text{OH})_2(\text{tp})$ sont reportés sur la Figure 156.

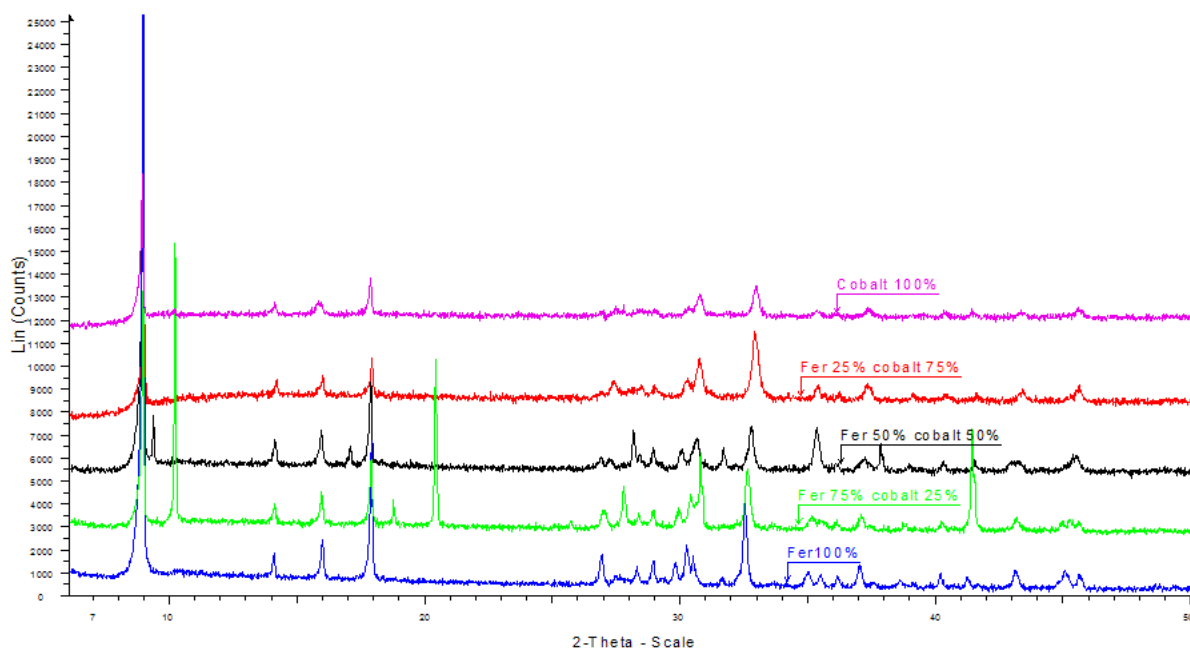


Figure 156 : Diagrammes des différentes compositions de $Co_{2-x}Fe_x(OH)_2tp$

La présence de quelques impuretés telles que des oxydes et de l'acide téréphtalique est constatée de la même manière que lors des synthèses des composés du chapitre précédent.

L'affinement de la maille (profile matching) confirme la présence d'une solution solide et non pas d'un mélange biphasé ; les paramètres de maille des solutions solides obtenues sont reportés dans le Tableau 67.

Tableau 67 : Paramètres de maille de $Co_{2-x}Fe_x(OH)_2tp$

	Fe_2	$Fe_{1,76}Co_{0,24}$	$Fe_{1,5}Co_{0,5}$	Fe_1Co_1	$Fe_{0,5}Co_{1,5}$	Co_2
a (Å)	19,918(3)	19,910(1)	19,931(6)	19,966(4)	19,947(4)	19,931(1)
b (Å)	3,359(1)	3,351(1)	3,341(1)	3,317(1)	3,299(1)	3,284(1)
c (Å)	6,324(1)	6,317(1)	6,312(1)	6,305(1)	6,298(1)	6,297(2)
β (°)	95,16(9)	95,31(1)	95,54(1)	95,83(18)	95,83(1)	95,85(2)
Volume (Å ³)	421,54(9)	419,63(6)	418,38(18)	415,44(13)	412,47(12)	410,12(19)

Le volume de maille des composés riches en fer est plus grand que celui des composés riches en cobalt en accord avec les valeurs des rayons ioniques issues des tables de Shannon (rayon de 0,780 Å pour le Fe^{2+} haut spin et 0,745 Å pour le Co^{2+} haut spin). La Figure 157 illustre le volume observé en fonction du taux de substitution en fer.

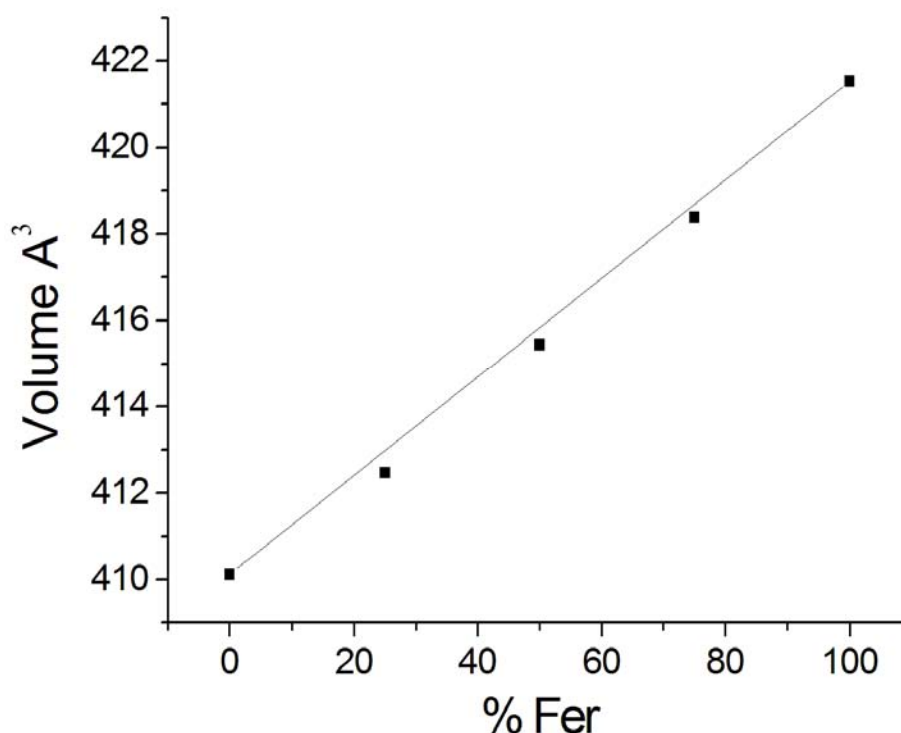


Figure 157 : volume de la maille en fonction du taux de substitution en Fer

5-2-2 Diffraction anormale par rayonnement synchrotron

Il convenait dans un premier temps de préciser l'existence ou l'absence de mise en ordre des ions Fe^{2+} et Co^{2+} sur les deux sites M1 et M2 de la structure (*impossible à faire par DRX*). Une étude préliminaire en diffraction anormale a été effectuée sur la ligne MSX04SA au SLS sur le composé $\text{Fe}_1\text{Co}_1(\text{OH})_2\text{tp}$. Deux diagrammes de poudre ont été mesurés avec deux énergies différentes. Le premier au seuil du fer (Fe-K) et l'autre au seuil du platine (Pt-L) énergie qui est considérée comme éloignée des seuils du fer et du cobalt. Les coefficients de dispersion utilisés dans Fullprof_Suite sont répertoriés dans le Tableau 68. Ces coefficients ont été déterminés en utilisant le programme DISPANO [121].

Tableau 68 : Coefficients de dispersion utilisés pour l'affinement

Edge	E(eV)	E-E _K	$\lambda(\text{\AA})$	f'	f''	M
K _{Fe}	7102,0	-10	1,74571	-6.376	0,471	Fe
				-2.178	0,557	Co
	11548		1,07362	0,233	1,724	Fe
				0,125	1,97	Co

Les deux diagrammes représentés sur la Figure 158 et la Figure 159 montrent une différence significative concernant les intensités relatives des pics, due à l'effet de dispersion lié au changement d'énergie.

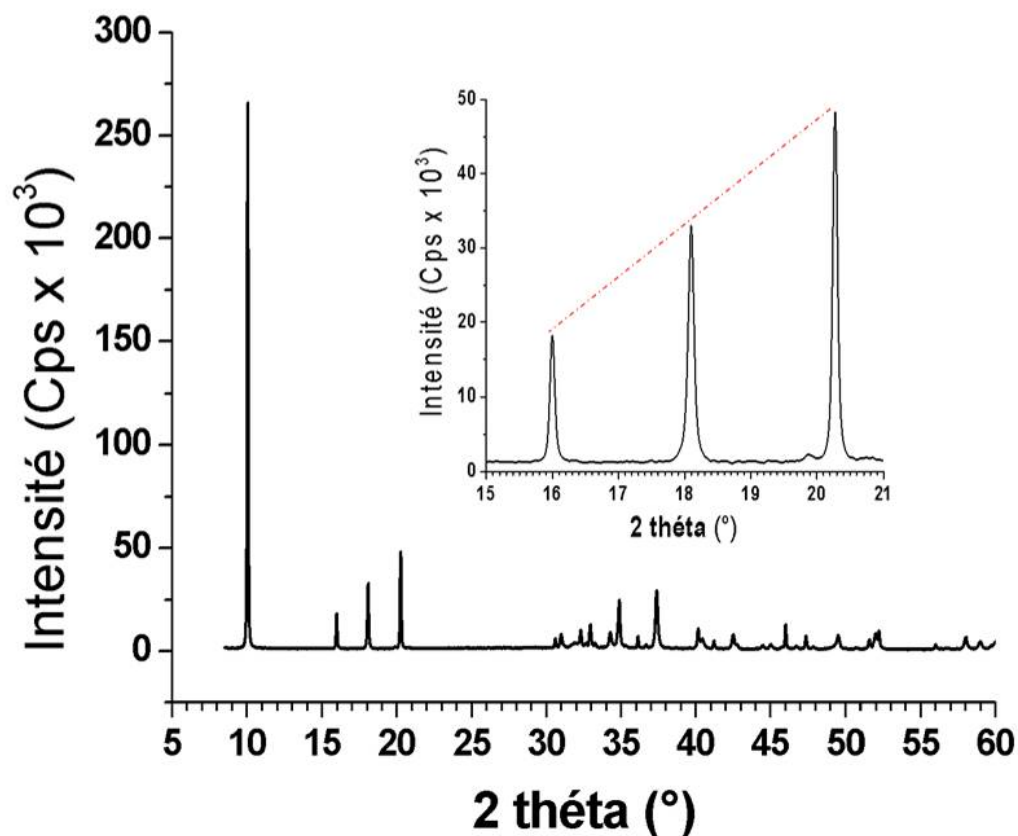


Figure 158 : Diffractogramme du $\text{Fe}_1\text{Co}_1(\text{OH})_2\text{tp}$ au seuil du fer ($\lambda = 1,7458 \text{ \AA}$) La ligne pointillée est un guide pour les yeux

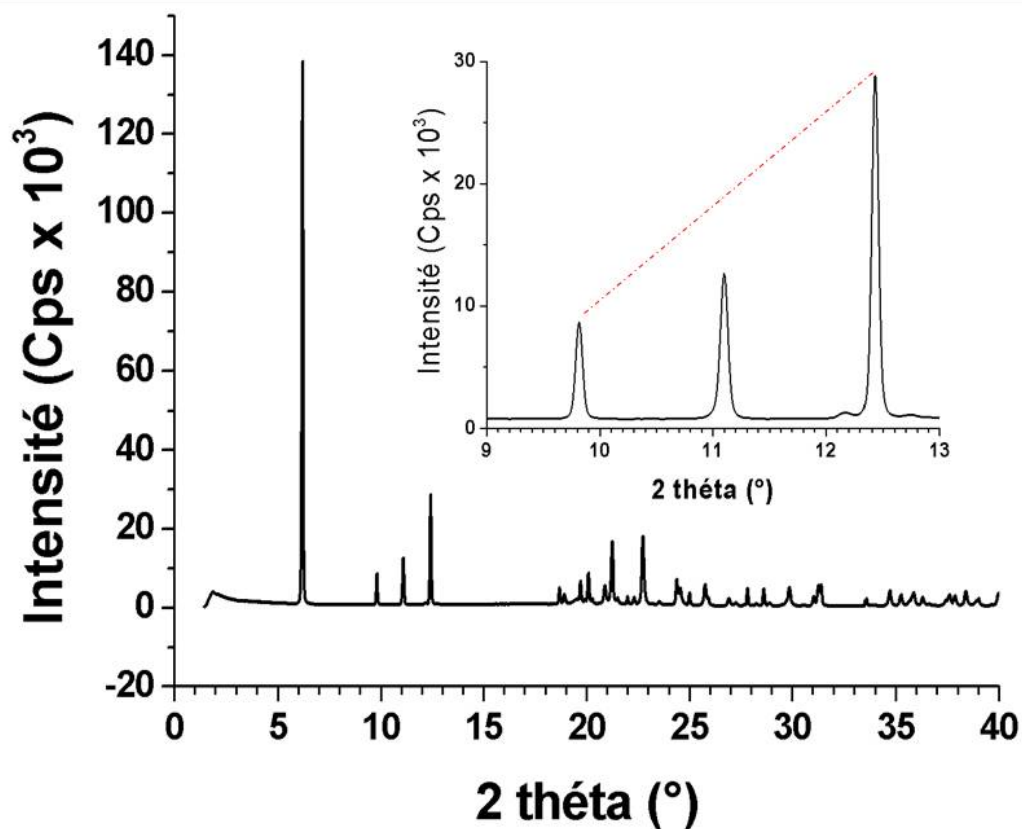


Figure 159 : Diffractogramme du $\text{Fe}_1\text{Co}_1(\text{OH})_2\text{tp}$ ($\lambda = 1,07362 \text{ \AA}$). La ligne pointillée est un guide pour les yeux

L'affinement a été effectué avec ces deux diagrammes (multi pattern). On peut cependant regretter l'absence de données mesurées au seuil du cobalt, mesures qui auraient permis d'améliorer la qualité des résultats. Les paramètres de l'affinement sont répertoriés dans le Tableau 69. Les diffractogrammes observés et calculés ainsi que leur différence sont présentés sur les Figure 160 et Figure 161 pour les longueurs d'onde $\lambda = 1,7458 \text{ \AA}$ et $\lambda = 1,0736 \text{ \AA}$, respectivement.

Tableau 69 : Données cristallographiques et paramètres de l'affinement des deux diagramme du composé $\text{FeCo}(\text{OH})_2\text{tp}$

Composé	$\text{FeCo}(\text{OH})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)$
Formule	$\text{Co}_1\text{Fe}_1\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_6$
Masse molaire (g mol^{-1})	325.24
Système	Monoclinique
Groupe d'espace	C2/m
a ($\text{\AA}$)	19,937 (1)
b ($\text{\AA}$)	3,3098 (2)
c ($\text{\AA}$)	6,3043 (3)
β ($^\circ$)	95,57(5)
V ($\text{\AA}^3$)	414,03 (4)
Z	2
Dx (g cm^{-3})	2,497
Longueur d'onde ($\text{\AA}$) 1, 2	1,7458; 1,0736
Coefficient d'absorption ($\mu \times r$) 1, 2	1,32; 2,29
range angulaire 2θ ($^\circ$) 1, 2	8,5-61.0, 1,50-40
Nobs 1, 2	3280, 2409
Nref 1, 2	79, 109
Rp 1, 2	0,110 ; 0,140
Rwp 1, 2	0,108 ; 0,147
R _{Bragg} 1, 2	0,078 ; 0,067
R _F 1, 2	0,080 ; 0,070
N paramètres de profile 1, 2	12, 12
N paramètres dépendant de l'intensité	19

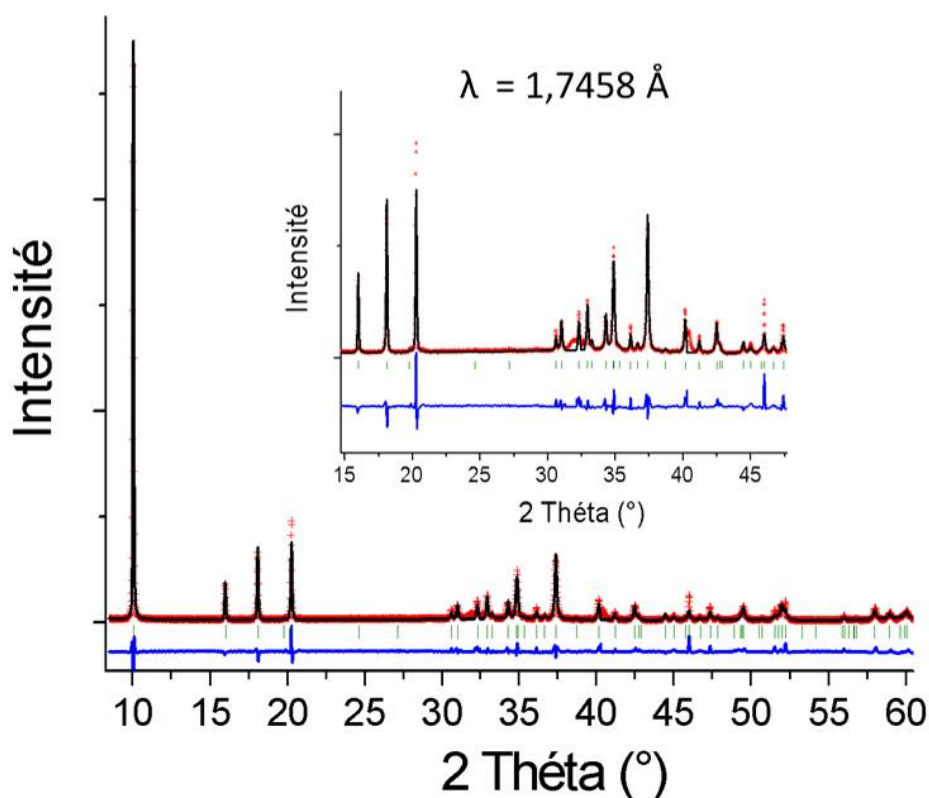


Figure 160 : « Affinement Rietveld » : Diffractogrammes observé et calculé au seuil du fer ($\lambda = 1,7458 \text{ \AA}$) de la solution solide $\text{Fe}_1\text{Co}_1(\text{OH})_2\text{tp}$ et la différence entre les deux diagrammes de

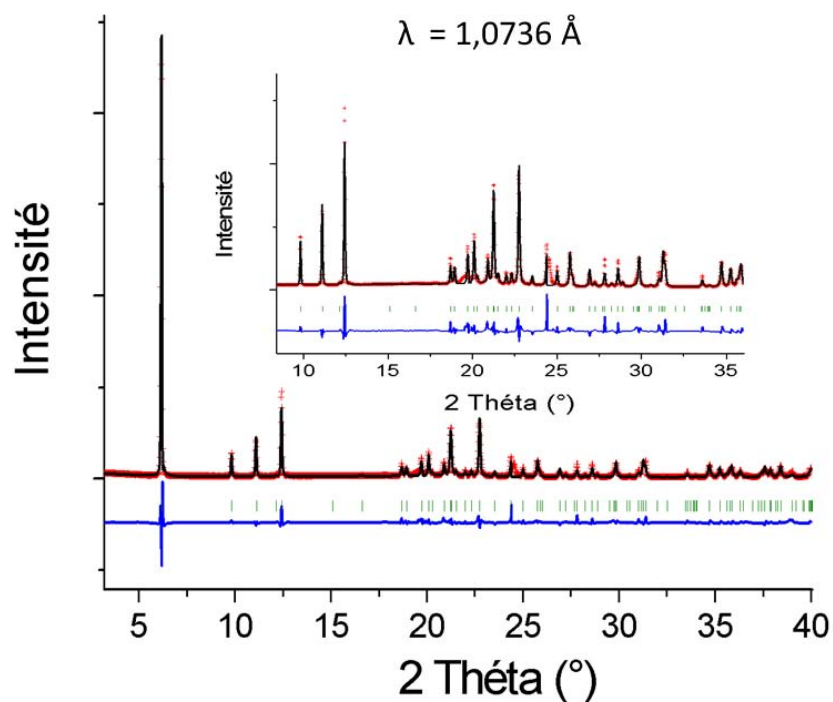


Figure 161 : « Affinement Rietveld » : Diffractogrammes observé et calculé au ($\lambda = 1,0736 \text{ \AA}$) de la solution solide $\text{Fe}_1\text{Co}_1(\text{OH})_2\text{tp}$ et la différence entre les deux diagrammes de

Les résultats de l'affinement des taux d'occupation sont répertoriés dans le Tableau 70.

Tableau 70 : Taux d'occupations affinées par diffraction anormales dans le composés $Co_1Fe_1(OH)_2tp$

Site	x	y	z	N atomes
M1	0.0	0.0	0.0	Fe = 0.87 (9) Co = 1.13 (9)
M2	0.0	0.5	0.5	Fe = 1.24 (8) Co = 0.76 (8)

Ces résultats montrent que les atomes de cobalt et de fer occupent indifféremment les deux sites avec cependant une légère préférence du cobalt pour le site M1 (60:40) et, par voie de conséquence, du fer pour le site M2. La formule obtenue à la fin de l'affinement est $Fe_{1,04}Co_{0,96}$, très proche de la formule nominale du composé de départ. Ces résultats sont confirmés par l'étude neutronique de la solution solide $Fe_{2-x}Co_x(OH)_2(tp)$ et seront utilisés lors de l'analyse des spectres Mössbauer.

Pour conclure, la diffraction anormale permet ainsi de préciser les taux d'occupation en fer et en cobalt de chaque site métallique. Une étude plus approfondie de la solution solide $Fe_{2-x}Co_x(OH)_2(tp)$ ($0 < x < 2$, par pas de $x = 0.2$) est programmée au SLS de Villigen (Suisse) avec des mesures au seuil de chaque métal ainsi qu'une mesure éloignée des seuils des deux métaux présents.

5-3 Etude magnétique

En raison de la présence d'impuretés ferromagnétiques (oxydes de fer pur ou mixte) dans nos échantillons, les mesures magnétiques macroscopiques n'ont pas été possibles. Nous nous sommes donc tournés vers la diffraction des neutrons et la spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe .

5-3-1 Diffraction des neutrons

Compte tenu des conditions d'accès à l'expérience D1B, seuls trois échantillons ont pu être étudiés au cours de mon travail de thèse :

- le composé $Fe_{1,76}Co_{0,24}(OH)_2tp$ entre 100 et 2K (noté par la suite Fe88)
- le composé $Fe_{1,00}Co_{1,00}(OH)_2tp$ entre 100 et 2K (noté par la suite Fe50)
- le composé $Fe_{0,50}Co_{1,50}(OH)_2tp$ à 2K (noté par la suite Fe25)

5-3-1-1 Structure nucléaire à 100K

L'analyse Rietveld des diffractogrammes des composés Fe88 et Fe50 enregistrés à 100 K conduit aux paramètres d'affinements répertoriés dans le Tableau 71.

Tableau 71 : Paramètres cristallographiques et d'affinement Rietveld à 100 K

Composé	$Fe_{1,76}Co_{0,24}(OH)_2tp$	$Fe_1Co_1(OH)_2tp$
Groupe d'espace	C 2/m	C 2/m
a (Å)	19,851 (5)	19,794 (6)
b (Å)	3,330 (1)	3,286 (1)
c (Å)	6,293 (1)	6,260 (3)
β (deg)	95,12 (1)	95,56 (1)
V (Å ³)	414,50 (17)	405,38 (30)
Rangée 2 θ (°)	3,57-83,37	3,07-82,87
Nobs of points	400	400
Nb de réflexions indépendantes	114	115
R _p	0,009	0,010
R _{wp}	0,014	0,014
R _{Bragg}	0,050	0,100
R _F	0,043	0,094
Nb de paramètres de profil	11	11
Nb de paramètres dépendant de l'intensité	28	29

Pendant l'affinement Rietveld, les pics de Bragg correspondant aux impuretés ont été exclus. Les résultats des affinements sont présentés sur la Figure 162.

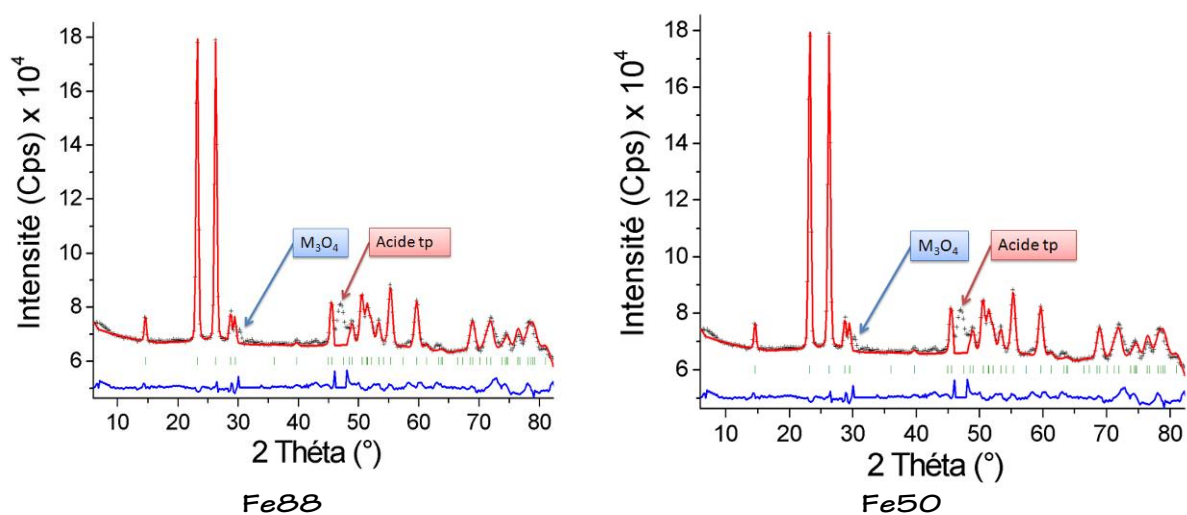


Figure 162 : affinement Rietveld des diagrammes neutroniques des composés $Fe_{1,76}Co_{0,24}(OH)_2tp$ et $Fe_{1,00}Co_{1,00}(OH)_2tp$

Pour chacune des deux phases, seuls les taux d'occupation en fer et en cobalt des sites M1 et M2 et les coordonnées des atomes d'hydrogène ont été affinés (Tableau 72).

Tableau 72 : Facteurs d'occupation affinés par analyse Rietveld

		Site	Multiplicité	Fe	Co
Fe _{1,76} Co _{0,24}	Fe88	M1	2	1,57(4)	0,42(4)
		M2	2	2	0
Fe ₁ Co ₁	Fe50	M1	2	0,56(6)	1,44(6)
		M2	2	1,44(2)	0,56(2)
Fe _{0,5} Co _{1,5}	Fe25	M1	2	0,23(2)	1,77(2)
		M2	2	0,78(2)	1,22(2)

Pour le composé Fe50, on retrouve la tendance mise en évidence lors de l'étude par diffraction anormale, à savoir : les atomes de fer et de cobalt se distribuent sur les deux sites M1 et M2 avec une préférence du fer pour le site M2 et du cobalt pour le site M1 avec une formule structurale : $[\text{Fe}_{\sim 0,6}\text{Co}_{\sim 1,4}]_{\text{M1}} [\text{Co}_{\sim 0,6}\text{Fe}_{\sim 1,4}]_{\text{M2}}$.

Dans le cas de la solution solide Fe88, le cobalt ne semble occuper que le site M1 laissant le site M2 en fer pur, à la précision des neutrons.

Remarque : Les compositions de nos échantillons ont été contrôlées par analyse à la microsonde électronique de Castaing. Elles sont en parfait accord avec les compositions nominales des produits de départ et les valeurs obtenues par analyses Rietveld (Tableau 73). Les moyennes sont exprimées en pourcentage atomique de fer.

Tableau 73 : Pourcentage atomique du fer dans la solution solide $\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_x(\text{OH})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)$

Composé	% théorique	% mesuré par microsonde	% par analyse Rietveld
Fe _{1,76} Co _{0,24}	88	88,3	89,5 (DN)
Fe _{1,5} Co _{0,5}	75	71,75	/
FeCo	50	47	52,0 (DRX), 50,2 (DN)
Fe _{0,5} Co _{1,5}	25	24,92	25,2 (DN)

5-3-1-2 Structures magnétiques à 2K

La Figure 163 présente les diagrammes des trois solutions solides Fe_{1,76}Co_{0,24}(OH)₂tp (Fe88%), Fe_{1,00}Co_{1,00}(OH)₂tp (Fe50%) et Fe_{0,50}Co_{1,50}(OH)₂tp (Fe25%) enregistrées à 2K.

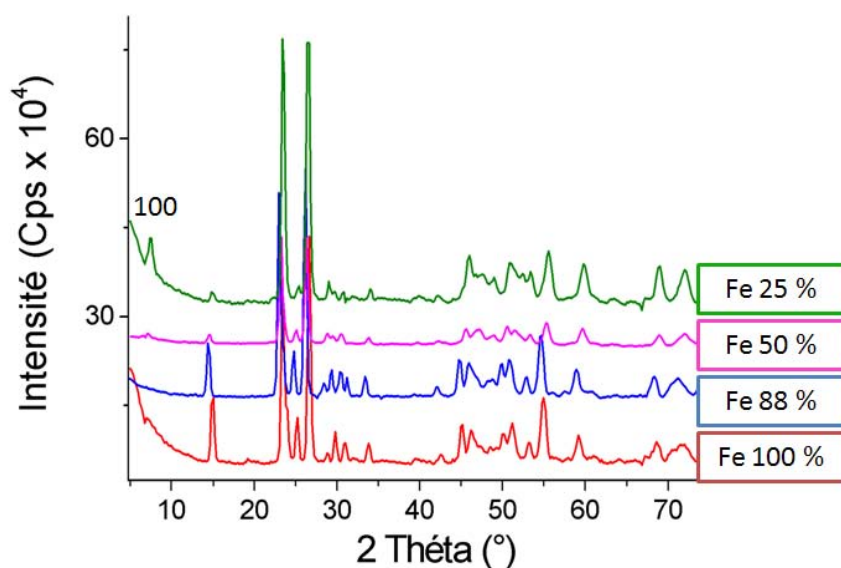


Figure 163 : Diagrammes neutronique des composés $\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_x(\text{OH})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)$ ($\lambda = 2,50 \text{ \AA}$)

On observe l'apparition de la réflexion (100) lorsque la teneur en cobalt augmente. Ceci implique que les plans (100) sont de plus en plus ferrimagnétiques en accord avec les moments différents portés par les ions Fe^{2+} et Co^{2+} (Tableau 74). Les températures de transitions magnétiques ont été déduites des rampes thermiques effectuées pour chaque composé.

Les résultats des affinements sont répertoriés dans le Tableau 74. Compte tenu des conditions déjà largement expliquées, nous avons arbitrairement attribué le site M1 au Fe2 et le site M2 au Fe1. De plus, seul un moment moyen a été affiné sur chaque site M1 et M2. La Figure 164 présente l'affinement des diagrammes neutroniques des trois solutions solides étudiées à 2 K.

Tableau 74 : Affinement Rietveld à 2 K des solutions solides $\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_x(\text{OH})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)$

Composé	$\text{Fe}_{1,76}\text{Co}_{0,24}$	Fe_1Co_1	$\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{1,5}$
T_N K	64(3)	51(3)	47(3)
Groupe d'espace	C2/m (structure nucléaire)	P-1 (structure magnétique)	
a (Å)	19.848(5)	19.790(5)	19.920(1)
b (Å)	3.330(1)	3.284(1)	3.281(2)
c (Å)	6.291(2)	6.256(3)	6.281(2)
β (deg)	95.10(1)	95.54(1)	95.69(1)
V (Å ³)	414.1(2)	404,7(2)	408,6(8)
R _p	0.012	0.009	0.007
R _{wp}	0.019	0.013	0.010
R _{Bragg}	0.064	0.088	0.089
R _F	0.062	0.089	0.083
R _{magn}	0.198	0.228	0.191
m(M1) μ_B	4,1 (1) // b	3,6 (1) // b	4,2 (1) // c
m(M2) μ_B	3,6 (1) // b	2,3 (1) // b	2,7 (1) // c

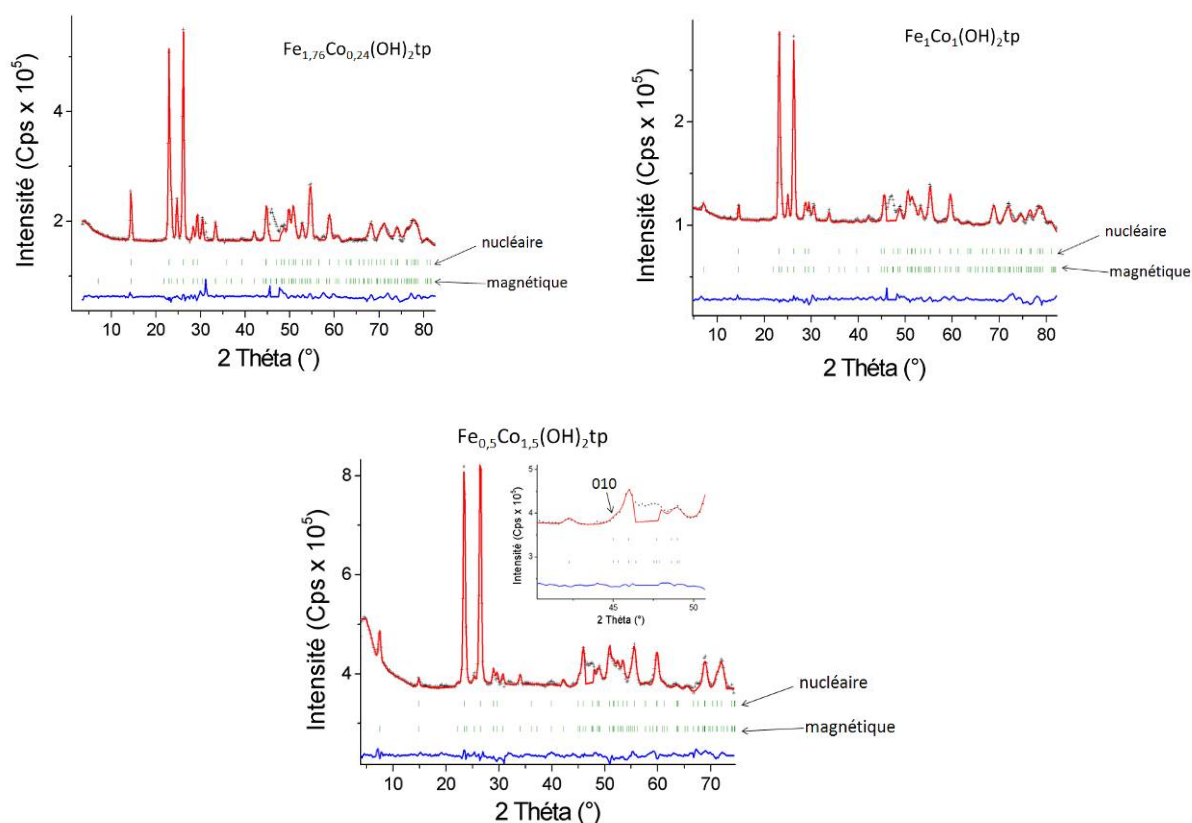


Figure 164 : Affinement Rietveld des diagramme neutronique des solutions solides $\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_x(\text{OH})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)$ à 2 K ($\lambda = 2,50 \text{ \AA}$)

Les meilleurs affinements conduisent à placer les moments le long de *b* pour Fe88 et Fe50 comme dans $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{tp}$.

Dans le cas de la solution solide Fe25, riche en cobalt, l'apparition de la réflexion (010) (Fig. 164) conduit à aligner les moments suivant l'axe *c* comme dans le cas du composé $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{tp}$. Les structures magnétiques des composés Fe88 et Fe50 sont présentées Figure 165, celle du composé Fe25 riche en cobalt est présentée sur la Figure 166.

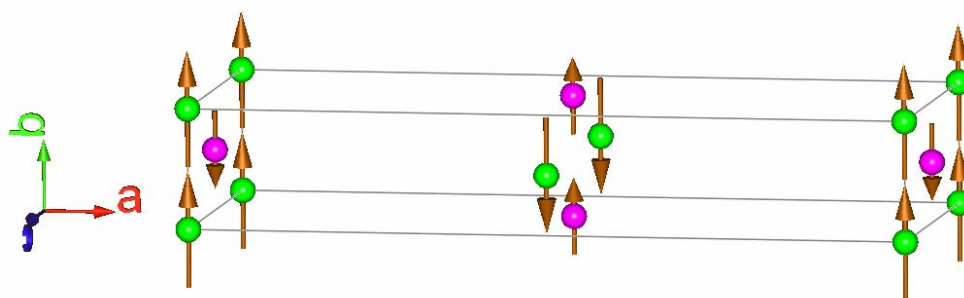


Figure 165 : Structure magnétique des solutions solides $\text{Fe}_{1.76}\text{Co}_{0.24}$ et FeCo montrant les moments sur les atomes magnétique (Fe,Co)

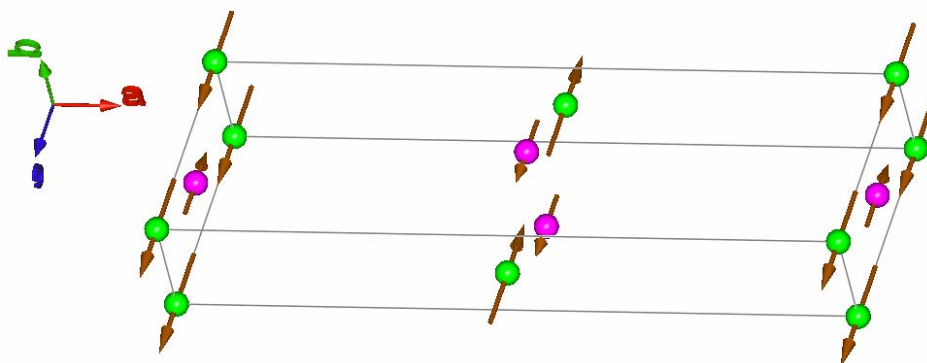


Figure 166 : Structure magnétique de la solutions solide $Fe_{0,5}Co_{1,75}$ montrant les moments sur les atomes magnétique (Fe,Co)

5-3-2 Spectroscopie Mössbauer

5-3-2-1 Domaine paramagnétique

La Figure 167 présente les spectres Mössbauer des composés Fe88, Fe75, Fe50 et Fe25 enregistrés à 100 K. Les résultats des affinements sont répertoriés dans le Tableau 75.

Tableau 75 : Paramètres hyperfins de la solution solides $Co_{2-x}Fe_x(OH)_2$ tp à 100 K

Composé		I (%)	$\Gamma \pm 0,05$ (mm/s)	$IS \pm 0,05$ (mm/s)	$EQ \pm 0,05$ (mm/s)	H (kOe)
Fe_{1,76}Co_{0,24}		6	0,28	0,39	-0,04	506
Fe₈₈Co₁₂	D ₁ -M2	51	0,28	1,24	2,14	-
	D ₂ -M1	43	0,28	1,29	2,80	-
Fe_{1,5}Co_{0,5}		14	0,29	0,46	-0,19	527
Fe₇₅Co₂₅	D ₁ -M2	53	0,29	1,24	2,16	-
	D ₂ -M1	33	0,27	1,29	2,85	-
Fe₁Co₁		30	0,74	0,41	-0,09	514
Fe₅₀Co₅₀	D ₁ -M2	49	0,31	1,23	2,16	-
	D ₂ -M1	21	0,31	1,28	2,81	-
Fe_{0,5}Co_{1,5}		28	0,40	0,48	-0,21	523
Fe₂₅Co₇₅	D ₁ -M2	56	0,30	1,27	2,13	-
	D ₂ -M1	16	0,27	1,31	2,84	-

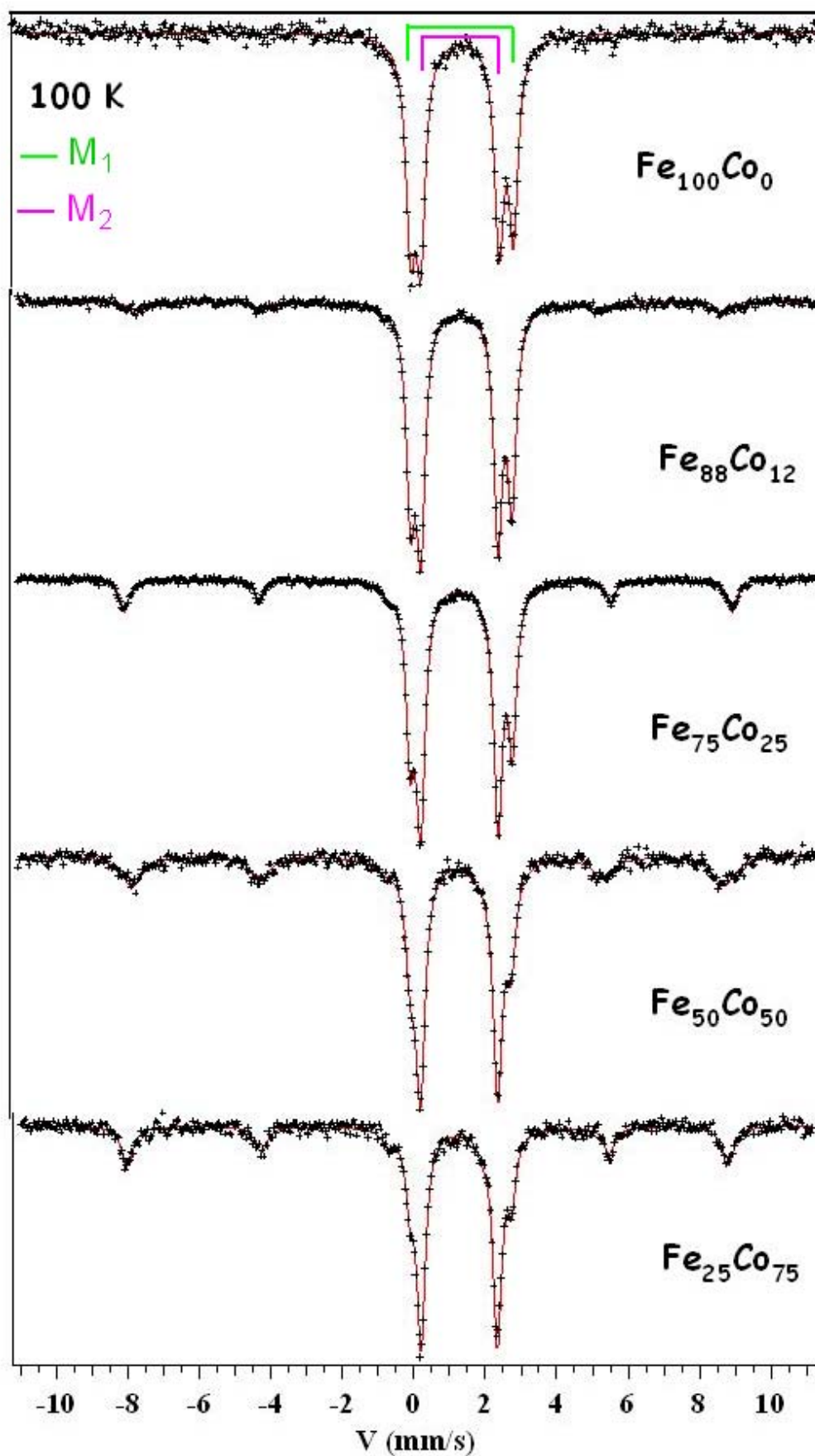


Figure 167 : Spectre Mössbauer ^{57}Fe de la solutions solide $Co_{2-x}Fe_x(OH)_2(C_8H_4O_4)$ à 100 K

On observe deux doublets quadripolaires ayant des paramètres hyperfins similaires à ceux observés précédemment dans le cas du composé au fer pur. (Tableau 74)

Au fur et à mesure que le taux de cobalt dans la solution solide augmente, le poids du doublet D_2 diminue. En prenant en compte les résultats de la diffraction anormale et de la diffraction des neutrons, ce doublet D_2 peut ainsi être attribué, sans ambiguïté, au site cristallographique M1. L'autre doublet D_1 est attribué au site M2.

La présence des deux doublets D_1 et D_2 , pour le composé Fe25 confirme l'absence de mise en ordre dans la distribution des atomes de fer et de cobalt sur les deux sites cristallographiques.

5-3-2-2 Etude préliminaire à 10K

Un spectre Mössbauer du composé $\text{Fe}_1\text{Co}_1(\text{OH})_2\text{tp}$ enregistré à 10 K est présenté sur la Figure 168 et comparé au spectre obtenu pour le composé $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{tp}$.

La présence d'une impureté avec les paramètres hyperfins de la maghémite (~25%) [112] complique l'interprétation du spectre. Les paramètres hyperfins obtenus pour ce composé sont répertoriés dans le Tableau 76.

Tableau 76 : Paramètres hyperfins ^{57}Fe dans le composé $\text{Fe}_1\text{Co}_1(\text{OH})_2\text{tp}$

sites	I (%)	$\Gamma \pm 0,05$ (mm/s)	$\text{IS} \pm 0,05$ (mm/s)	$\text{EQ} \pm 0,05$ (mm/s)	H (KOe)	Eta	Théta (°)	Phi (°)
$\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$	25	0,66	1,50	-0,11	525	-	-	-
M2- Fe2	59	0,29	1,28	2,07	352	0,53	90	0
M1- Fe1	16	0,45	1,30	2,70	113	0	0	0

La différence essentielle entre les deux spectres est la nette diminution de l'intensité des pics correspondants au site M1 caractérisé par un fort EQ. Il peut être attribué sans ambiguïté au site Fe1. Ce site contient moins de 20% d'atome de fer et il est donc logique que son poids soit plus faible.

Les caractéristiques hyperfines du site M2 attribué au site Fe2 confirment les conclusions précédentes concernant les propriétés magnétiques du fer occupant ce site.

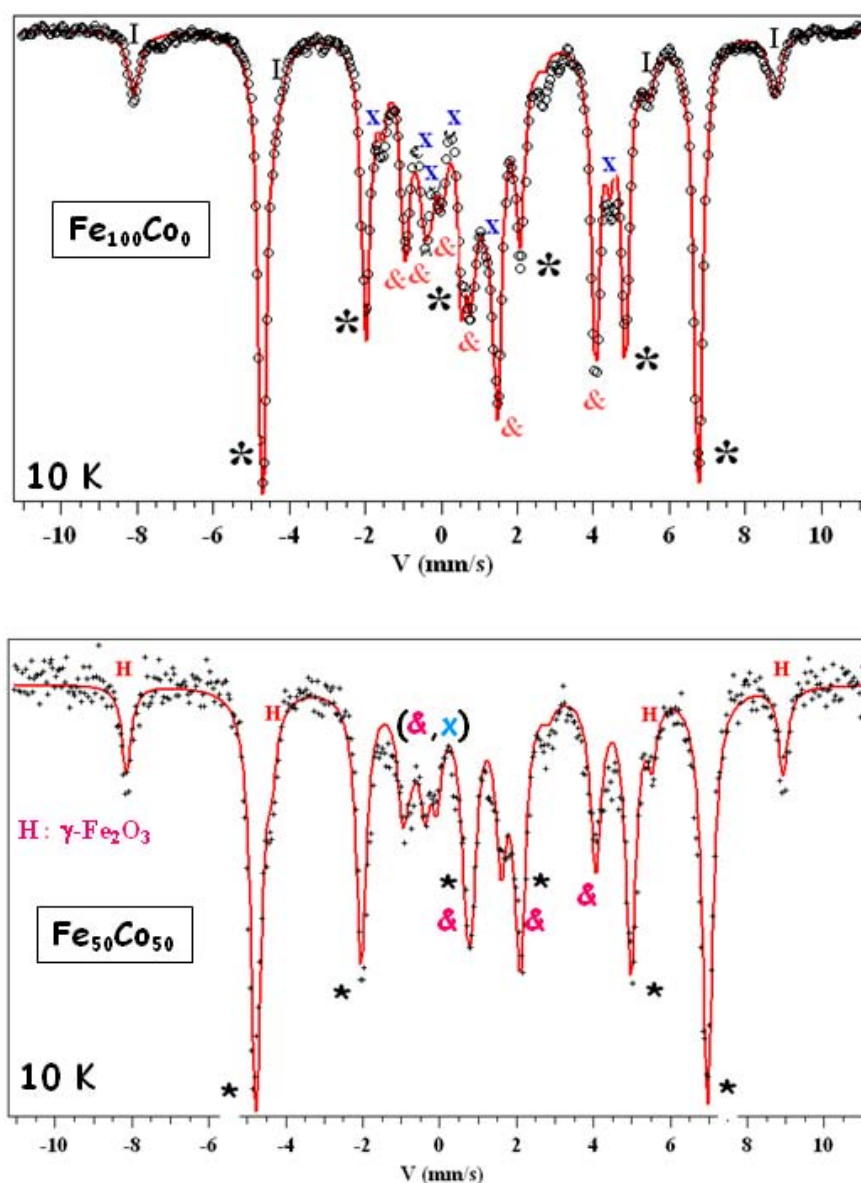


Figure 168 : Spectres Mössbauer des composés $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{tp}$ et $\text{Co}_1\text{Fe}_1(\text{OH})_2\text{tp}$ à 10 K

5-4 Discussion et conclusion

Cette étude, et en particulier l'analyse préliminaire des spectres Mössbauer, a permis d'identifier les sites M1 et M2, caractéristiques de la structure des composés $\text{M}_2(\text{OH})_2\text{tp}$. Elle confirme l'existence d'un moment orbital sur le seul site Fe1. Il convient maintenant de préciser ce phénomène, probablement lié à la coordination particulière du site M1 puisque le site M2 ne présente pas ce comportement. Dans le même ordre d'idée, une étude analogue devrait être menée sur la solution solide $\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x(\text{OH})_2\text{tp}$.

Notons enfin, que la présence d'impuretés magnétiques en concentration plus ou moins importante semble être un point commun à tous nos échantillons. Des synthèses en absence totale d'oxygène doivent impérativement être développées en utilisant une boîte à gants sous atmosphère contrôlée.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

D'une manière générale, les matériaux traités dans les deux parties de ce travail sont des composés hybrides organisés, appartenant à la famille appelée des 'MOFs' pour 'Metal Organic Frameworks'. Ils sont construits à partir d'une composante minérale d'oxyde et/ou hydroxyde métallique et d'une partie organique, carboxylate ou dicarboxylate. Les 'MOFs' de la partie I sont appelés également polymères de coordination, ce sont des savons métalliques hydrophobes et couvrants. L'objectif essentiel et atteint était de les caractériser cristallographiquement.

Les 'MOFs' de la partie II sont composés pour la plupart de sous unités inorganiques polyédriques formant des chaînes ou des plans connectés par les dicarboxylates (tp et TDC). L'objectif de cette deuxième partie était d'apporter une contribution au domaine des composés hybrides de type hydroxycarboxylates de métaux de transition (MT) et de mettre en lumière leurs propriétés cristallochimiques et magnétiques.

Partie I : « *Cristallochimie des Carboxylates Métalliques Inhibiteurs de la Corrosion des Métaux* »

Le chapitre I permet de faire l'état des lieux concernant les carboxylates de zinc de formule générale $\text{Zn}(\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_2)_2$ notés $\text{Zn}(\text{Cn})_2$. Un rappel est fait des propriétés structurales de la série pour $2 \leq n \leq 18$. Il est montré également tout l'intérêt industriel que suscitent les nouveaux procédés anticorrosion et donc ces matériaux.

Le chapitre 2 est consacré à combler les lacunes concernant la cristallochimie de ces matériaux, lacunes apparues dans le chapitre précédent. En effet, les structures cristallographiques des carboxylates à longues chaîne ($n > 10$) n'étaient pas encore connues. Il est montré dans cette thèse que $\text{Zn}(\text{C11})_2$ possède trois formes cristallines différentes ou polytypes. Pour $\text{Zn}(\text{C12})_2$ et $\text{Zn}(\text{C14})_2$, c.a.d pour les carboxylates avec des chaînes à nombre d'atomes de carbone impair, une seule structure est répertoriée. Cette étude complémentaire permet de faire le point sur la série des carboxylates de zinc. Les liaisons faibles qui président à l'élaboration de ces structures feuilletées sont probablement responsables de la complexité des diagrammes de DRX.

Le chapitre 3 montre une étude cristallographique originale de carboxylate de zinc ‘mixtes’ $\text{Zn}(\text{C}')(\text{C}'')$ associant deux carboxylates linéaires de longueurs différentes. A partir de diagrammes mesurés avec la radiation synchrotron, des modèles de structures sont établis, mettant en évidence la mise en ordre surprenante des chaînes courtes et longues.

Le chapitre 4 donne la structure du savon de magnésium $\text{Mg}(\text{C}_{10})_2$ déterminée ab initio par DRX sur poudre.

La conclusion de ces trois chapitres montre une cristalochimie beaucoup plus complexe pour les composés à base de zinc que ceux à base de magnésium. En effet, la présence de polytypes et de désordre conformationnel caractérisent les savons de zinc mais pas de magnésium.

Le chapitre 5 propose une étude très courte par XPS de l’heptanoate de cuivre $\text{Cu}(\text{C}_7)_2$ sur des surfaces de cuivre orientées. Le but était de montrer une éventuelle relation géométrique entre le savon et la surface métallique. Les résultats XPS semblent en effet être dépendants de l’orientation de la surface du cuivre. Ce résultat très intéressant doit être confirmé par d’autres mesures de surfaces. Nous pensons notamment à la microscopie en champ proche et à la diffraction des électrons lents.

Partie II : « *Structure et Magnétisme de Dicarboxylates (téréphthalate et thiophène) de Métaux de Transition* »

Le chapitre 1 reprend l’étude de l’aqua-hydroxy-téréphthalate de nickel $[\text{Ni}_3(\text{OH})_2(\text{tp})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{tp} = \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$) engagée auparavant par Anne CARTON. Le composé de départ (phase A) subit deux déshydratations successives pour donner les phases B $[\text{Ni}_3(\text{OH})_2(\text{tp})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ et C $[\text{Ni}_3(\text{OH})_2(\text{tp})_2]$. Ces phases restent suffisamment cristallisées pour que leur structure cristallographique ait pu être déterminée par DRX sur poudre. Le composé antiferromagnétique (phase A) devient ferromagnétique faible (phase B), puis ferromagnétique classique (phase C). A notre connaissance, très peu d’études de ce genre, associant une parfaite caractérisation des changements structuraux dus à la déshydratation en relation avec les propriétés magnétique existent.

Le chapitre 2 est un travail fait en collaboration avec Pierre RABU de l’ICPMS de Strasbourg, dont l’équipe est fortement engagée dans le GDR ‘MHOM’. La résolution

structurale *ab initio* à partir de données synchrotron a été menée avec succès sur le composé $[\text{Ni}_3(\text{OH})_2(\text{O}_2\text{CC}_4\text{H}_2\text{SCO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$. Cette structure peut être considérée comme isoréticulaire de la phase A du chapitre 1.

Dans le chapitre 3, la structure du polymère de coordination $\text{Mn}(\text{tp})(\text{H}_2\text{O})_2$ est déterminée par DRX sur poudre à partir de données DRX standards de laboratoire. Le composé est antiferromagnétique avec une température de Neel $T_N = 6,2 \text{ K}$. Sa structure magnétique a été déterminée par diffraction neutronique.

Le chapitre 4 reprend l'étude des composés isotypes de $\text{Co}_2(\text{OH})_2(\text{tp})$ à base de fer et de manganèse engagée auparavant par Anne CARTON. Le point essentiel est l'étude magnétique par diffraction des neutrons de ces deux composés. Les résultats montrent que les deux sites métalliques de la structure (sites 2a et 2b dans le groupe C2/m) ne sont pas équivalents magnétiquement. Pour le composé au fer, la spectrométrie Mossbauer du ^{57}Fe apporte des informations très intéressantes. Il semblerait que le couplage spin orbite ne soit pas le même pour les deux sites.

Le chapitre 5 concerne l'étude magnétiques des composés bimétalliques $(\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_x)(\text{OH})_2(\text{tp})$. Il faut signaler là encore que les études montrant les effets de la substitution d'un métal par un autre dans ces composés hybrides ou 'MOFs' ne sont pas nombreuses. Les résultats de diffraction neutronique et de diffraction anormale montrent une distribution préférentielle des cations métalliques sur les sites 2a et 2b. Ce résultat est confirmé par la spectrométrie Mössbauer.

Pour résumer, ce travail comporte 13 structures nouvelles (9 dans la partie I, 4 dans la partie II), dont 11 ont été résolues sur poudre et 2 sur monocristal. L'utilisation de techniques comme la diffraction des neutrons, la spectrométrie Mössbauer et la diffraction anormale est à signaler car elles sont relativement peu utilisées pour ces matériaux. La molécule de tp que nous avons choisi comme connecteur organique, et ceci pour diverses raisons, contient peu d'atome d'hydrogène. Nous avons donc pu travailler sur des échantillons non deutérés pour les mesures neutroniques. Les nombreux résultats acquis sur les composés isotypes de $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{tp}$ devraient permettre de mieux comprendre d'un point de vue fondamental le magnétisme de ces matériaux.

Il faut noter le caractère novateur pour le laboratoire de l'utilisation non triviale des méthodes de résolution structurale *ab initio* à partir des données de diffraction sur poudre des

rayons X. Il faut noter également l'apport original de la spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe pour ces hybrides dans les chapitres 4 et 5 de la partie II. Il faut de plus se réjouir de l'utilisation de la diffraction neutronique qui, à notre connaissance est peu fréquente pour l'étude de ces matériaux. Enfin, les études préliminaires par diffraction des rayons X (utilisation du rayonnement synchrotron) au seuil d'absorption des éléments métalliques constituant l'hydride sont prometteuses et originales.

PERSPECTIVES :

Partie I :

- Pour compléter ces résultats, il reste à résoudre les structures de $\text{Zn}(\text{C16})_2$ et $\text{Zn}(\text{C18})_2$.
- Une étude structurale des composés mixtes $\text{Zn}(\text{C12})(\text{C14})$, $\text{Zn}(\text{C10})(\text{C18})$, $\text{Zn}(\text{C10})(\text{C12})$, $\text{Zn}(\text{C14})(\text{C18})$, $\text{Zn}(\text{C14})(\text{C16})$ et $\text{Zn}(\text{C16})(\text{C18})$ est en cours. L'analyse sera faite sur la base des diagrammes de poudre mesurés avec la radiation synchrotron (SLS et ESRF).
- L'étude de l'interaction des carboxylates avec les deux surfaces de cuivre orientées étant préliminaire, une étude plus complète est nécessaire par d'autres techniques comme la microscopie à champ proche, les spectroscopies Raman et IR. Des calculs théoriques par méthodes DFT ou dynamique moléculaires sont envisagés pour modéliser l'interaction entre le carboxylate et la couche d'hydroxyde métallique.

Partie II :

Les perspectives sont nombreuses dans ces composés MOFs. Ceci est dû à la diversité des connecteurs organiques qu'il est possible d'envisager. Concernant uniquement ce travail relatif au MOFs de la deuxième partie, les projets qui veulent être une contribution à leur étude fondamentale sont les suivants :

- Des mesures sont programmées au SLS (Swiss Light Source) pour octobre 2008. Les composés bimétalliques $\text{M}_{2-x}\text{M}'_x(\text{OH})_2\text{tp}$ (M et $\text{M}' = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) seront étudiés par DRX au seuil des éléments métalliques pour préciser la répartition des métaux.
- Les mesures magnétiques des MOFs de la partie II pourraient être complétées par une analyse plus fine des résultats comme par exemple la modélisation des courbes de

susceptibilité en fonction de la température pour accéder aux valeurs des interactions d'échange.

- L'étude de l'évolution des propriétés magnétiques en fonction de la déshydratation qui s'accompagne d'une condensation en deux étapes, apparemment, de la composante minérale, dans les composés isoréticulaires de type $\text{Ni}_3(\text{OH})_2\text{tp} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ comme par exemple $\text{Ni}_3(\text{OH})_2\text{TDC} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}_3(\text{OH})_2\text{fum} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ou même $\text{Ni}_3(\text{OH})_2\text{CDC} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ serait intéressante. Une telle étude permettrait évidemment des comparaisons nombreuses. Il est avantageux de comparer les propriétés magnétiques de composés très proches du point de vue cristallographique. Cela permettrait de mettre en évidence des paramètres importants pour l'obtention de bonnes propriétés magnétiques.

- L'étude des MOFs au fer dans la série $\text{M}_2(\text{OH})_2\text{tp}$, mérite d'être complétée en utilisant les outils plus fréquemment utilisés pour les phases denses de type intermétallique au LCSM. Il s'agit de la spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe , des mesures magnétiques et de la diffraction des neutrons.

Références

- [1]. S. Jacques, Thèse de l'Université Henri Poincaré, Nancy I. **2005**
- [2]. F. Lacouture, Thèse de l'Université Henri Poincaré, Nancy I. SC N2002 278A, **2002**
- [3]. C. Rapin, Thèse de l'Université Henri Poincaré, Nancy I. SC N1994 358A, **1994**
- [4]. V. Beucler-Bour Thèse de l'Université Henri Poincaré, Nancy I. SC N1993 412A, **1993**
- [5]. a. Carton, Thèse de l'Université Henri Poincaré, Nancy I. SC N2006 143A, **2006**
- [6]. P.M. Forster, N. Stock et A.K. Cheetham, *Angewandte Chemie - International Edition* **44**, 7608-7611, **2005**.
- [7]. Z.L. Huang, M. Drillon, N. Masciocchi, A. Sironi, J.T. Zhao, P. Rabu et P. Panissod, *Chemistry of Materials* **12**, 2805-2812, **2000**.
- [8]. F. Lacouture, M. François, C. Didierjean, J.P. Rivera, E. Rocca et J. Steinmetz, *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications* **57**, 530-531, **2001**.
- [9]. F. Lacouture, J. Peultier, M. François et J. Steinmetz, *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications* **56**, 556-557, **2000**.
- [10]. S. Carlino, *Solid State Ionics* **98**, 73-84, **1997**.
- [11]. E. Rocca, C. Caillet, A. Mesbah, M. Francois et J. Steinmetz, *Chemistry of Materials* **18**, 6186-6193, **2006**.
- [12]. S. Feng et R. Xu, *Accounts of Chemical Research* **34**, 239-247, **2001**.
- [13]. <http://www.panalytical.com>,
- [14]. A.N. Fitch, *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology* **109**, 133-142, **2004**.
- [15]. B.D. Patterson, C. Bronnimann, D. Maden, F. Gozzo, A. Groso, B. Schmitt, M. Stampanoni et P.R. Willmott, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **238**, 224-228, **2005**.
- [16]. B.D. Patterson, R. Abela, H. Auderset, Q. Chen, F. Fauth, F. Gozzo, G. Ingold, H. Kuhne, M. Lange, D. Maden, D. Meister, P. Pattison, T. Schmidt, B. Schmitt, C. Schulze-Briesse, M. Shi, M. Stampanoni et P.R. Willmott, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* **540**, 42-67, **2005**.
- [17]. J.L. Hodeau, P. Bordet, M. Anne, A. Prat, A.N. Fitch, E. Dooryhee, G. Vaughan et A. Freund, *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering* **3448**, 353-361, **1998**.

-
- [18]. F. Gozzo, B. Schmitt, T. Bortolamedi, C. Giannini, A. Guagliardi, M. Lange, D. Meister, D. Maden, P. Willmott et B.D. Patterson, *Journal of Alloys and Compounds* **362**, 206-217, **2004**.
- [19]. B. Schmitt, C. Brönnimann, E.F. Eikenberry, F. Gozzo, C. Hörmann, R. Horisberger et B. Patterson, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* **501**, 267-272, **2003**.
- [20]. <http://www.bruker-axs.com/>.
- [21]. M.A. Neumann, *Journal of Applied Crystallography* **36**, 356-365, **2003**.
- [22]. V. Favre-Nicolin et R. Černý, *Journal of Applied Crystallography* **35**, 734-743, **2002**.
- [23]. A. Altomare, R. Caliendo, M. Camalli, C. Cuocci, C. Giacovazzo, A.G.G. Moliterni et R. Rizzi, *Journal of Applied Crystallography* **37**, 1025-1028, **2004**.
- [24]. G. Cascarano, L. Favia et C. Giacovazzo, *Journal of Applied Crystallography* **25**, 310-317, **1992**.
- [25]. T. Roisnel et J. Rodriguez-Carvajal, WinPLOTR: A windows tool for powder diffraction pattern analysis, *Materials Science Forum* (2001), pp. 118-123.
- [26]. J. Rodriguez-Carvajal, *Physica B: Condensed Matter* **192**, 55-69, **1993**.
- [27]. G.S. Pawley, *J. Appl. Crystallogr.* **14**, 357-361, **1981**.
- [28]. A. Le Bail, H. Duroy et J.L. Fourquet, *Materials Research Bulletin* **23**, 447-452, **1988**.
- [29]. H.M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* **2**, 65-71, **1969**.
- [30]. <http://www.oxford-diffraction.com/>.
- [31]. P.C.N.B. NONIUS BV, Delft., Pays-Bas, **1998**.
- [32]. X.C.s. Oxford Diffraction. Ltd., CrysAlis Software system, Version 1.170, **2003**.
- [33]. Z. Otwinowski et W. Minor, *Methods in Enzymology* **276**, 307-326, **1997**.
- [34]. R.H. Blessing, *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography* **51**, **1995**.
- [35]. M.C. Burla, R. Caliendo, M. Camalli, B. Carrozzini, G.L. Cascarano, L. De Caro, C. Giacovazzo, G. Polidori et R. Spagna, *Journal of Applied Crystallography* **38**, 381-388, **2005**.
- [36]. L.J. Farrugia, *Journal of Applied Crystallography* **32**, 837-838, **1999**.
- [37]. J.L. Pouchou et F. Pichoir, *Recherche Aerospatiale (English Edition)*, 13-38, **1984**.

-
- [38]. F. Menil, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **46**, 763-789, **1985**.
- [39]. J. Peultier, Thèse de l'Université Henri Poincaré, Nancy I. SC N2000 206A, **2000**
- [40]. J. Peultier, M. François et J. Steinmetz, *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications* **55**, 2064-2065, **1999**.
- [41]. S. Jacques, E. Rocca, M.J. Stebe et J. Steinmetz, *Surface and Coatings Technology* **202**, 3878-3885, **2008**.
- [42]. C. Georges, E. Rocca et P. Steinmetz, *Electrochimica Acta* **53**, 4839-4845, **2008**.
- [43]. S. Mathieu, Thèse de l'Université Henri Poincaré, Nancy I. SC N2001 193A, **2001**
- [44]. E. rocca, Thèse de l'Université Henri Poincaré, Nancy I. SC N1999 19A, **1999**
- [45]. K.L. Taft et S.J. Lippard, *Journal of the American Chemical Society* **112**, 9629-9630, **1990**.
- [46]. V.A. Capilla et A.R. Aranda, *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications* **8**, 795-797, **1979**.
- [47]. W. Clegg, I.R. Little, S.B. P. et B.P. Straughan, **42**, 1701-1703, **1986**.
- [48]. E. Goldschmied, A.D. Rae et N.C. Stephenson, *Acta Crystallographica section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry* **33**, 2117-2120, **1997**.
- [49]. W. Clegg, I.R. Little et B.P. Straughan, *acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications* **43**, 456-457, **1987**.
- [50]. J. Blair, A.R. Howe et J.L. Wardell, *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications* **49**, 219-221, **1993**.
- [51]. P. Segedin, L. Nina, M. Zefran, I. Leban et L. Golic, *Acta Chimica Slovenica* **46**, 173-184, **1999**.
- [52]. S. Ghose, *acta Crystallographica* **17**, 1051-1057, **1964**.
- [53]. H.G. Brittain, *Journal of Pharmaceutical Sciences* **96**, 705-728, **2007**.
- [54]. H. Kubota, F. Kaneko et T. Kawaguchi, *Journal of Crystal Growth* **275**, **2005**.
- [55]. M.J. Gonzalez-Tejera, S. Lopez-Andres, M.V. Garcia, M.I. Redondo et J.A. Rodriguez Cheda, *Journal of Crystal Growth* **152**, 330-333, **1995**.
- [56]. M. Kitamura, T. Hara et M. Takimoto-Kamimura, *Cryst. Growth Des.* **6**, 1945-1950, **2006**.
- [57]. *BEILSTEIN's Handbuch der Organischen*, vol 1.

-
- [58]. BEILSTEIN's *Handbuch der Organischen*, vol 2.
- [59]. H. Lécuyer et D.G. Dervichian, *Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift für Polymere* **197**, 115-122, **1964**.
- [60]. D. Feldman, M.M. Shapiro, D. Banu et C.J. Fuks, *Solar energy materials* **18**, 201-216, **1989**.
- [61]. L.W. Finger, D.E. Cox et A.P. Jephcoat, *Journal of Applied Crystallography* **27**, 892-900, **1994**.
- [62]. R.D. Shannon, *acta crystallographica A* **32**, 751-767, **1976**.
- [63]. A. Mesbah, C. Juers, F. Lacouture, S. Mathieu, E. Rocca, M. François et J. Steinmetz, *Solid State Sciences* **9**, 322-328, **2007**.
- [64]. D. Daloz, C. Rapin, P. Steinmetz et G. Michot, *Corrosion* **54**, 444-450, **1998**.
- [65]. M. Frey, S.G. Harris, J.M. Holmes, D.A. Nation, S. Parsons, P.A. Tasker, S.J. Teat et R.E.P. Winpenny, *Angewandte Chemie - International Edition* **37**, 3246-3248, **1998**.
- [66]. M. Frey, S.G. Harris, J.M. Holmes, D.A. Nation, S. Parsons, P.A. Tasker et R.E.P. Winpenny, *Chemistry - A European Journal* **6**, 1407-1415, **2000**.
- [67]. G. Moretti, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **95**, 95-144, **1998**.
- [68]. C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, G.E. Moulder et G.E. Muilenberg, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy* (**1979**).
- [69]. S. Kitagawa, R. Kitaura et S.I. Noro, *Angewandte Chemie - International Edition* **43**, 2334-2375, **2004**.
- [70]. C. Sanchez, G.J.D.A.A. Soler-Illia, F. Ribot, T. Lalot, C.R. Mayer et V. Cabuil, *Chemistry of Materials* **13**, 3061-3083, **2001**.
- [71]. G. Férey, *Chemistry of Materials* **13**, 3084-3098, **2001**.
- [72]. J.L.C. Rowsell et O.M. Yaghi, *Angewandte Chemie - International Edition* **44**, 4670-4679, **2005**.
- [73]. D. MasPOCH, D. Ruiz-Molina et J. Veciana, *Chemical Society Reviews* **36**, 770-818, **2007**.
- [74]. G. Férey, *Chemical Society Reviews* **37**, 191-214, **2008**.
- [75]. C.N.R. Rao, S. Natarajan et R. Vaidhyanathan, *Angewandte Chemie - International Edition* **43**, 1466-1496, **2004**.
- [76]. P. Rabu et M. Drillon, *Advanced Engineering Materials* **5**, 189-210, **2003**.

- [77]. N. Guillou, C. Livage et G. Férey, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 4963-4978, **2006**.
- [78]. J.M. Rueff, J.F. Nierengarten, P. Gilliot, A. Demessence, O. Cregut, M. Drillon et P. Rabu, *Chemistry of Materials* **16**, 2933-2937, **2004**.
- [79]. N. Guillou, S. Pastre, C. Livage et G. Férey, *Chemical Communications*, 2358-2359, **2002**.
- [80]. S. Konar, P.S. Mukherjee, E. Zangrando, F. Lloret et N.R. Chaudhuri, *Angewandte Chemie - International Edition* **41**, 1561-1563, **2002**.
- [81]. Y.Q. Zheng et H.Z. Xie, *Journal of Solid State Chemistry* **177**, 1352-1358, **2004**.
- [82]. N. Guillou, C. Livage, W. Van Beek, M. Nogues et G. Férey, *Angewandte Chemie - International Edition* **42**, 644-647, **2003**.
- [83]. C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Nogues, G. Marsolier, D. Louer et G. Férey, *Journal of the American Chemical Society* **124**, 13519-13526, **2002**.
- [84]. D.T. Tran, X. Fan, D.P. Brennan, P.Y. Zavalij et S.R.J. Oliver, *Inorganic Chemistry* **44**, 6192-6196, **2005**.
- [85]. M. Kurmoo, H. Kumagai, M.A. Green, B.W. Lovett, S.J. Blundell, A. Ardavan et J. Singleton, *Journal of Solid State Chemistry* **159**, 343-351, **2001**.
- [86]. R. Feyerherm, A. Loose, P. Rabu et M. Drillon, *Solid State Sciences* **5**, 321-326, **2003**.
- [87]. S. Abdelouhab, M. François, E. Elkaim et P. Rabu, *Solid State Sciences* **7**, 227-232, **2005**.
- [88]. C. Livage, C. Egger, M. Nogues et G. Férey, *Journal of Materials Chemistry* **8**, 2743-2747, **1998**.
- [89]. Y. Kim et D.Y. Jung, *Bulletin of the Korean Chemical Society* **20**, 827-830, **1999**.
- [90]. Y.J. Kim, D.Y. Jung, K.P. Hong et G. Demazeau, *Solid State Sciences* **3**, 837-846, **2001**.
- [91]. Y.Q. Zheng et J. Sun, *Journal of Solid State Chemistry* **172**, 288-295, **2003**.
- [92]. M. Kurmoo, *Journal of Materials Chemistry* **9**, 2595-2598, **1999**.
- [93]. C. Livage, C. Egger et G. Férey, *Chemistry of Materials* **11**, 1546-1550, **1999**.
- [94]. P.M. Forster et A.K. Cheetham, *Angewandte Chemie - International Edition* **41**, 457-459, **2002**.

- [95]. M. Kurmoo, H. Kumagai, S.M. Hughes et C.J. Kepert, *Inorganic Chemistry* **42**, 6709-6722, **2003**.
- [96]. A. Carton, A. Mesbah, T. Mazet, F. Porcher et M. François, *Solid State Sciences* **9**, 465-471, **2007**.
- [97]. K. Barthelet, J. Marrot, D. Riou et G. Ferey, *Angewandte Chemie - International Edition* **41**, 281-284, **2002**.
- [98]. M. Kurmoo, H. Kumagai, M. Akita-Tanaka, K. Inoue et S. Takagi, *Inorganic Chemistry* **45**, 1627-1637, **2006**.
- [99]. A. Demessence, Thèse de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg. H 503.000, 2006, **2006**
- [100]. J. Chen, M. Ohba, D. Zhao, W. Kaneko et S. Kitagawa, *Crystal Growth and Design* **6**, 664-668, **2006**.
- [101]. B. Delley, *Journal of Chemical Physics* **113**, 7756-7764, **2000**.
- [102]. B. Delley, *The Journal of Chemical Physics* **92**, 508-517, **1990**.
- [103]. B. Delley, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **66**, 1551251-1551259, **2002**.
- [104]. J.P. Perdew, K. Burke et M. Ernzerhof, *Physical Review Letters* **77**, 3865-3868, **1996**.
- [105]. J.A. Kaduk, *Acta Crystallographica Section B: Structural Science* **58**, 815-822, **2002**.
- [106]. D. Maspoch, D. Ruiz-Molina et J. Veciana, *Journal of Materials Chemistry* **14**, 2713-2723, **2004**.
- [107]. P. Rabu, Z.L. Huang, C. Hornick et M. Drillon, *Synthetic Metals* **122**, 509-515, **2001**.
- [108]. P. Rabu, J.M. Rueff, Z.L. Huang, S. Angelov, J. Souletie et M. Drillon, *Polyhedron* **20**, 1677-1685, **2001**.
- [109]. A. Carton, A. Mesbah, P. Rabu et M. François, *Zeitschrift für Kristallographie* **26**, 6, **2007**.
- [110]. M. BAILY et C. BROWN, *acta Crystallographica* **22**, **1967**.
- [111]. J.B. Goodenough, "magnetism and chemical bond", New York (**1963**).
- [112]. E. Murad, *Hyperfine Interactions* **117**, 39-70, **1998**.
- [113]. L. Häggström, Rapport U.U.I.P-851, Uppsala, Suède, **1974**.
- [114]. R. Coehoorn, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **159**, 55-63, **1996**.

-
- [115]. A. Svane et O. Gunnarsson, *Physical Review Letters* **65**, 1148-1151, **1990**.
- [116]. D.J. Huang, C.F. Chang, H.T. Jeng, G.Y. Guo, H.J. Lin, W.B. Wu, H.C. Ku, A. Fujimori, Y. Takahashi et C.T. Chen, *Physical Review Letters* **93**, **2004**.
- [117]. M.H. Zeng, B. Wang, X.Y. Wang, W.X. Zhang, X.M. Chen et S. Gao, *Inorganic Chemistry* **45**, 7069-7076, **2006**.
- [118]. I. Gil De Muro, L. Lezama, M. Insausti et T. Rojo, *Polyhedron* **23**, 929-936, **2004**.
- [119]. S. Fernandez, J.L. Mesa, J.L. Pizarro, A. Pena, J. Gutierrez, M.I. Arriortua et T. Rojo, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **272-276**, 1113-1115, **2004**.
- [120]. M. Taibi, S. Ammar, N. Jouini et F. Fievet, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **67**, 932-937, **2006**.
- [121]. J. Laugier et B. Bochu, **2004**, <http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/lmgp-laugier-bochu/>

Monsieur MESBAH Adel

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ HENRI POINCARÉ, NANCY 1
en PHYSIQUE & CHIMIE DE LA MATIÈRE & DES MATERIAUX

VU, APPROUVÉ ET PERMIS D'IMPRIMER

Nancy, le 23 septembre 2008

Le Président de l'Université


J.P. FINANCE



I) Cristallochimie des Carboxylates Métalliques Inhibiteurs de la Corrosion des Métaux et II) Structure et Magnétisme de Dicarboxylates (téréphthalate et thiophène) de Métaux de Transition

Résumé : Les matériaux traités dans ce travail de thèse sont des composés hybrides organisés, appartenant à la famille des ‘MOFs’ pour ‘Metal Organic Frameworks’, associant une composante minérale d’oxyde et/ou hydroxyde métallique et d’une partie organique, carboxylate ou dicarboxylate.

Les structures cristallographiques des carboxylates métalliques aliphatiques à longues chaînes carbonées de type $\text{Zn}(\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{O}_2)_2$ ($n = 11, 12$ et 14), $\text{Mg}(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_3$ et $\text{Mg}(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$ ont été déterminées. La cristallographie des carboxylates est plus complexe dans le cas du zinc que dans celui du magnésium à cause de la présence de polytypies et de désordre conformationnel. Une nouvelle famille de carboxylates de zinc mixtes a été étudiée avec deux chaînes carbonées de longueurs différentes. Enfin une étude par XPS de surfaces de cuivre couvertes de carboxylates montre un effet de l’orientation de la surface.

Le composé $[\text{Ni}_3(\text{OH})_2(\text{tp})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{tp} = \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$) (phase A) métamagnétique subit deux déshydratations successives pour donner les phases B $[\text{Ni}_3(\text{OH})_2(\text{tp})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ et C $[\text{Ni}_3(\text{OH})_2(\text{tp})_2]$. Les phases B et C sont des antiferromagnétiques cantés.

La structure du composé $[\text{Ni}_3(\text{OH})_2(\text{O}_2\text{CC}_4\text{H}_2\text{SCO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ a été résolue *ab initio* à partir de données synchrotron sur poudre.

Les structures magnétiques des composés $\text{M}(\text{II})_2(\text{OH})_2(\text{tp})$ (Fe et Mn) et de la solution solide $(\text{Fe}_x\text{Co}_{2-x})(\text{OH})_2(\text{tp})$ ont été déterminées par diffraction des neutrons sur poudre. La spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe a mis en évidence un couplage spin-orbite sur le site 2b.

Mots Clés : Matériaux hybrides, diffraction sur poudre, cristallographie, magnétisme, carboxylates, dicarboxylates, métaux de transition de la première série.

I) Crystallochemistry of Metallic Carboxylates, Corrosion Inhibitors and II) Structure and Magnetism of Transition Metals Dicarboxylates (terephthalate and thiophene)

Abstract: The materials treated in this thesis are organized hybrid compounds belonging to the MOFs (Metal Organic Frameworks) family, associating a mineral component, a metallic oxide or hydroxide, and an organic part (a carboxylate or dicarboxylate).

The crystallographic structures of the aliphatic metallic carboxylates with long chains, $\text{Zn}(\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{O}_2)_2$ ($n = 11, 12$ and 14), $\text{Mg}(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_3$ and $\text{Mg}(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$, were determined. The crystallochemistry of the carboxylates is more complex for zinc than for magnesium, due to the presence of polytypes and conformational disorder. A new family of mixed zinc carboxylates with carbon chains of various lengths was studied.

The compound $\text{Ni}_3(\text{OH})_2(\text{tp})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ ($\text{tp} = \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4^{2-}$) (phase A) metamagnetic undergoes two successive dehydrations leading to the phases B $\text{Ni}_3(\text{OH})_2(\text{tp})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ and C $\text{Ni}_3(\text{OH})_2(\text{tp})_2$. The phases B and C are canted antiferromagnetic.

The structure of the compound $\text{Ni}_3(\text{OH})_2(\text{O}_2\text{CC}_4\text{H}_2\text{SCO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ was resolved *ab initio* by XRPD.

The magnetic structures of the compounds $\text{M}(\text{II})_2(\text{OH})_2(\text{tp})$ (Fe and Mn) and of the solid solution $(\text{Fe}_x\text{Co}_{2-x})(\text{OH})_2(\text{tp})$ were determined by neutrons powder diffraction. The Mössbauer spectrometry of the ^{57}Fe pointed out a spin-orbit coupling for iron atoms situated on the site 2b.

Keywords: Hybrid materials, powder diffraction, crystallochemistry, magnetism, carboxylates, dicarboxylates, first metal transition series.