



**HAL**  
open science

# Cristallochimie de composés hybrides de type hydroxydicarboxylate de métaux de la première série de transition et magnétisme

Anne Carton

► **To cite this version:**

Anne Carton. Cristallochimie de composés hybrides de type hydroxydicarboxylate de métaux de la première série de transition et magnétisme. Autre. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 2006. Français. NNT : 2006NAN10143 . tel-01754303

**HAL Id: tel-01754303**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01754303v1>**

Submitted on 30 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](mailto: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.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

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



SCD UHP NANCY 1  
Bibliothèque des Sciences  
Rue du Jardin Botanique - CS 20148  
54601 VILLERS LES NANCY CEDEX

— FACULTE DES SCIENCES —

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

**Ecole Doctorale : EMMA**

**Formation Doctorale : Physique et Chimie de la Matière Condensée**

## Thèse

Présentée pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy I

En Physique et Chimie de la Matière Condensée

Par Anne Carton

# Cristallochimie de composés hybrides de type hydroxydicarboxylate de métaux de la 1<sup>ère</sup> série de transition et magnétisme

Soutenue publiquement devant la commission d'examen  
le 9 octobre 2006

Membres du jury :

Président :	P. RABU	Directeur de recherche, IPCMS
Rapporteurs :	F. FIEVET T. LOISEAU	Professeur, Université Paris 7 Chargé de recherche, Institut Lavoisier (UVSQ)
Examineurs :	M. FRANCOIS T. MAZET G. RENAUDIN	Professeur, UHP, Nancy 1 (directeur de thèse) Maître de conférence, UHP, Nancy 1 Maître de conférence, UBP, Clermont-Ferrand II

Laboratoire de Chimie du Solide Minéral – UMR CNRS 7555  
Faculté des Sciences – 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy





A Yannick,  
A ma famille,



## Remerciements

Je remercie le Professeur Pierre Steinmetz pour m'avoir accueillie au sein du Laboratoire de Chimie du Solide Minéral.

Je tiens à adresser mes plus sincères remerciements à Michel François qui m'a encadré lors de ces travaux et qui m'a dirigée et soutenue pendant ces trois années afin que cette thèse devienne un travail de qualité. Je lui dois aujourd'hui beaucoup.

Tous les membres du jury qui ont accepté de juger ce travail sont également remerciés : Pierre Rabu pour avoir présidé, Fernand Fièvet et Thierry Loiseau pour avoir rapporté mes travaux, et Thomas Mazet et Guillaume Renaudin pour avoir accepté d'être examinateurs.

Je remercie également tous les membres permanents du laboratoire et notamment Lionel Aranda pour les mesures thermogravimétriques et Jean-Paul Emeraux pour les nombreuses mesures de diffractions sur l'X'pert Pro.

Je n'oublie pas non plus l'ambiance sans pareille du laboratoire, celle des paillasses mais aussi celle de la "pause-café" le jour des crêpes de Totor.

J'é mets une mention spéciale pour mes deux collègues de bureau : Adel Mesbah sans qui ce travail ne serait pas ce qu'il est, et Florimonde Lebel pour ses éclats de rire, qui ont su me supporter dans les bons jours comme dans les derniers jours pleins de stress.

Je n'oublie pas non plus mes amis, que je fréquente depuis tellement longtemps maintenant : pour les repas du RU, pour les soirées-bar et discussions où nous refaisons le monde... Merci.

Merci également à tous les membres de ma famille pour leur soutien inconditionnel.

Enfin, je remercie Yannick d'avoir toujours cru en moi, de m'avoir encouragée et toujours poussé à donner le meilleur de moi-même lors de ces trois dernières années. Je ne pouvais pas ne pas te dédier ce travail.



# Sommaire

<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>11</b>
<b>CHAPITRE I : METHODES EXPERIMENTALES</b> .....	<b>15</b>
1.1. TECHNIQUES DE SYNTHESSES .....	15
1.1.1. <i>Méthode par coprécipitation</i> .....	15
1.1.2. <i>Méthode par voie hydrothermale</i> .....	16
1.2. CARACTERISATION DES PRODUITS .....	17
1.2.1. <i>Diffraction des Rayons X sur Poudre (DRXP)</i> .....	17
1.2.1.1. X'Pert Pro .....	17
1.2.1.1.1. Mesure en réflexion .....	17
1.2.1.1.2. Mesure en transmission .....	18
1.2.1.2. Rayonnement synchrotron .....	18
1.2.2. <i>Diffraction des Rayons X sur monocristal</i> .....	19
1.2.3. <i>Infrarouge</i> .....	20
1.2.4. <i>Analyse thermogravimétrique</i> .....	20
1.2.5. <i>Microscopie électronique</i> .....	21
1.2.5.1. MEB .....	21
1.2.5.2. MET.....	21
1.2.5.3. Microsonde.....	21
1.2.6. <i>Mesures magnétiques</i> .....	21
1.2.7. <i>Mesures optiques</i> .....	21
1.3. TRAITEMENT DES DONNEES ET LOGICIELS POUR LA DIFFRACTION.....	22
1.3.1. <i>Logiciels utilisés pour la DRXP</i> .....	23
1.3.2. <i>Logiciels utilisés pour le traitement des données sur monocristal</i> .....	24
1.3.3. <i>Logiciels utilisés dans les représentations graphiques</i> .....	24
<b>CHAPITRE II : LES HYDROXY-CARBOXYLATES DE LA LITTERATURE</b> .....	<b>25</b>
2.1. INTRODUCTION .....	25
2.2. STRUCTURES CRISTALLOGRAPHIQUES.....	25
2.3. PROPRIETES MAGNETIQUES.....	37
2.3.1. <i>Loi de Curie-Weiss</i> .....	37
2.3.2. <i>Interactions de superéchange au sein des feuillets et/ou dans les motifs polyédriques</i> .....	37
2.3.3. <i>L'interaction dipolaire entre les feuillets et/ou les motifs polyédriques</i> .....	39
2.3.4. <i>Influence des électrons <math>\pi</math></i> .....	40
2.4. MESURES INFRAROUGE .....	41
<b>CHAPITRE III : HYDROXY-TEREPHTHALATES DE COBALT, DE CUIVRE, DE FER ET DE MANGANESE</b> .....	<b>43</b>
3.1. L'HYDROXY-TEREPHTHALATE DE CUIVRE ET LES SOLUTIONS SOLIDES $(\text{Co}_{(1-x)}\text{Cu}_x)_2(\text{OH})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)$ .....	43
3.1.1. <i>L'hydroxy-téraphthalate de cuivre</i> .....	43

3.1.1.1.	Synthèse .....	43
3.1.1.2.	Analyse préliminaire sur les trois échantillons .....	44
3.1.1.2.1.	Diagrammes de poudre.....	44
3.1.1.2.2.	Caractérisation chimique.....	45
3.1.1.2.2.1.	Analyse chimique par fluorescence X (MEB).....	45
3.1.1.2.2.2.	Analyse thermogravimétrique .....	46
3.1.1.2.2.3.	Spectre infrarouge .....	48
3.1.1.3.	Détermination structurale sur poudre.....	49
3.1.1.3.1.	A partir de $(\text{CuOHtp})_{\text{Strg}}^{\text{Hy.}}$ .....	49
3.1.1.3.2.	A partir de $(\text{CuOHtp})_{\text{Ncy}}^{\text{Cop.}}$ .....	53
3.1.1.4.	Propriétés magnétiques .....	54
3.1.1.4.1.	$(\text{CuOHtp})_{\text{Ncy}}^{\text{Hy.}}$ .....	54
3.1.1.4.2.	$(\text{CuOHtp})_{\text{Ncy}}^{\text{Cop.}}$ .....	56
3.1.1.4.3.	Comparaison des propriétés magnétiques de $(\text{CuOHtp})_{\text{Ncy}}^{\text{Hy.}}$ et $(\text{CuOHtp})_{\text{Ncy}}^{\text{Cop.}}$ .....	57
3.1.2.	<i>Les solutions solides <math>(\text{Co}_{(1-x)}\text{Cu}_x)_2(\text{OH})_2\text{-tp}</math></i> .....	58
3.1.2.1.	Les synthèses .....	58
3.1.2.2.	Analyse microsonde .....	58
3.1.2.3.	Diagrammes de poudre.....	59
3.1.2.4.	Solutions riches en Cobalt.....	60
3.1.2.5.	Solutions riches en Cu.....	63
3.1.2.5.1.	Limites de substitution.....	63
3.1.2.5.2.	Ouverture du cycle.....	64
3.2.	LES HYDROXY-TP DE FER ET DE MN.....	65
3.2.1.	<i>L'hydroxy-tp de Fer</i> .....	65
3.2.1.1.	Structure sur poudre .....	66
3.2.1.2.	Mesure magnétique .....	69
3.2.1.3.	Mesure Mossbauer.....	70
3.2.2.	<i>L'hydroxy-tp de Manganèse</i> .....	71
3.3.	DISCUSSION GENERALE SUR LES PROPRIETES DE $\text{M}_2(\text{OH})_2\text{TP}$ (M = MN, FE, CO, CU).....	73
3.3.1.	<i>Résumé des résultats</i> .....	73
3.3.2.	<i>Comparaison des structures monoclinique et triclinique</i> .....	74
3.3.3.	<i>Cas du composé <math>\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{tp}</math></i> .....	75
3.3.4.	<i>Structures locales</i> .....	76
3.3.5.	<i>Cas du composé <math>\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{tp}</math></i> .....	78
3.3.6.	<i>Cas des systèmes bimétalliques</i> .....	79
3.3.6.1.	Variation des paramètres de maille en fonction de la substitution .....	79
3.3.6.2.	Modulation des propriétés magnétiques.....	80

**CHAPITRE IV : L'AQUA-HYDROXY-TEREPHTHALATE DE NICKEL.....83**

4.1.	INTRODUCTION .....	83
4.2.	SYNTHESES .....	83
4.3.	ANALYSE CHIMIQUE.....	86
4.3.1.	<i>Analyse thermogravimétrique</i> .....	86
4.3.2.	<i>Analyse infra-rouge</i> .....	87
4.4.	PROPRIETES OPTIQUES .....	88
4.5.	STRUCTURE SUR POUDRE .....	89
4.6.	DESCRIPTION DE LA STRUCTURE.....	92
4.7.	MESURES MAGNETIQUES .....	94
4.8.	DISCUSSION.....	94
4.9.	CONCLUSION.....	97
<b>CHAPITRE V : L'HYDROXY-TEREPHTHALATE DE ZINC .....</b>		<b>99</b>
5.1.	INTRODUCTION .....	99
5.2.	SYNTHESES ET OBSERVATIONS .....	99
5.3.	SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE .....	100
5.4.	ANALYSE PAR DRX.....	101
5.4.1.	<i>DRX sur poudre de la phase 1</i> .....	101
5.4.1.1.	Indexation et affinement de type Pawley .....	101
5.4.1.2.	Résolution par les méthodes directes .....	102
5.4.1.3.	Affinement Rietveld .....	103
5.4.1.4.	Description de la structure .....	105
5.4.2.	<i>DRX de la phase 2</i> .....	107
5.4.2.1.	Résolution sur monocristal de la structure .....	107
5.4.2.2.	DRX sur poudre de la phase 2 .....	110
5.4.2.3.	Description de la structure .....	111
5.5.	PROPRIETES OPTIQUES.....	113
5.6.	ANALYSES THERMOGRAVIMETRIQUES ET CHIMIQUES ELEMENTAIRES .....	114
5.6.1.	<i>Analyse TG</i> .....	114
5.6.2.	<i>Analyse chimique élémentaire</i> .....	115
5.6.3.	<i>Discussion des résultats</i> .....	116
5.7.	DISCUSSION SUR LES RELATIONS STRUCTURALES.....	116
5.7.1.	<i>Comparaison des structures des phases 1 et 2</i> .....	116
5.7.2.	<i>Comparaison de la phase 1 avec les composés de type <math>M(II)_2(OH)_2tp</math></i> .....	117
5.7.3.	<i>Comparaison de la phase 2 avec les structures apparentées de la littérature</i> .....	118
5.8.	CONCLUSION.....	118
<b>CHAPITRE VI : LES HYDROXY-DICARBOXYLATES LINEAIRES .....</b>		<b>119</b>
6.1.	LA STRUCTURE $M(II)_5(OH)_6(C_NH_{2N-4}O_4)_2$ (M = Ni OU Co ET N = 6 OU 8) .....	119
6.1.1.	<i>Synthèses</i> .....	119
6.1.2.	<i>Ni-C6 et Ni-C8</i> .....	120
6.1.2.1.	<i>Analyse thermogravimétrique</i> .....	120

6.1.2.2.	Analyse Infra-rouge.....	121
6.1.2.3.	Résolution structurale.....	122
6.1.2.4.	Propriétés optiques .....	124
6.1.2.5.	Propriétés magnétiques .....	125
6.1.2.5.1.	Cas de Ni-C6 .....	125
6.1.2.5.2.	Cas de Ni-C8 .....	127
6.1.3.	<i>Co-C8 : <math>Co_5(OH)_6(C_8H_{12}O_4)_2</math></i> .....	128
6.1.3.1.	Analyse thermogravimétrique et chimique.....	128
6.1.3.2.	Analyse Infra-rouge.....	129
6.1.3.3.	Résolution structurale.....	129
6.1.3.4.	Propriétés magnétiques .....	132
6.1.4.	<i>Discussion sur les structures <math>M(II)_5(OH)_6(C_nH_{2n-4}O_4)_2</math> (<math>M(II) = Ni</math> ou <math>Co</math> et <math>n = 6</math> ou <math>8</math>)</i> .....	133
6.1.4.1.	Description générale de la structure .....	133
6.1.4.2.	Propriétés magnétiques et structures locales.....	138
6.2.	LA STRUCTURE $Co_5(OH)_8(C_6H_8O_4).5H_2O$ .....	142
6.2.1.	<i>Synthèse</i> .....	142
6.2.2.	<i>Analyse chimique et thermogravimétrique</i> .....	142
6.2.3.	<i>Analyse infrarouge</i> .....	143
6.2.4.	<i>Mesure UV-visible</i> .....	144
6.2.5.	<i>Description du modèle structural</i> .....	145
6.2.6.	<i>Propriétés magnétiques</i> .....	147
6.2.7.	<i>Discussion</i> .....	149
6.3.	RESUME.....	149
<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>		<b>151</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>		<b>155</b>
<b>ANNEXE .....</b>		<b>159</b>
A.	LE TEREPHTHALATE-PIPERAZINE DE NICKEL.....	159
A.1.	<i>Synthèse</i> .....	159
A.2.	<i>Résolution sur monocristal</i> .....	160
A.3.	<i>Mesures magnétiques</i> .....	163
A.4.	<i>Discussion</i> .....	163



## Introduction

Les travaux présentés dans ce mémoire sont issus de recherches effectuées au Laboratoire de Chimie du Solide Minéral (LCSM), de l'Université Henri Poincaré de Nancy sous la direction du Professeur Michel FRANCOIS. Ils concernent l'étude de composés faisant partis de la famille des matériaux hybrides de type hydroxydicarboxylate comme l'indique le titre de la thèse. Cette thématique s'inscrit dans le programme du Groupe de Recherche (GDR) intitulé 'Matériaux Hybrides Organisés Multifonctionnels' (MHOM) qui a été créé avec l'appui du CNRS en Juillet 2005. Ce travail s'inscrit également dans la continuité des travaux menés auparavant au LCSM sur les hydroxydes doubles lamellaires [REN98] [RAP01] [ABD02].

*Intérêt des composés hybrides* : Les composés hybrides organiques/inorganiques peuvent être rendu multifonctionnels grâce à l'association des propriétés des composantes minérale et organique, comme l'ont montré des travaux réalisés sur les phases lamellaires  $MPS_3$  ( $M = Fe^{2+}, Mn^{2+}$ ) [CLE94] et sur les hydroxydes lamellaires greffés [DRI98]. Dans le premier exemple, les propriétés magnétiques sont apportées par des espèces magnétogènes (métal d) contenues dans la phase inorganique et les propriétés d'optique non linéaire (ONL) par des espèces organiques à propriétés spécifiques (DMAS<sup>+</sup>, chromophores essentiellement). Dans le deuxième exemple, il s'agit d'un hydroxyde de nickel entre les feuillets duquel sont greffées des molécules luminescentes de type oligophénylènevinylène (OPV). Dans les deux cas, il est clairement démontré l'influence de l'ordre magnétique sur la luminescence. Ce type de matériaux pourrait avoir des applications pour la commutation optique et le stockage optique de données (Holographie).

Les autres possibilités des matériaux hybrides se situent dans le domaine de la catalyse, de l'adsorption et le stockage des gaz. En effet, de nombreux composés à architecture ouverte (matériaux poreux) offrant ce genre de possibilités ont été créés. Ils sont passés en revue dans l'article de Rao et al. [RAO04]. Ces propriétés proviennent de l'effet structurant ou effet "template" offert par les molécules organiques comme les oxalates ( $C_2O_4$ ), les dicarboxylates ( $CO_2-R-CO_2$ ) et dans une moindre mesure les monocarboxylates ( $R-CO_2$ ). Plus précisément, les structures de ces hybrides qualifiés aussi de "Metal Organic Framework" ou MOF, présentent dans leur structure des espaces libres sous forme de pores

ou de tunnels très bien organisés d'un point de vue cristallographique. Une approche plus systématique pour la création de ces composés hybrides et poreux a été développée par Férey et al. [FER05].

*Choix des systèmes étudiés :* Le choix des systèmes que nous avons explorés, a été dicté d'une part par l'expérience du laboratoire sur les hydroxydes, et d'autre part, a été fait en concertation avec l'équipe de Pierre Rabu de l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS) qui a montré tout l'intérêt fondamental de ces composés [RAB99, RAB01, LAG95, DRI98, HOR00]. Notre objectif principal dans ce travail de thèse a été d'établir les relations entre les structures cristallographiques et les propriétés physiques (magnétisme essentiellement) de composés modèles. Pour y parvenir, nous nous servons notamment de nos compétences concernant la synthèse et la caractérisation cristallographiques des matériaux à partir des données de diffraction sur poudre et sur monocristaux.

Ces matériaux, synthétisés en milieu basique, sont en général mal structurés et assez peu de données cristallographiques les concernant sont disponibles dans la littérature. Un bref état de l'art (concernant les matériaux hybrides associant des feuillets métalliques hydroxylés de la première série de transition avec des carboxylates) focalisé exclusivement sur des données structurales précises et d'éventuelles données magnétiques est présenté dans le chapitre II. Notre objectif sera donc de travailler essentiellement sur des composés bien structurés, pour en déterminer les propriétés structurales et physiques afin d'établir au mieux les relations entre la structure et les propriétés.

Finalement, concernant la composante inorganique, notre choix s'est porté sur les hydroxydes d'éléments magnétogènes 3d comme Mn, Fe, Co, Ni et Cu et non magnétogène comme Zn. Concernant la composante organique, les anions insérés sont des anions de structure simple tel que des dicarboxylates linéaires  $[\text{O}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}_2]^{2-}$  (avec  $n = 6$  et  $8$ ) et benzénique  $(\text{O}_2\text{C-phenyl-CO}_2)^{2-}$ , propices au greffage par liaison covalente sur la partie minérale.

Le présent mémoire de thèse est divisé en sept chapitres. Les premier et deuxième chapitres concernent respectivement les techniques expérimentales utilisées et une étude bibliographique sur les composés hybrides de type carboxylates. Pour ce chapitre, nous présentons uniquement les composés pour lesquels les structures cristallographiques ont été totalement résolues (paramètres atomiques affinés). Nous y incluons des généralités

concernant le lien entre les structures cristallographiques, les propriétés magnétiques et l'analyse infrarouge.

Dans les chapitres III à VI sont présentés les matériaux classés en fonction de leur type structural. Le chapitre III concerne les hydroxy-téréphthalates de Co, Cu, Mn, Fe et notamment l'étude de la solution solide avec cobalt et cuivre. Le chapitre IV donne la structure originale de l'hydroxy-téréphthalate de nickel ainsi que ses propriétés magnétiques. Le chapitre V concerne les structures de deux nouveaux hydroxy-téréphthalates de zinc résolues par diffraction des rayons X sur poudre et sur monocristal. Le chapitre VI traite des hydroxydicarboxylates linéaires de nickel et de cobalt. En annexe sont reportés la structure et les propriétés magnétiques de Ni-pipérazine-téréphthalate.



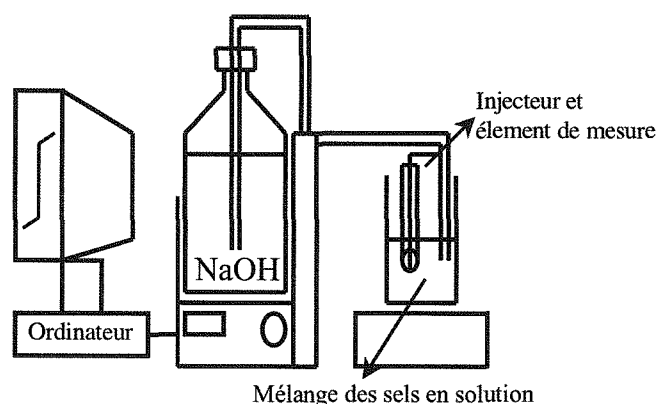
# Chapitre I : Méthodes expérimentales

## 1.1. Techniques de synthèses

Classiquement, les premiers composés hydroxydes hybrides sont synthétisés à partir d'hydroxydes des métaux de transition [OGA00] ou encore par échange anionique [CAR96].

Sont décrites dans les deux paragraphes suivants, deux autres techniques de synthèse employées lors de ces travaux pour fabriquer des composés hybrides lamellaires. Toutefois dans les deux cas, la variation d'un paramètre de synthèse peut conduire à l'obtention d'une autre phase que celle désirée ou encore à un mélange de phases. Ces paramètres sont le pH, la température [FOR04], la concentration en sels, le temps de "cuisson" [CAR06], la pression qui varie suivant le taux de remplissage de la bombe, l'ajout d'agent structurant [HUA00] ou encore le type de solvant [LOI05] [CAR06].

### 1.1.1. Méthode par coprécipitation



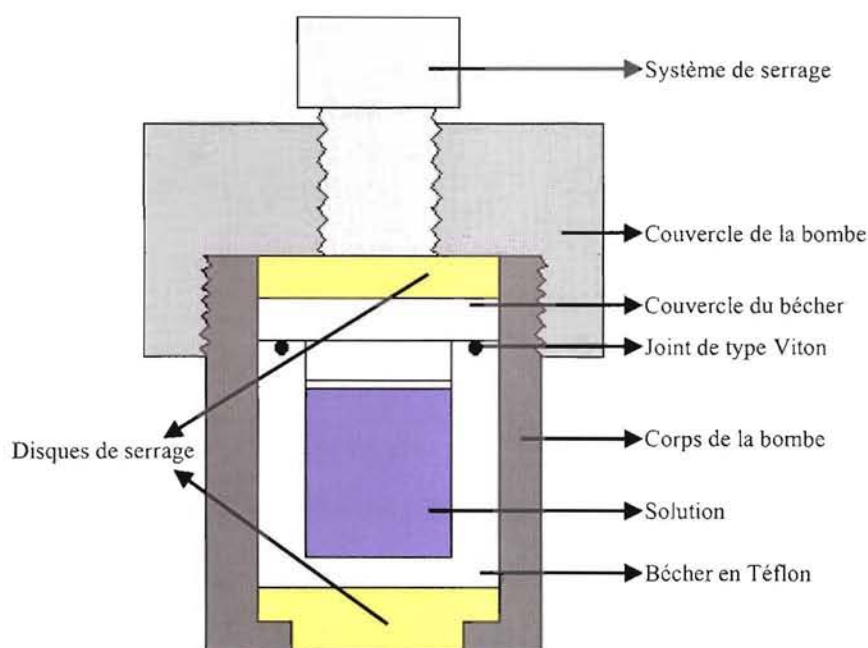
**Figure 1 : Schéma de montage de la méthode de coprécipitation**

Le sel métallique  $M(II)(NO_3)_2 \cdot xH_2O$  ou  $M(II)Cl_2 \cdot xH_2O$  (avec  $M(II)$  1= Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn et  $x = 4, 6$  selon  $M(II)$ ) et le sel de dicarboxylate ou l'acide dicarboxylique (selon la disponibilité chez les fournisseurs), sont mélangés dans 10 ml d'eau distillée, en proportion 2:3, à température ambiante. Notons que la molécule de dicarboxylate est, en général, introduite en excès au regard de la proportion déterminée dans la formule finale des produits obtenus, ceci afin de s'assurer de son insertion dans le composé. La coprécipitation de l'hydroxyde métallique est provoquée par l'augmentation du pH due à un ajout de soude (1 à 4 M) réglé par un titrimètre (Figure 1). La solution, ajustée à un volume de 20 ml, est agitée à

l'aide d'un barreau aimanté durant 2 heures. La poudre est ensuite lavée trois fois dans un mélange eau permutée : éthanol (1:1) par centrifugation pour éliminer les impuretés solubles (principalement des molécules de carboxylate en excès et les sels  $\text{NaNO}_3$  ou  $\text{NaCl}$  formés). Le produit est ensuite séché à l'air avant d'effectuer les diverses analyses.

### 1.1.2. Méthode par voie hydrothermale

Le traitement par voie hydrothermale permet une meilleure cristallisation et structuration des produits de réaction du fait de la pression au sein du système. C'est pourquoi les 20 mL (ou 40 mL dans le cas du grand modèle de bombe) de mélange coprécipité décrit ci-dessus sont introduits dans un bécher en téflon de 22 ml (ou 45mL), lui-même mis en place dans une bombe hermétiquement close (Figure 2). Cet ensemble est porté à la température de  $150^\circ\text{C}$ , pendant une durée variable de 1 à 5 jours, à l'aide d'une étuve. Il s'y établit alors une pression autogène. Après cette cuisson, la poudre ou les cristaux obtenus sont lavés et séchés de la même manière que le produit obtenu par coprécipitation.



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

Afin d'obtenir une meilleure cristallisation, des agents structurants de type diamine sont ajoutés au mélange. Ceux-ci sont introduits dans la solution aqueuse avant l'ajustement du pH.

## 1.2. Caractérisation des produits

Les techniques courantes et les appareils utilisés pour l'identification des composés, la détermination des structures et des propriétés des matériaux, sont brièvement présentées ci-dessous.

### 1.2.1. Diffraction des Rayons X sur Poudre (DRXP)

La technique de diffraction sur poudre est très largement employée pour la caractérisation des produits issus de nos synthèses. Elle permet l'identification des différentes phases et des impuretés qu'elles contiennent, mais aussi la résolution des structures des poudres ainsi mesurées.

#### 1.2.1.1. X'Pert Pro

Le diffractomètre *Philips X'Pert Pro* [PAN06] (Figure 3) de géométrie Bragg-Brentano  $\theta$ - $\theta$  du laboratoire est équipé d'une anticathode en Cuivre ( $\lambda_{K\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$ ). Le traitement des données s'effectue à l'aide du logiciel *DIFFRACT<sup>plus</sup>* [BRU01].



Figure 3 : Le diffractomètre X'Pert Pro

##### 1.2.1.1.1. Mesure en réflexion

Cette technique, en réflexion, a été essentiellement utilisée pour la caractérisation rapide des poudres. La détection s'effectue avec le détecteur X'Celerator issu de la technologie RTMS (Real Time Multiple Strip), permettant une acquisition rapide des données.

### 1.2.1.1.2. *Mesure en transmission*

Lors de la mesure en transmission, l'échantillon à caractériser est placé dans un tube de Lindeman (capillaire) de diamètre 0,5 à 1 mm en rotation autour de l'axe  $\phi$ , afin de diminuer les effets de l'orientation préférentielle courants dans les 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 sans trop de perte d'intensité. La détection est également réalisée par le détecteur rapide X'celerator (voir plus haut) qui permet également d'augmenter la résolution.

### 1.2.1.2. Rayonnement synchrotron

Les mesures effectuées avec le rayonnement synchrotron ont toutes été réalisées en capillaire tournant.

Des précisions sur les expériences réalisées sur les grands instruments (LURE, ESRF, SLS) sont données dans le Tableau 1.

**Tableau 1 : Rayonnements utilisés pour les mesures en transmission**

Site	LURE	ESRF (Figure 4)	SLS
Localisation	Orsay (France)	Grenoble (France)	Villingen (Suisse)
Nom de la ligne	DW 22	ID 31	MSX04SA
Longueur d'onde	0,96106 Å 1,0005 Å	0,851243 Å 0,63248 Å	0,708838 Å
Appareil	WDIF4C	/	/
Température	Ambiante	100K	100K
Système de refroidissement		Cryojet à jet d'azote	Cryostream à jet d'azote
Système de détection	Cristal analyseur en silicium	Neuf Cristaux analyseur en silicium	Multistrip

LURE : Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique

ESRF : European Synchrotron Radiation Facilities

SLS : Synchrotron Line Swiss



C'est principalement à partir de ces enregistrements qu'ont été résolues les structures sur poudre présentées dans ce mémoire.

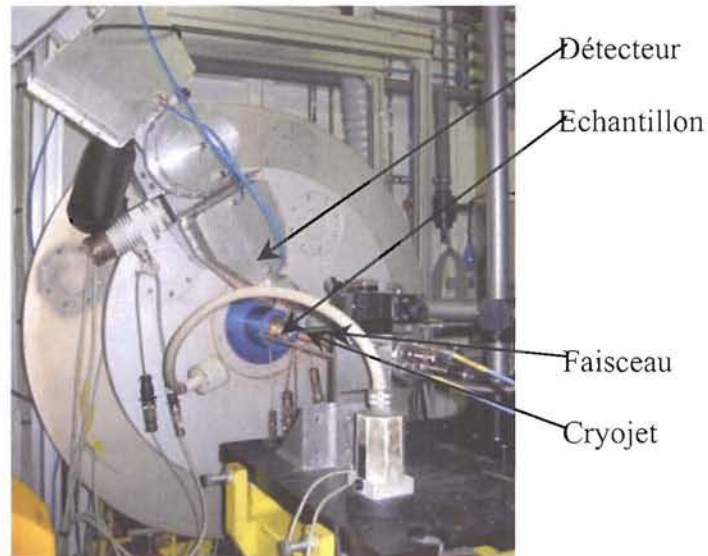


Figure 4 : Le diffractomètre de la ligne ID 31 de l'ESRF

### 1.2.2. Diffraction des Rayons X sur monocristal

Le cristal est collé sur une tige en silice, elle-même placée dans une douille en aluminium, inséré dans une tête goniométrique qui sera placée dans le diffractomètre.

Le diffractomètre utilisé est constitué d'un générateur à tube scellé (3 kW en foyer fin avec anticathode en molybdène ( $\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$ )), d'un goniomètre à quatre cercles *Nonius Kappa CCD* [NON98] (Figure 5), d'un monochromateur en graphite et d'un détecteur bidimensionnel *CCD*. Cet appareillage est piloté à l'aide d'un PC fonctionnant sous le système Linux. La collecte des intensités ainsi réalisée permet la résolution de la structure de ces monocristaux.



Figure 5 : Photo du diffractomètre *Nonius Kappa CCD*

### 1.2.3. Infrarouge

Les mesures infrarouges ont été effectuées sur un spectromètre *FT-IR Spectrum one* de chez *Perkin Elmer Instrument* en utilisant un *Universal ATR Sampling Accessory*. Ce dernier permet l'acquisition des spectres sans avoir la nécessité d'empastiller le produit à analyser dans du KBr anhydre. Le produit est placé sur une petite lentille et y est maintenu par une pointe de serrage.

Ces mesures permettent de vérifier que la molécule organique de dicarboxylate fait bien partie intégrante du produit et qu'elle est effectivement liée aux ions métalliques grâce notamment aux mesures des élongations symétriques et asymétriques des groupements  $\text{COO}^-$ , par exemple.

### 1.2.4. 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 relative 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.

L'appareil utilisé, de type *SETARAM TG/ATD 92-16.18*, 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.

## **1.2.5. Microscopie électronique**

### **1.2.5.1. MEB**

Le MEB ou Microscope Electronique à Balayage est du modèle *HITACHI 2500* muni d'une pointe en  $\text{LaB}_6$ . Il permet l'observation à très petite échelle des poudres et des cristaux et ainsi de déterminer la taille des cristallites (grossissement jusqu'à 200 000 fois). De plus, il est équipé d'un détecteur EDXS KEVEX  $\Delta$  (*Electron Dispersive X-Ray Spectroscopy*) qui permet l'analyse chimique quantitative des cristallites.

### **1.2.5.2. MET**

Le service Commun de Microscopie Electronique à Transmission met à disposition un MET (ou Microscope Electronique à Transmission) de type *Philips CM20* opérant à 200 KV. Il permet la visualisation des cristallites des poudres dans leur volume dans l'espace réel et l'espace réciproque. La résolution atteinte est inférieure au dixième de micromètre.

### **1.2.5.3. Microsonde**

La microsonde de Castaing *CAMECA SX 100* permet l'analyse chimique de l'échantillon, et plus particulièrement, la vérification des teneurs en métaux dans les solutions solides étudiées.

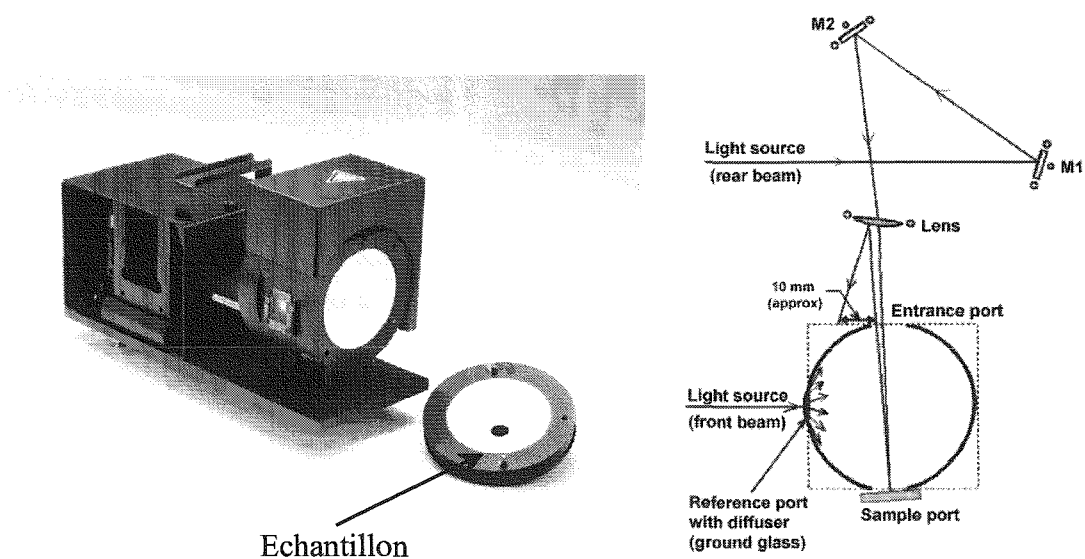
## **1.2.6. Mesures magnétiques**

Les mesures magnétiques ont été effectuées à la fois à l'IPCMS sur un magnétomètre *Quantum Design SQUID MPMS-XL* et au service commun de diffractométrie de l'UHP sur un appareillage de type *PPMS Quantum Design* [QDU06]. Ils comprennent tous deux un système de refroidissement à l'hélium, ce qui permet la détermination du comportement magnétique à partir de la mesure de susceptibilité en courant alternatif (AC) et en courant continu (DC) et d'aimantation isotherme avec variation de champ à très basse température jusqu'à 2K.

## **1.2.7. Mesures optiques**

Trois types d'appareils ont permis la mesure des propriétés.

- La mesure effectuée au Laboratoire de Cristallographie et Modélisation des Matériaux Minéraux et Biologiques de la faculté des Sciences et Techniques de Nancy (LCM3B) a été effectuée sur un appareil CARY 4000, spectromètre UV-Visible-NIR (gamme 175-900 nm) équipé d'un double monochromateur, avec 3 sources : une lampe au deutérium pour l'UV, une lampe au tungstène pour le visible et une lampe mercure pour standard ; et qui comporte deux types d'option de mesure. L'appareil permet, d'une part, la mesure classique où l'échantillon, liquide, est placé dans une cuve qui est traversée par la lumière ; ou, d'autre part, une mesure, à l'aide d'une sphère d'intégration revêtue de Polytétrafluoroéthylène (PTFE) (Figure 6), où l'échantillon, sous forme de poudre, est disposé sur un porte-échantillon en PTFE lui aussi.



**Figure 6 : Sphère d'intégration du spectrophotomètre CARY 4000 et chemin optique**

- Pour une des mesures effectuée à l'IPCMS, la poudre a été mise en suspension dans une solution eau:éthanol (3:1 en volume) car la présence de l'éthanol facilite la dispersion. La mesure est enregistrée avec un spectrophotomètre *HITACHI U3000*.

- Le deuxième type de mesure, la photoluminescence, est effectué en suspension ou en réflexion sur la poudre déposée sur une lamelle de silice, par l'appareil *PTI Quantum Master Fluorescence System*.

### **1.3. Traitement des données et logiciels pour la diffraction**

L'utilisation d'outils informatiques dans le domaine de la cristallographie pour la résolution de structures est désormais commune. Nous présentons ici les logiciels utilisés pour la résolution des structures à partir des données de la diffraction par les rayons X sur poudres

(DRXP) et sur monocristaux, ainsi que les interfaces graphiques permettant la visualisation des structures.

### 1.3.1. Logiciels utilisés pour la DRXP

Les divers logiciels utilisés pour le traitement des données sur poudre sont répertoriés dans le Tableau 2.

**Tableau 2 : Logiciels utilisés pour le traitement des données sur poudre**

Nom du logiciel	Description
DIFFRAC <sup>plus</sup> Evaluation [BRU01]	Suite de sous-programmes utilisés essentiellement pour le traitement des diffractogrammes incluant la base de données PDF pour la recherche de phases
Fullprof_suite [ROD01]	Analyse de diffractogrammes par contrainte de maille (Profil matching) et par la méthode Rietveld
Reflex [ACC03]	Suite de programmes pour l'analyse des diffractogrammes
	- Powder Diffraction pour la simulation des diagrammes des phases cristallines
	- Powder Indexing pour l'indexation des diagrammes. Contient les logiciels TREOR90, DICVOL91, ITO15, X-Cell. Ce dernier permet une recherche automatique des groupes d'espace.
FOX [FAV04]	- Powder Refinement permet un affinement de type Pawley (par contrainte de maille) ou par méthode Rietveld
	- Powder Solve effectue la résolution structurale dans le réseau direct, avec la possibilité d'utiliser des contraintes géométriques. Bien adapté aux structures organiques et organométalliques (méthode <i>ab-initio</i> par les méthodes de type Monté Carlo)
	Logiciel effectuant la résolution structurale dans le réseau direct, avec la possibilité d'utiliser des contraintes géométriques. Bien adapté aux structures organiques et organométalliques (méthode <i>ab-initio</i> par les méthodes de type Monté Carlo)
EXPO [ALT99]	Logiciel permettant la détermination d'un modèle de structure et l'affinement par les méthodes directes

### 1.3.2. Logiciels utilisés pour le traitement des données sur monocristal

Les divers logiciels utilisés pour le traitement des données sur monocristal sont répertoriés dans le Tableau 3.

**Tableau 3 : Logiciels utilisés pour le traitement des données sur monocristal**

Nom du logiciel	Description
COLLECT [NON98]	Logiciel d'acquisition des intensités sur le diffractomètre <i>Nonius Kappa CCD</i>
DENZO-SMN [OTW97]	Logiciel d'acquisition et de réduction des données pour le diffractomètre <i>Nonius Kappa CCD</i>
Chaîne DREAR [BLE95]	SORTAV : programme moyennant les réflexions équivalentes et permettant les corrections d'absorption par une méthode empirique (méthode des harmoniques sphériques)
SIR2002 [BUR03]	Logiciel permettant la résolution structurale par les méthodes directes (dans le réseau réciproque)
SHELX97 WinGX [FAR99]	Logiciels d'affinement des structures à partir des $F_0$ par la méthode des moindres carrés

### 1.3.3. Logiciels utilisés dans les représentations graphiques

Les divers logiciels utilisés pour la représentation des données structurales sont répertoriés dans le Tableau 4.

**Tableau 4 : Logiciels utilisés pour la représentation des données structurales**

Nom du logiciel	Description
CaRIne 4.0 et CaRIne 3.1 [BOU89]	Logiciels permettant le dessin des structures. La version la plus récente permet l'ouverture des fichiers CIF directement sous la forme de l'illustration
ORTEP [FAR97]	Logiciel de dessin
MS studio [ACC03]	Interface graphique du logiciel MS Studio

## Chapitre II : Les hydroxy-carboxylates de la littérature

### 2.1. Introduction

Nous répertorions dans ce chapitre les données bibliographiques concernant les composés hydroxycarboxylates de métaux de transition (MT) (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) pour lesquels les coordonnées atomiques sont disponibles. Cela signifie que les structures répertoriées ont été affinées à partir des données RX obtenues sur poudre ou sur monocristal. Les structures sont classées en fonction de leur dimensionnalité. Elles ont été redessinées en utilisant le logiciel de représentation de structure CaRine V3.1 [BOU89] ou l'interface graphique de MS Studio [ACC03]. Les données cristallographiques reportées dans un même tableau (paramètres de mailles, composition, volume de maille, Z) peuvent être utiles pour la détermination structurale de nouvelles phases, notamment quand sont disponibles uniquement des données de diffraction sur poudre. L'indexation étant l'étape cruciale et la plus délicate dans l'utilisation des méthodes de résolution ab-initio sur poudre, un aperçu des compositions, volume et nombre d'unités formulaires par maille (Z) des phases déjà connues permet souvent de faire le bon choix de la maille dans laquelle une structure inconnue peut être résolue.

Notons que pour les carboxylates métalliques présentant des "architectures ouvertes", il est possible de consulter l'article de revue relativement récent de Rao et al. [RAO04].

Nous résumons également les propriétés magnétiques de ces phases, ainsi que celles des hydroxy-carboxylates lamellaires de MT pour lesquels les structures n'ont pas été affinées.

### 2.2. Structures cristallographiques

Le Tableau 5 regroupe les formules des hydroxycarboxylates de métaux de transition avec les paramètres de maille, groupe d'espace et les références bibliographiques correspondantes. Il fait apparaître 18 composés (16 polycarboxylates et 2 monocarboxylates) pour 15 types structuraux différents classés dans le Tableau 6 par ordre de dimensionnalité. Tous les travaux concernés ont été publiés entre 1998 et 2005. Nous définissons la dimensionnalité par le mode de connexion des polyèdres de coordination des atomes métalliques qui est précisé pour chaque structure dans ce même tableau. Cette description ne

tient pas compte de la connexion des motifs polyédriques par les carboxylates dont le greffage covalent sur les hydroxydes métalliques permet d'en donner une description de plus haute dimension, 3D le plus souvent. Cette description se veut utile pour l'analyse des chemins d'interactions magnétiques possibles qui ont lieu à courte distance contrairement à l'interaction dipolaire (voir plus loin).

Il est à noter que les groupes monocliniques sont les plus fréquents, notamment le groupe d'espace  $P2_1/c$ .

**Structure 0D** : Les polyèdres de coordination sont isolés. Un seul représentant a été répertorié. C'est  $Co_6(OH)_2(L)_{10}$  (voir le tableau) constitué de motif hexanucléaires de cobalt (4 tétra et 2 octa) isolés. Le composé présente des interactions ferromagnétiques à basse température mais pas d'ordre magnétique à longue distance.

**Structure 1D** : La connexion des polyèdres de coordination est telle qu'elle fait apparaître des chaînes infinies (1D) isolées. Il existe 8 structures 1D, dont une contenant  $Zn^{2+}$  (non magnétique) en coordination octaédrique et tétraédrique, et sept dont les propriétés magnétiques ont été mesurées. On trouve parmi ces dernières des composés antiferromagnétiques et ferri(ferro)magnétiques. Les cations métalliques magnétogènes  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  sont en coordination octaédrique,  $Cu^{2+}$  est en coordination plan carré. Les chaînes sont parfois formées par des connexions complexes entre les octaèdres comme décrites dans le Tableau 6.

**Structures 2D** : La connexion des polyèdres de coordination est telle qu'elle fait apparaître des plans infinis (2D). Il existe 8 structures 2D, dont deux contenant  $Zn^{2+}$  (non magnétiques) en coordination octaédrique, tétraédrique ou pentaédrique, et six autres dont les propriétés magnétiques ont été établies, parmi elles, des composés paramagnétiques, antiferromagnétiques et ferri(ferro)magnétiques. Les cations métalliques magnétogènes  $Fe^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$ , sont en coordination octaédrique et  $Co^{2+}$  en coordination octaédrique et/ou tétraédrique. Les plans sont parfois formés par des connexions complexes entre les polyèdres (octaèdres le plus souvent) comme il est décrit dans le Tableau 6. On trouve dans ces composés des structures poreuses en nid d'abeille [LIV98, 99] aux applications potentielles pour le stockage de gaz et la catalyse.



**Structure 3D** : La connexion des polyèdres de coordination est établie dans les trois directions. Il y a un seul exemple dans ce cas [FOR02]. L'aspect tridimensionnel est dû à la connexion des plans infinis d'octaèdres par des octaèdres pontants. Ces plans infinis présentent également une structure poreuse.

**Tableau 5 : Hydroxy-carboxylates de métaux de transition de la 1<sup>ère</sup> série répertoriés dans la littérature, pour lesquels les structures ont été résolues sur poudre ou sur monocristal : données structurales**

Composés	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\alpha(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	$\gamma(^{\circ})$	Groupe	V (Å <sup>3</sup> )	Z	Tech *	Références
Co <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub> (L) <sub>10</sub> L = phénylcinnamate	14,329(1)	15,615(1)	18,045(2)	65,328(1)	72,580(2)	63,474(1)	P-1	3250,8	2	C	[KUM03]
[Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> (nbdc)(H <sub>2</sub> O)] <sub>n</sub>	11,2990(3)	10,7226(4)	10,1049(3)	90	109,262(2)	90	P2 <sub>1</sub> /c	1154,72	4	C	[MA04]
[Ni <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ].2H <sub>2</sub> O Fumarate	6,5560(3)	8,1194(3)	15,5027(6)	90	96,369(3)	90	P2 <sub>1</sub> /c	820,13	2	P	[GUI02]
[Co <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ].2H <sub>2</sub> O Fumarate	6,618(1)	8,172(2)	15,578(3)	90	96,30(3)	90	P2 <sub>1</sub> /c	837,4	2	C	[ZHE03]
[Ni <sub>7</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (OH) <sub>6</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ].7H <sub>2</sub> O Succinate	7,8597(1)	18,8154(3)	23,4377(4)	90	92,0288(9)	90	P2 <sub>1</sub> /c	3463,9	4	P	[GUI03]
[Mn(III)(OH)(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ].CH <sub>3</sub> COOH.H <sub>2</sub> O Acétate	7,9134(2)	6,7648(2)	10,8644(3)	90	106,90(1)	90	P2 <sub>1</sub> /m	556,5	2	C	[PRI03]
Ni <sub>4</sub> (C <sub>6</sub> (COO) <sub>6</sub> )(OH) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub>	7,325(2)	15,631(3)	8,249(2)	90	97,314(4)	90	P2 <sub>1</sub> /c	936,8	2	C	[KUM02]
Cr(III)(OH)(C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>1,0</sub> (C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>0,75</sub> Cr(OH)(C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> ) Cr(OH)(C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> ).H <sub>2</sub> O Téréphthalate	17,340(1) 6,733(1) 19,685(4)	12,178(1) 13,038(1) 7,849(1)	6,882(1) 6,812(1) 6,782(1)	90 90 90	90 90 104,90	90 90 90	Pnam Imcm C2/c	1454,2 598,0 1012,60	4 4 4	P P P	[SER02]
Zn <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub> (bdc) <sub>2</sub> .2DEF Téréphthalate	17,7374(3)	15,2605(2)	18,2635(2)	90	113,071(1)	90	P2 <sub>1</sub> /n	4548,2	3	C	[LOI05]
[Cu(OH)(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> NCO <sub>2</sub> )] <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	3,5521(2)	15,8665(11)	12,9977(9)	90	95,285(2)	90	P2 <sub>1</sub> /n	729,43	4	C	[TRA05]
Co <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> (C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> ) Téréphthalate	19,943(1)	3,2895(1)	6,2896(3)	90	95,746(3)	90	C2/m	410,54	2	P	[HUA00] [KUR01] [FEY02]
Zn <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> (ndc) Naphthalène dicarboxylate	11,9703(7)	7,8154(5)	6,2428(4)	90	90,816	90	P2 <sub>1</sub> /c	583,97	4	C	[KON04]
Zn <sub>3</sub> (OH) <sub>4</sub> (ndc) 4,4'-biphenyldicarboxylate	35,220(4)	6,2658(8)	14,8888(17)	90	112,58(4)	90	C2/c	3033,8	8	C	[KON04]
Co <sub>5</sub> (OH) <sub>2</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> Succinate	9,5631(2)	9,4538(2)	12,5554(2)	90	96,968	90	P2 <sub>1</sub> /c	1126,72	2	C	[LIV98]
Fe <sub>5</sub> (OH) <sub>2</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> Succinate	9,489(2)	9,429(2)	12,487(2)	90	96,77	90	P2 <sub>1</sub> /c	1109,4	2	C	[KIM99]
Mn <sub>5</sub> (OH) <sub>2</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> Succinate	9,5896(6)	9,6349(6)	12,5517(10)	90	97,013(5)	90	P2 <sub>1</sub> /c	1151,0	2	C	[KIM01]

Composés	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\alpha(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	$\gamma(^{\circ})$	Groupe	V (Å <sup>3</sup> )	Z	Tech*	Références
Co <sub>5</sub> (OH) <sub>8</sub> (C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> ).4H <sub>2</sub> O Co <sub>5</sub> (OH) <sub>8</sub> (C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> ) Transcyclohexane dicarboxylate	12,456(3) 6,213(4)	29,027(7) 13,559(8)	5,3996(13) 5,437(3)	90 85,46(1)	90 89,95(1)	90 82,69(1)	Imma P-1	1952,3 452,9	4 1	C C	[KUR03]
[Co <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ].2H <sub>2</sub> O Succinate	10,181(2)	10,668(2)	12,857(2)	112,97(3)	91,24(3)	117,96(3)	P-1	1099,1	2	C	[LIV99]
[Ni <sub>7</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].2H <sub>2</sub> O Succinate	21,040(1)	21,040(1)	45,860(4)	90	90	120	R-3c	17581,8	18	C	[FOR02]

\* Tech = Technique de résolution de la structure, C = monocristal, P = poudre

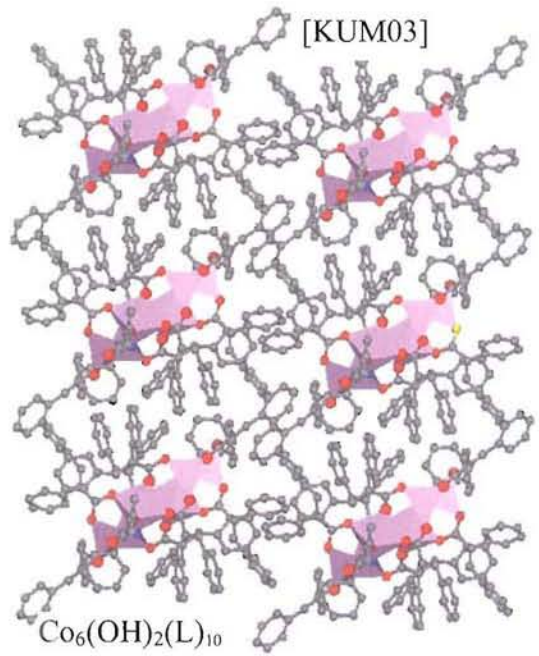
**Tableau 6 : Hydroxy-carboxylates de métaux de transition de la 1<sup>ère</sup> série répertoriés dans la littérature, pour lesquels les structures ont été résolues sur poudre ou sur monocristal : descriptions structurales et données magnétiques**

Composés	°DIM	Polyèdres de coordination	Mode de connexion des polyèdres de coordination	Magnétisme	Références
Co <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub> (L) <sub>10</sub> L = phénylcinnamate	0D	Motif hexanucléaire de cobalt (2 octa et 4 tétra) isolés	2 octaèdres reliés par une arête et 2 tétraèdres reliés à chaque octa par $\mu_3$ -OH (un des sommets de l'octa)	Interaction ferro sous 25 K $\mu_{\text{eff}} = 11,56 \mu_B$ pour 6 Co <sup>2+</sup> Ms = 6 $\mu_B$ à 5 Tesla	[KUM03]
[Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> (nbdc)(H <sub>2</sub> O)] <sub>n</sub>	1D	Penta (4+1) et plan carré	Plans carrés reliés par un sommet ( $\mu_2$ -OH) formant des chaînes infinies ondulées	Pas décrit	[MA04]
[Ni <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ].2H <sub>2</sub> O fumarate	1D	Octa	Chaînes infinies linéaires formées d'un motif de trois octaèdres. Le motif est constitué de deux octaèdres reliés par une arête et d'un octaèdre lié aux deux autres par $\mu_3$ -OH	Ferro sous 4K $\theta_p = -7$ K Ms = 2,6 $\mu_B$	[GUI02]
[Co <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ].2H <sub>2</sub> O	1D	Octa	idem	para au dessus de 5 K $\theta_p = -15,4$ K et $\mu_{\text{eff}} = 4,36 \mu_B$	[ZHE03]
[Ni <sub>7</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (OH) <sub>6</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ].7H <sub>2</sub> O Succinate	1D	Octa	Connexion complexe : unité formée de sept octaèdres constituée elle-même d'un tétramère formé par deux dimères partageant une arête et connectés par deux $\mu_2$ -OH + deux octaèdres partageant une face connectée au tétramère par les arêtes + un septième octaèdre reliant les hexamères par des arêtes en position trans.	Ferri T <sub>C</sub> = 20 K C = 9,65 cm <sup>3</sup> .K.mol <sup>-1</sup> $\theta_p = -101$ K et $\mu_{\text{eff}} = 3,3 \mu_B$ magnétisme frustré	[GUI03]

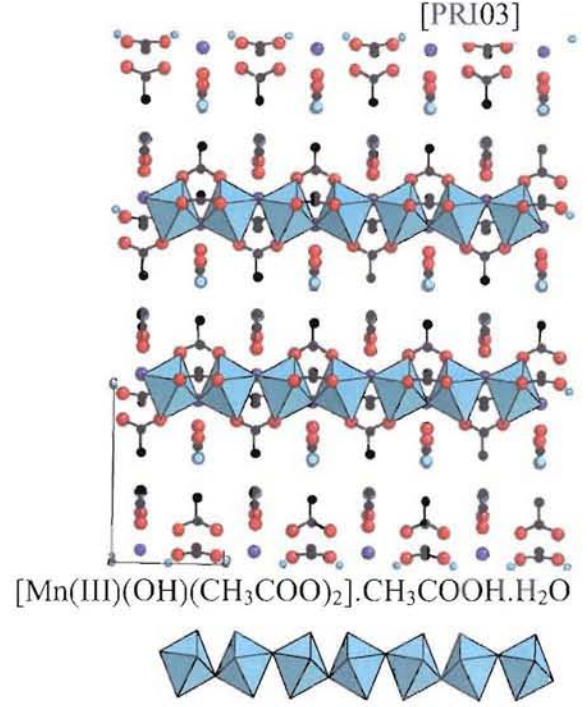
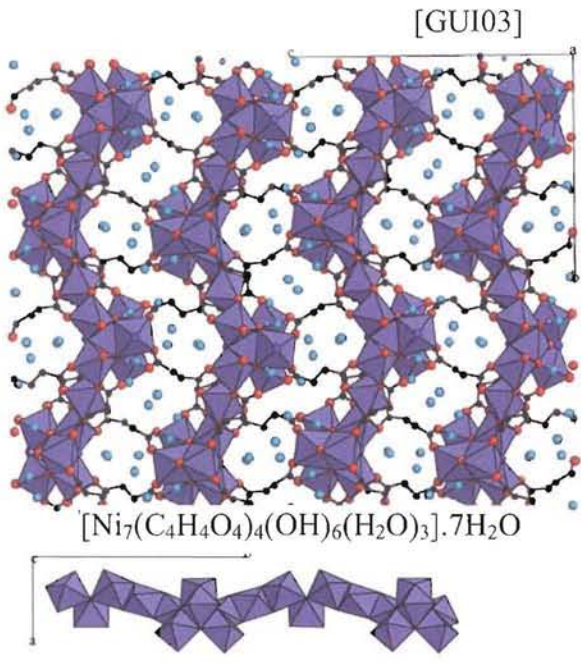
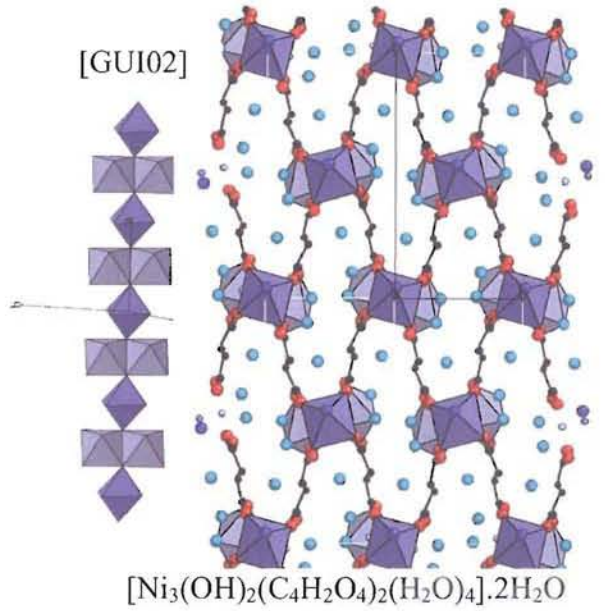
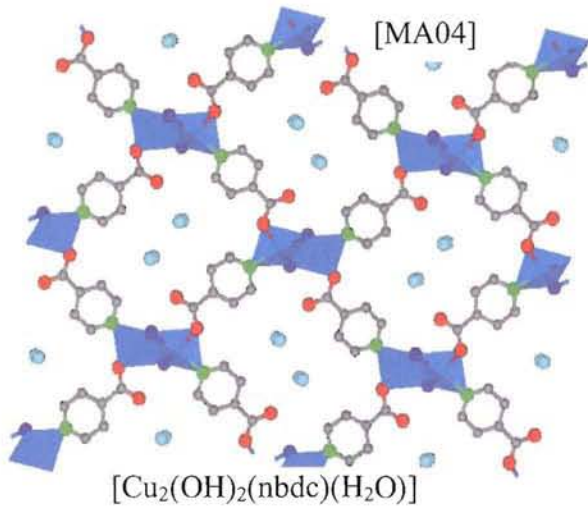
Composés	°DIM	Polyèdres de coordination	Mode de connexion des polyèdres de coordination	Magnétisme	Références
[Mn(III)(OH)(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ].CH <sub>3</sub> COO H <sub>2</sub> O Acétate	1D	Octa	Chaînes infinies d'octaèdres connectés par $\mu_2$ -OH	$\theta_p = -27$ K $T_N = 6,1$ K Méta, $H_c = 0,1$ Tesla Comportement complexe sous champ (ferro faible)	[PRI03]
Ni <sub>4</sub> (C <sub>6</sub> (COO) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub>	1D	Octa	Chaînes en zig-zag formés de dimères (2 octaèdres partageant une arête) et reliés à un autre dimère par $\mu_3$ -OH	Para $C = 4,4$ cm <sup>3</sup> .K.mol <sup>-1</sup> $\theta_p = -12,1$ K	[KUM02]
Cr(III)(OH)(C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>1,0</sub> (C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>0,75</sub> Cr(OH)(C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> ) Cr(OH)(C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> ).H <sub>2</sub> O Téréphthalate	1D	Octa Octa Octa	Chaînes infinies d'octaèdres connectés par $\mu_2$ -OH	$T_N = 65$ K, $\theta_p = -75$ K, $\mu_{eff} = 3,69$ $\mu_B$ ? $T_N = 55$ K, $\theta_p = -75$ K, $\mu_{eff} = 3,79$ $\mu_B$	[SER02]
Zn <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub> (bdc) <sub>2</sub> .2DEF Téréphthalate	1D	1 octa et 2 tétra	Chaînes infinies de dimères (deux tétraèdres partageant une arête) relié par $\mu_3$ -OH à un octaèdre.	Diamagnétique	[LOI05]
[Cu(OH)(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> NCO <sub>2</sub> )].H <sub>2</sub> O	1D	Plan carré	Chaîne infinie formée par les plans carrés partageant un sommet $\mu_2$ -OH	$\theta_p = -33,4$ K $T_N = 51$ K	[TRA05]
Co <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> (C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> ) Téréphthalate	2D	Octa		AF canté $T_N = 48$ K	[HUA00] [KUR01] [FEY02]
Zn <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> (ndc) Naphthalène dicarboxylate	2D	Tétra	Chaînes de tétraèdres reliés par un sommet $\mu_2$ -OH, chaînes elles-mêmes reliées par deux fonctions carboxylate pontantes pour former des plan infinis.	Diamagnétique	[KON04]
Zn <sub>3</sub> (OH) <sub>4</sub> (ndc) 4,4'-biphenyldicarboxylate	2D	Octa, tétra, bipy (base 3)	Chaîne d'octaèdres reliés par une arête $\mu_3$ OH- $\mu_3$ -OH, chaque octaèdre étant relié alternativement à un tétraèdre et à la bipyramide par un sommet $\mu_3$ -OH	Diamagnétique	[KON04A]
Co <sub>5</sub> (OH) <sub>2</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> Succinate	2D	Octa	Motif de 12 octaèdres connectés par des arêtes pour former des anneaux donnant lieu à la formation de plans infinis et poreux.	Ferri $T_C = 10$ K $\theta_p = -72,5$ K $\mu_{Co^{2+}} = 5,5$ $\mu_B$	[LIV98]
Fe <sub>5</sub> (OH) <sub>2</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> Succinate	2D	Octa	Idem Co <sub>5</sub> (OH) <sub>2</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>	$\mu_{eff} = 5,28$ $\mu_B$	[KIM99]
Mn <sub>5</sub> (OH) <sub>2</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> Succinate	2D	Octa	Idem Co <sub>5</sub> (OH) <sub>2</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>	Antiferro sous 10 K mais pas de $T_N$ observée $\mu_{eff} = 6,14$ $\mu_B$ , $\theta_p = -61$ K	[KIM01]

Composés	°DIM	Polyèdres de coordination	Mode de connexion des polyèdres de coordination	Magnétisme	Références
[Co <sub>5</sub> (OH) <sub>8</sub> (C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> )].4H <sub>2</sub> O Transcyclohexane dicarboxylate	2D	Octa + tétra	Feuillet de type CdI <sub>2</sub> (octaèdres partageant les arêtes) avec un octaèdre sur quatre remplacé par deux tétraèdres situés de part et d'autre de la lacune (3 sites octa pour deux sites tétra). La structure est proche de l'hydrozincite Zn <sub>5</sub> (OH) <sub>8</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> [GHO64]	Ferri T <sub>C</sub> = 60,5 K M = 2,3 μ <sub>B</sub> / Co <sup>2+</sup> à 5 Tesla	[KUR03, KUR99]
[Co <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ].2H <sub>2</sub> O Succinate	2D	Octa	Motif de 14 octaèdres connectés par des arêtes pour former des anneaux donnant lieu à la formation de plans infinis et poreux.	θ <sub>p</sub> = -20,8 K μ <sub>eff</sub> = 5,2 μ <sub>B</sub> T <sub>C</sub> = 10 K	[LIV99]
[Ni <sub>7</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].2H <sub>2</sub> O Succinate	3D	Octa	Motifs de 15 et 12 octaèdres connectés par des arêtes pour former des anneaux donnant lieu à la formation de plans infinis et poreux. Ces plans sont connectés entre eux par les sommets opposés d'octaèdres isolés (pontants), pour former une structure 3D	Para jusqu'à 5K μ <sub>B</sub> = 2,78 μ <sub>B</sub> θ <sub>p</sub> = 4,3 K	[FOR02]

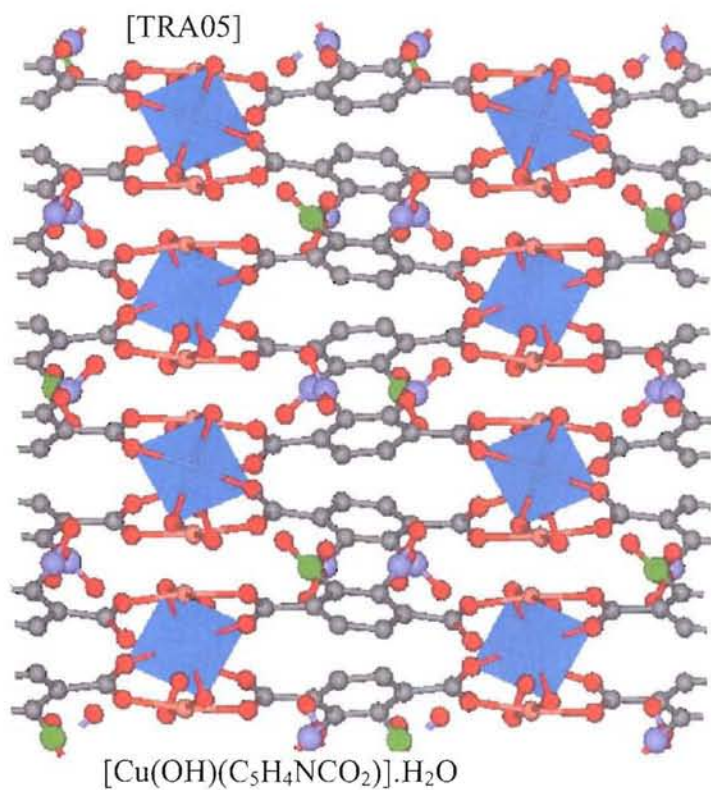
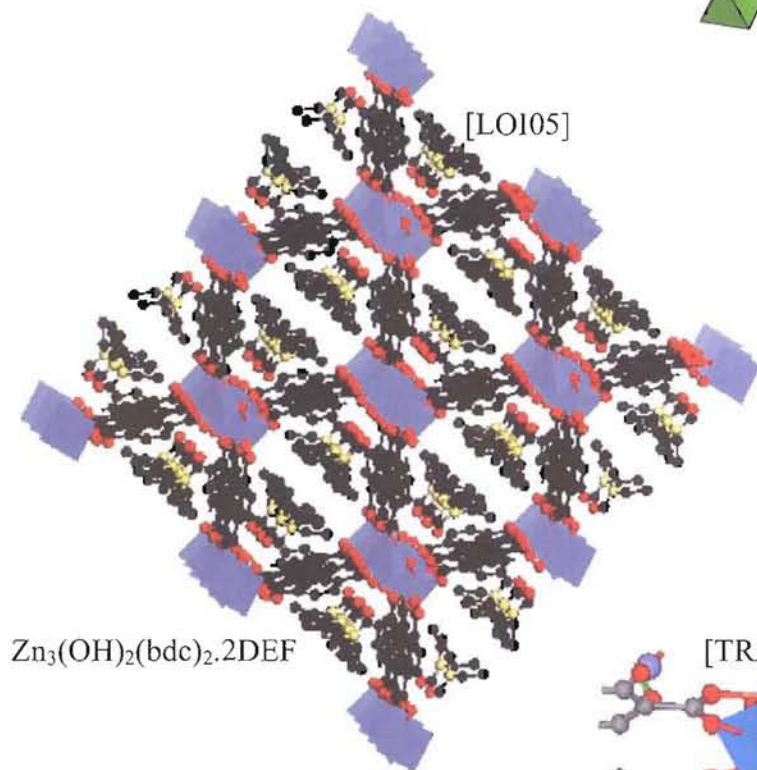
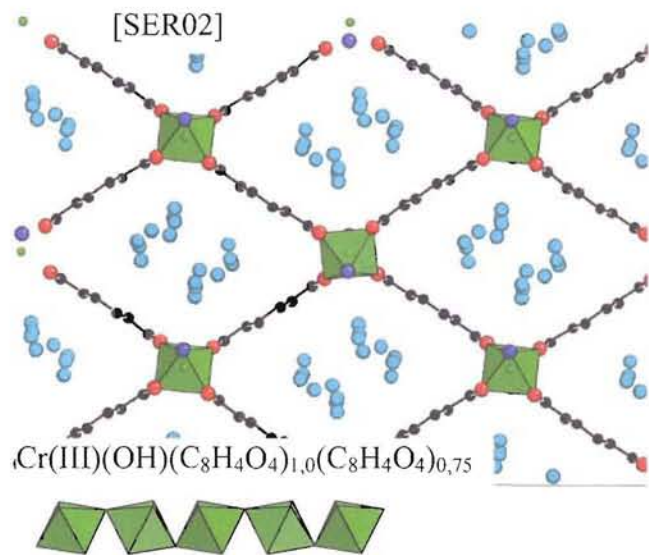
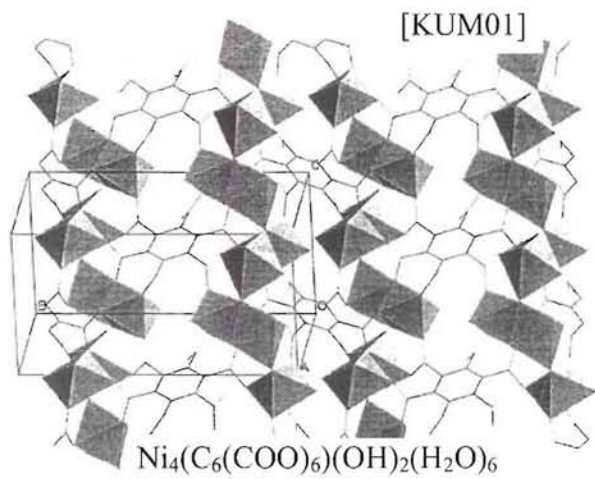
Structure à 0  
dimension



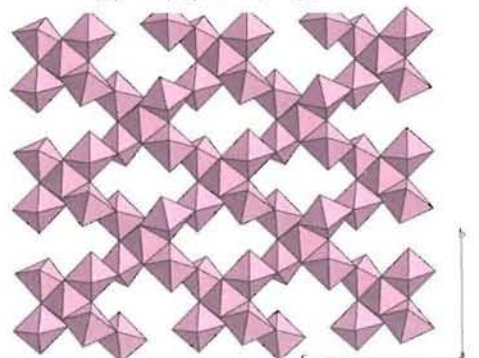
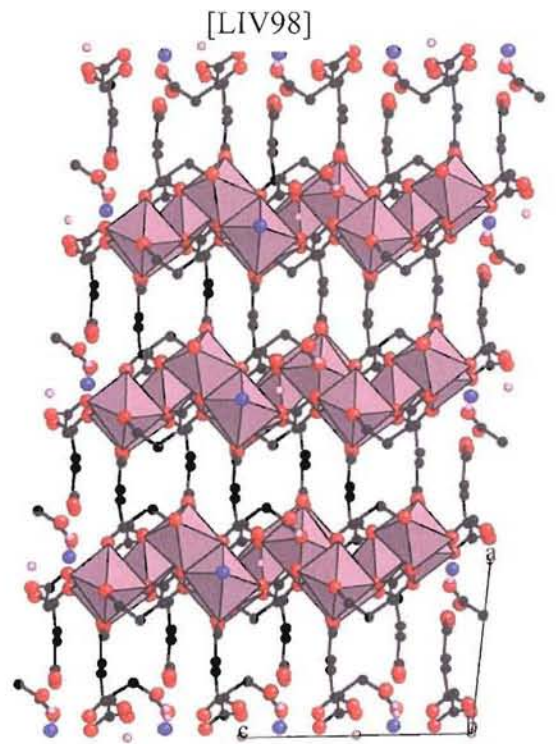
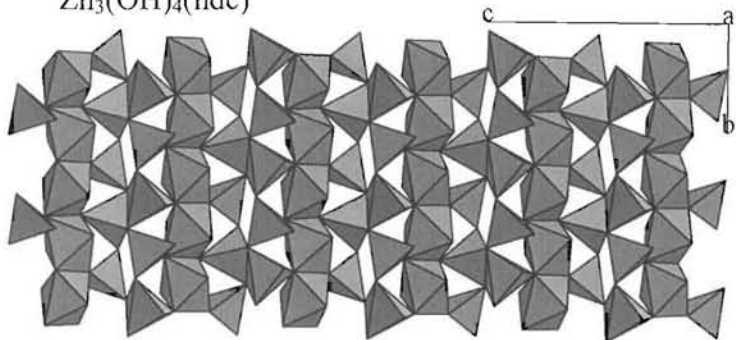
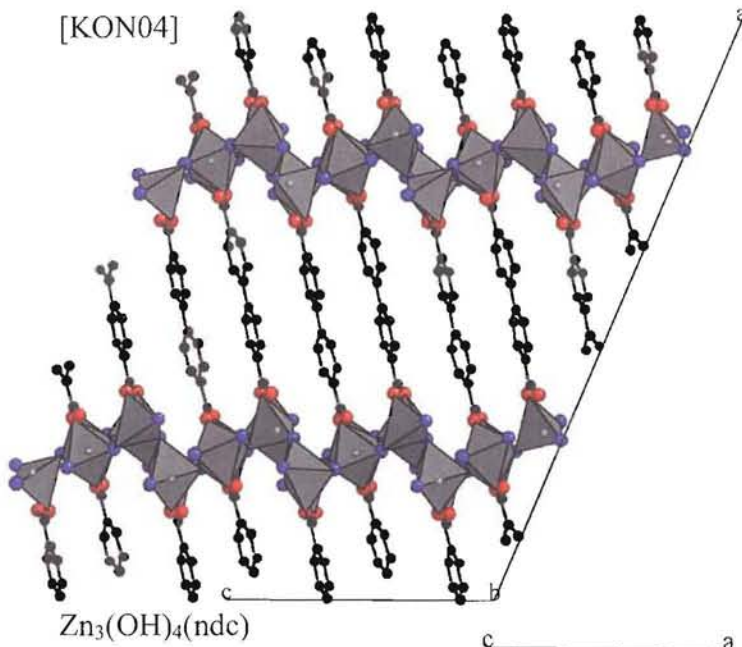
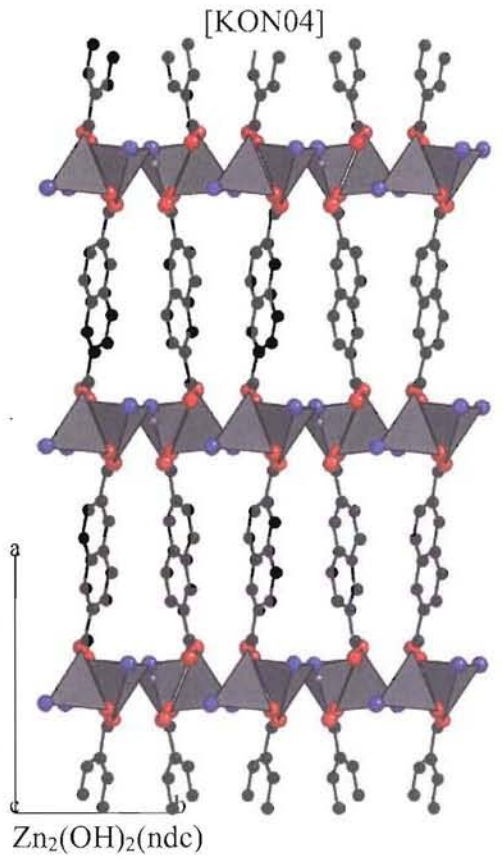
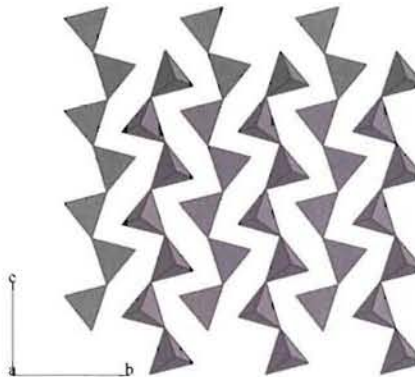
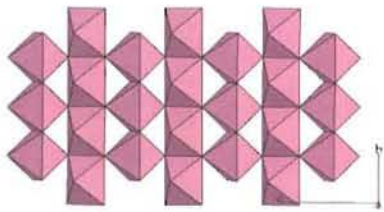
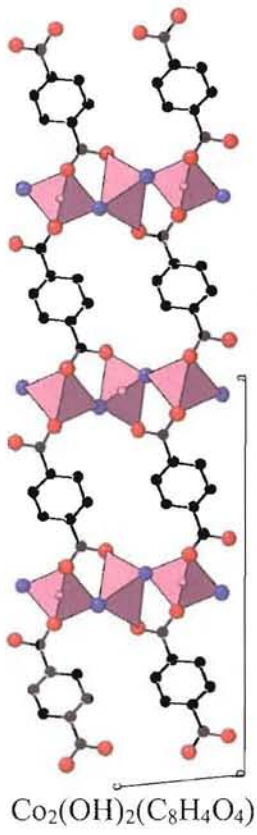
Structures à  
1 dimension



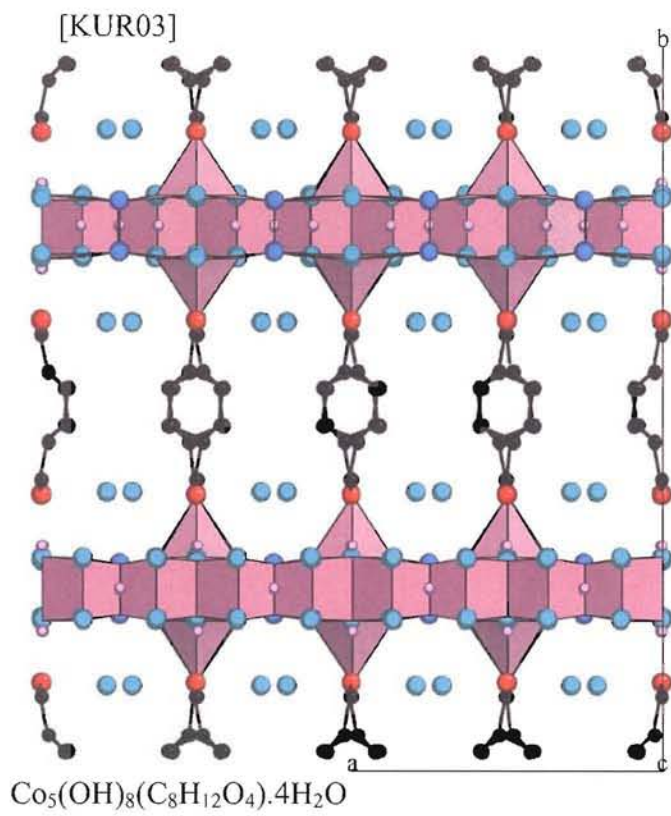
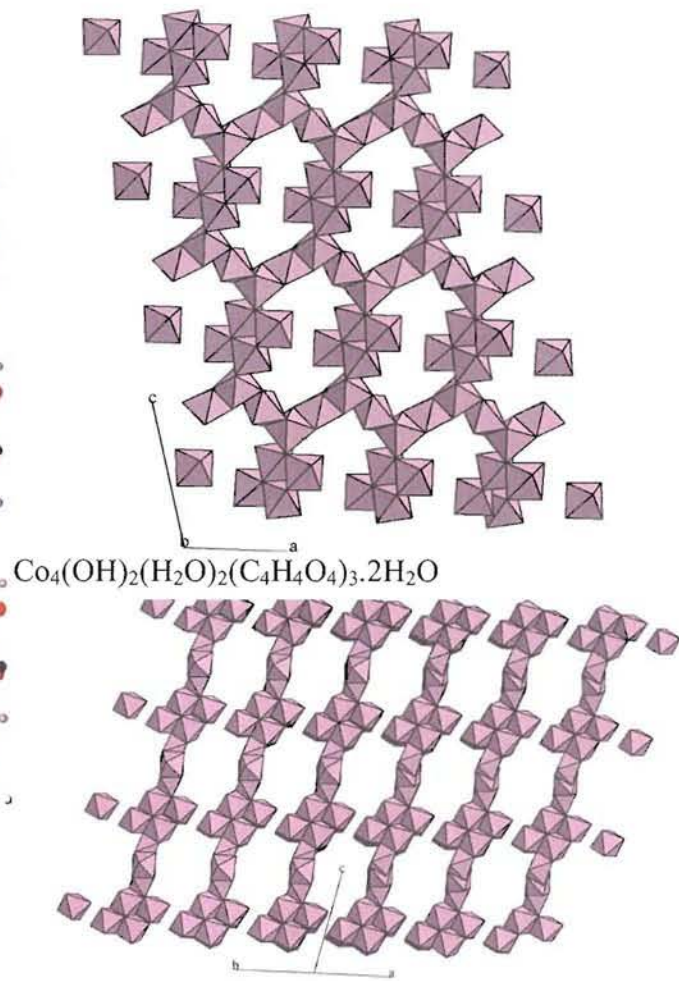
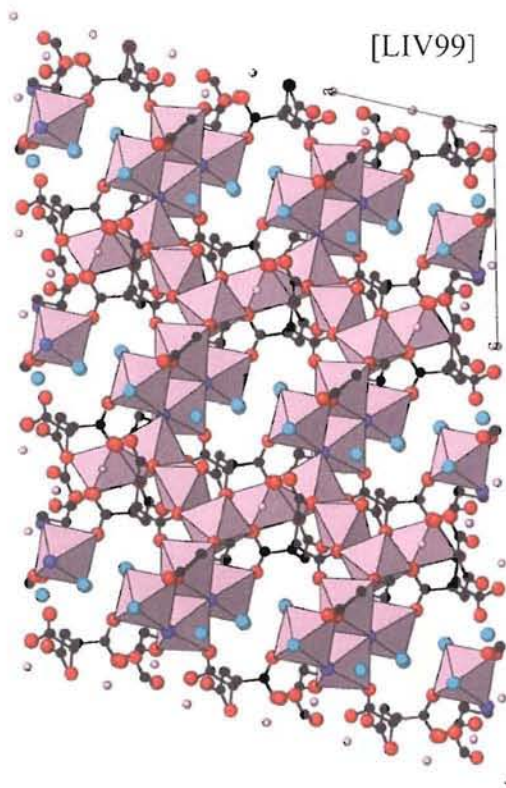




**Structures à  
2 dimensions**

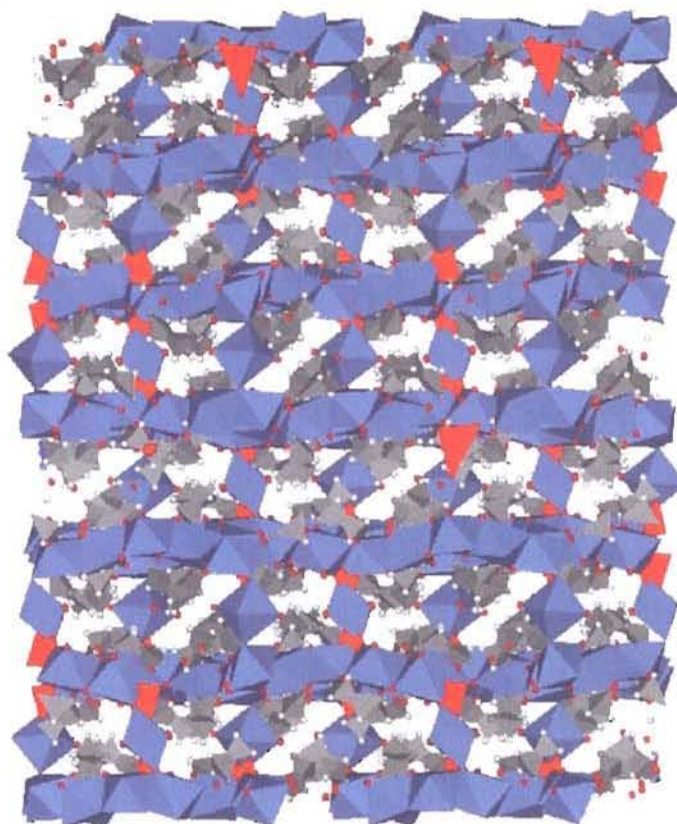
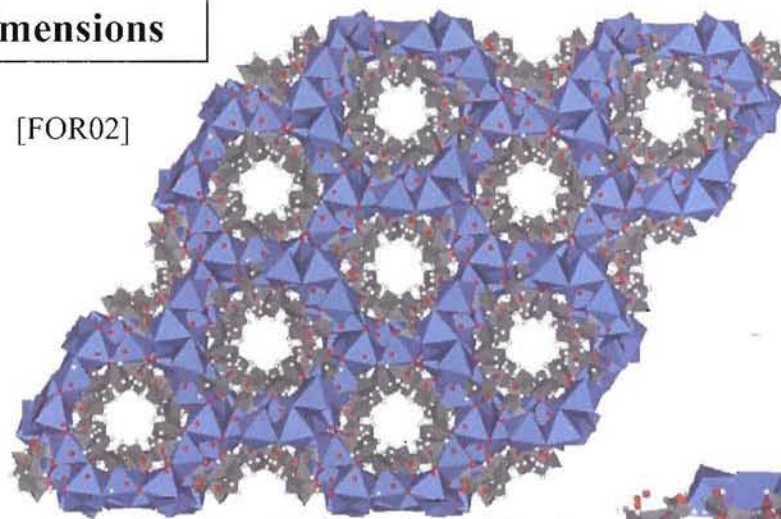






**Structure à 3  
dimensions**

[FOR02]



**Figure 7 : Structures des hydroxy-carboxylates  
présentés dans les Tableau 5 et  
Tableau 6**

## 2.3. Propriétés magnétiques

### 2.3.1. Loi de Curie-Weiss

Les matériaux que nous avons étudiés suivent généralement une loi de Curie-Weiss à haute température. Nous en rappelons ici les paramètres de cette loi.

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_p}$$

avec  $\chi$ , la susceptibilité magnétique,

C, la constante de Curie-Weiss,

$\theta_p$ , la température de Curie paramagnétique,

T, la température absolue (K).

L'étude du comportement magnétique à haute température permet de déduire le moment effectif porté par chaque cation métallique magnétogène grâce à la relation :

$$\mu_{eff} = g \sqrt{8C}$$

où  $\mu_{eff}$  est exprimé en magnéton de Bohr et C exprimée en uem/mol et avec g le facteur de Landé défini par :

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

où J est le moment cinétique total,

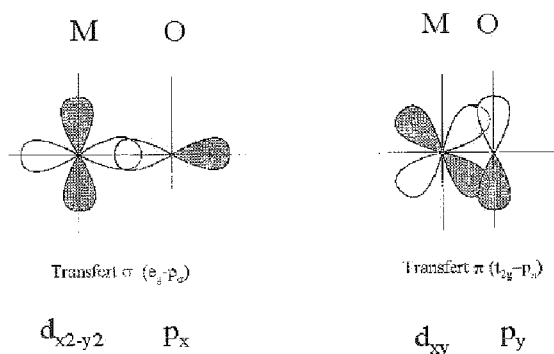
L, le moment cinétique orbital,

S, le moment cinétique de spin.

### 2.3.2. Interactions de superéchange au sein des feuilletts et/ou dans les motifs polyédriques

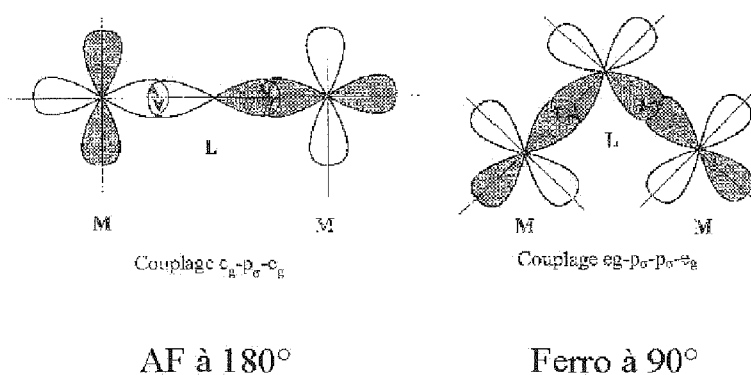
Dans les structures concernées, les interactions magnétiques par superéchange ont lieu entre cations voisins par l'intermédiaire de groupements hydroxyles OH et/ou par l'intermédiaire de groupements carboxylates pontants. L'énergie de cette interaction est proportionnelle à  $r^{-10}$ , où r est la distance entre les cations voisins. C'est donc une interaction à courte distance. Ces interactions d'échange peuvent être de nature ferromagnétique ou antiferromagnétique. Elles dépendent de la distance métal-oxygène, du type d'orbitales mises en jeu ( $e$  ou  $t_2$ ), du nombre d'électrons célibataires ainsi que de l'angle métal-O-métal. L'interaction d'échange suppose un recouvrement des orbitales des atomes d'oxygène

(orbitales p) avec celles des cations métalliques. Pour les cations en coordination octaédrique, il faut s'attendre, pour des raisons géométriques, à une interaction forte entre  $p_x$  ( $p_\sigma$ ) et  $d_{x^2-y^2}$  ( $e_g$ ) (transfert  $\sigma$ ) et entre  $p_y$  ( $p_\pi$ ) et  $d_{xy}$  ( $t_{2g}$ ) (transfert  $\pi$ ) comme l'illustre la Figure 8.



**Figure 8 : Règles de symétrie du superéchange**

Les travaux de Goodenough pour Ni-O-Ni [GOO63], ont montré qu'un angle de  $90^\circ$  entre l'orbitale  $d_{x^2-y^2}$  et p de l'oxygène favorise l'interaction ferromagnétique (alignement parallèle des spins) alors qu'un angle de  $180^\circ$  favorise un couplage antiferromagnétique illustré par la Figure 9.



**Figure 9 : Interaction de superéchange entre deux ions  $Ni^{2+}$  d'après [GOO63]**

De manière générale, les distances métal-métal dans ces structures se situent autour de 3,0-4,0 Å et les distances métal-O autour de 2,0 Å. Les angles M-O-M varient plus fortement car ils dépendent du mode de connexion des polyèdres de coordination. Ce type d'analyse locale est nécessaire pour discuter des interactions et des chemins d'échange possibles dans les structures polyédriques (clusters 0D, chaînes 1D, feuillets 2D). Il est effectué pour les structures des composés magnétiques décrits dans les chapitres III, IV et VI.

### 2.3.3. L'interaction dipolaire entre les feuillets et/ou les motifs polyédriques

Cette interaction est purement électrostatique et l'énergie correspondante varie en fonction de  $r^{-3}$ . Ce type d'interaction devient prépondérant à longue distance par rapport aux interactions d'échanges vues précédemment. Le meilleur exemple, pour illustrer l'importance de cette interaction, est donné par les propriétés magnétiques des composés lamellaires dont la structure des feuillets est de type brucite [LAG95, DRI98, KUR99b, RAB96].

Pour que l'interaction dipolaire soit effective, il faut deux conditions :

- Couplage ferromagnétique au sein des feuillets (cela peut être du ferrimagnétisme, moments non compensés à cause de l'existence de deux sous-réseaux ou d'atomes magnétogènes sur des sites cristallographiques non équivalents)
- Distances interfeuillets supérieures à 10 Å environ

L'effet de l'interaction dipolaire a, par exemple, été montré sur les composés à base de cuivre de formule générale  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{X})$  ( $\text{X} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CO}_2^-$ ,  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{SO}_4^{2-}$ ) [FUJ96, FUJ99, LAG99]. Pour chaque famille de composés, carboxylates ou alkylsulfates, les phases anhydres présentent un ordre ferrimagnétique 2D dans les feuillets et ferromagnétique 3D, attribué à l'interaction dipolaire quand l'espace interfeuille  $d_0$  est important ( $n = 7, 9, 10, 12$ ). Notons que les phases hydratées, dans chacun des cas, ne présentent pas les mêmes propriétés magnétiques à cause de différences structurales non clairement élucidées.

Une étude d'une série de composés ferrimagnétiques à base de cobalt de composition générale  $\text{Co}_5(\text{OH})_8(\text{X}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$  avec  $\text{X} =$  alkylsulfate, alkylsulfonate, alkylcarboxylate, alkyldicarboxylate [KUR99b] montre également l'importance de l'interaction dipolaire. En effet, pour ces matériaux de structures dérivées de celle de l'hydrozincite  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{CO}_3)$  [KUR03] (voir Tableau 5, Tableau 6 et Figure 7), l'espaceur organique conduit à des espaces interfeuillets supérieurs à 10 Å, les  $T_C$  varient peu et sont situées autour de 50 K.

Des sels d'hydroxydes lamellaires, SHL-Ni d'alkylsulfonates ayant des espaces interfeuillets variant de 7,6 à 31,88 Å, montrent un comportement ferromagnétique avec des  $T_C$  à peu près identiques ( $T_C \approx 17$  K) [TAI03]. Ce comportement s'accorde bien avec le modèle proposé par Drillon-Panissod [DRI98], qui montre notamment que  $T_C$  est peu dépendant de  $d_0$ .



### 2.3.4. Influence des électrons $\pi$

L'influence des électrons  $\pi$  pour l'interaction magnétique est discutée dans [RAB01] et [HOR00], pour des composés lamellaires, où les feuillets sont reliés par des fonctions dicarboxylates, comme l'illustrent les exemples 2D de la Figure 7. Les électrons  $\pi$  permettent de conduire plus loin l'interaction qui est dirigée par un mécanisme par polarisation de spins à travers les chaînes aliphatiques.

Il s'agit d'une étude sur les composés  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_2\text{XCO}_2) \cdot z\text{H}_2\text{O}$  avec  $\text{X} = (\text{CH}_2)_m$  et  $m = 1$  à 8, ou  $\text{X} = \text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_4\text{H}_6$  et  $\text{C}_4\text{H}_4$ . Les résultats les plus significatifs sur l'influence des électrons  $\pi$  ont été obtenus pour  $m = 4$  avec des chaînes saturées ( $\text{X} = \text{C}_4\text{H}_8$ ) et insaturées ( $\text{X} = \text{C}_4\text{H}_6$  et  $\text{X} = \text{C}_4\text{H}_4$ ). La distance  $d_0$  est du même ordre (environ 10,4 Å) pour ces trois composés, ce qui signifie que les différences de comportement ne peuvent être attribuées à l'interaction dipolaire discutée précédemment. Les résultats montrent que seul le composé avec  $\text{X} = \text{C}_4\text{H}_6$  (1 double liaison) présente un ordre ferromagnétique 3D ( $T_C = 13$  K), alors que pour  $\text{X} = \text{C}_4\text{H}_8$  et  $\text{C}_4\text{H}_4$  (zéro et deux doubles liaisons) présentent un ordre antiferromagnétique à longue distance.

Le composé  $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{tp}$ , comportant un cycle aromatique ( $\text{tp} = \text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CO}_2^{2-}$ ), a été étudié [RAB01]. Son comportement est complexe (antiferromagnétique canté, voir chapitre III) et l'anion  $\text{tp}$  ne joue pas seulement un rôle d'espaceur.

Pour résumer, l'interaction magnétique peut avoir lieu de trois manières différentes dans ces composés hybrides à base d'hydroxyde, de dicarboxylate et de métal.

- Superéchange, entre cations via les atomes d'oxygène de  $\text{OH}^-$  et/ou des fonctions carboxylate pour des distances M-M de l'ordre de 3,0-4,0 Å. Cette interaction a donc lieu dans les motifs polyédriques modélisant la dimensionnalité de la structure des composés.
- Echange direct, par l'intermédiaire des liaisons covalentes simples C-O et C-C quand les distances entre les centres magnétiques sont courtes, ou par le biais des électrons  $\pi$  des liaisons doubles C = C ou conjuguées, quand les distances dépassent deviennent plus importantes.
- Interaction dipolaire, pour des distances M-M dépassant 10 Å.

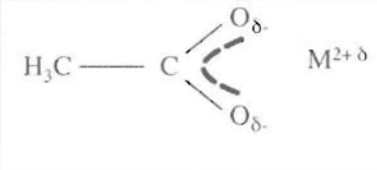
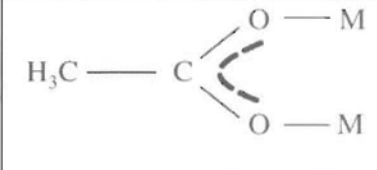
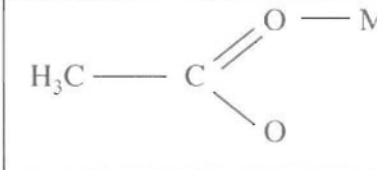
Il peut, bien sûr, y avoir compétition entre ces différents modes de transmission de l'interaction magnétique.

## 2.4. Mesures infrarouge

Les molécules insérées au sein de la matrice inorganique sont de nature organique. Ces molécules ont la particularité d'émettre des vibrations construites qui sont dues aux excitations provoquées par des rayonnements à des longueurs d'ondes précises du domaine infrarouge et qui peuvent être enregistrées. Toutefois, le fait que ces molécules soient incluses dans cette matrice organique, les longueurs d'ondes classiques émises par les molécules libres sont un peu décalées par rapport aux valeurs que l'on peut trouver dans la littérature, comme par exemple l'ouvrage de F. et A. Rouessac [ROU94]. Toutefois, ces mesures, par analogie, vont nous permettre de confirmer la présence des molécules organiques au sein des structures grâce à l'identification des divers modes de vibration au sein du composé et ainsi de confirmer la synthèse de produits hybrides.

Cependant, il existe des ouvrages plus spécifiques qui concernent les mesures dans les composés inorganiques ou de coordination. Dans son livre, Nakamoto [NAK63] précise notamment la différence des longueurs d'ondes,  $\Delta\nu$ , entre l'élongation antisymétrique,  $\nu_{as}$ , et celle symétrique,  $\nu_s$ , du groupement  $\text{COO}^-$  à laquelle il faut s'attendre lorsque des molécules de type carboxylate sont incluses dans un composé, et ceci selon son mode de coordination au cation métallique. Le Tableau 7 présente les différences obtenues dans divers cas de coordinations de molécules acétates au sein d'une matrice ce qui va nous permettre de préciser la structure des produits présentés dans cette thèse, par analogie aux anions acétates.

**Tableau 7 : Valeurs de  $\Delta\nu$  des différents modes de coordination des ions acétates d'après [NAK63]**

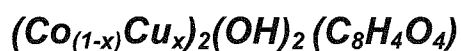
		
Ionique	Pontant	Monodentate
$120 < \Delta\nu < 200 \text{ cm}^{-1}$		$200 < \Delta\nu < 500 \text{ cm}^{-1}$





## Chapitre III : Hydroxy-téréphthalates de cobalt, de cuivre, de fer et de manganèse

### 3.1. L'hydroxy-téréphthalate de cuivre et les solutions solides



#### 3.1.1. L'hydroxy-téréphthalate de cuivre

Ce travail a démarré par une collaboration avec P. Rabu de l'IPCMS et certains résultats sont déjà publiés dans [ABD05]. L'objectif principal de cette étude avait été la détermination de la structure de l'hydroxy-téréphthalate de cuivre, de formule  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{tp})$  avec  $\text{tp} = 1,4\text{-benzène-dicarboxylate}$ ,  $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4^{2-}$ , afin de revoir les propriétés magnétiques à la lumière de cette structure. La structure cristallographique a été résolue en utilisant les méthodes *ab-initio* à partir de données de diffraction des rayons X sur poudre obtenues à partir d'un échantillon fabriqué à l'IPCMS et mesuré au LURE (rayonnement synchrotron). Les autres analyses ont été réalisées à partir d'un échantillon fabriqué au LCSM. Les deux composés ont été synthétisés par la voie hydrothermale en pression autogène, à  $T = 150^\circ\text{C}$  pendant 120 h au LCSM et à  $T = 220^\circ\text{C}$  pendant 64 h à l'IPCMS. Une étude complémentaire d'un hydroxy-téréphthalate obtenu par coprécipitation de l'hydroxyde et de l'anion organique à  $\text{pH} = 8$ , sans passer par la voie hydrothermale est également présenté. Les résultats acquis par les deux méthodes de synthèse sont comparés.

##### 3.1.1.1. Synthèse

Le Tableau 8 regroupe les principaux paramètres de synthèse des hydroxy-téréphthalates de cuivre des trois échantillons étudiés ici : les deux échantillons provenant de Nancy (Ncy) et celui de Strasbourg (Strg), obtenus par voie hydrothermale (Hy.) ou par coprécipitation (Cop.). Ils ont été fabriqués à partir d'un mélange de téréphthalate de sodium  $\text{Na}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$  (introduit en large excès, voir § I.1.1) et d'un sel métallique contenant Cu(II).

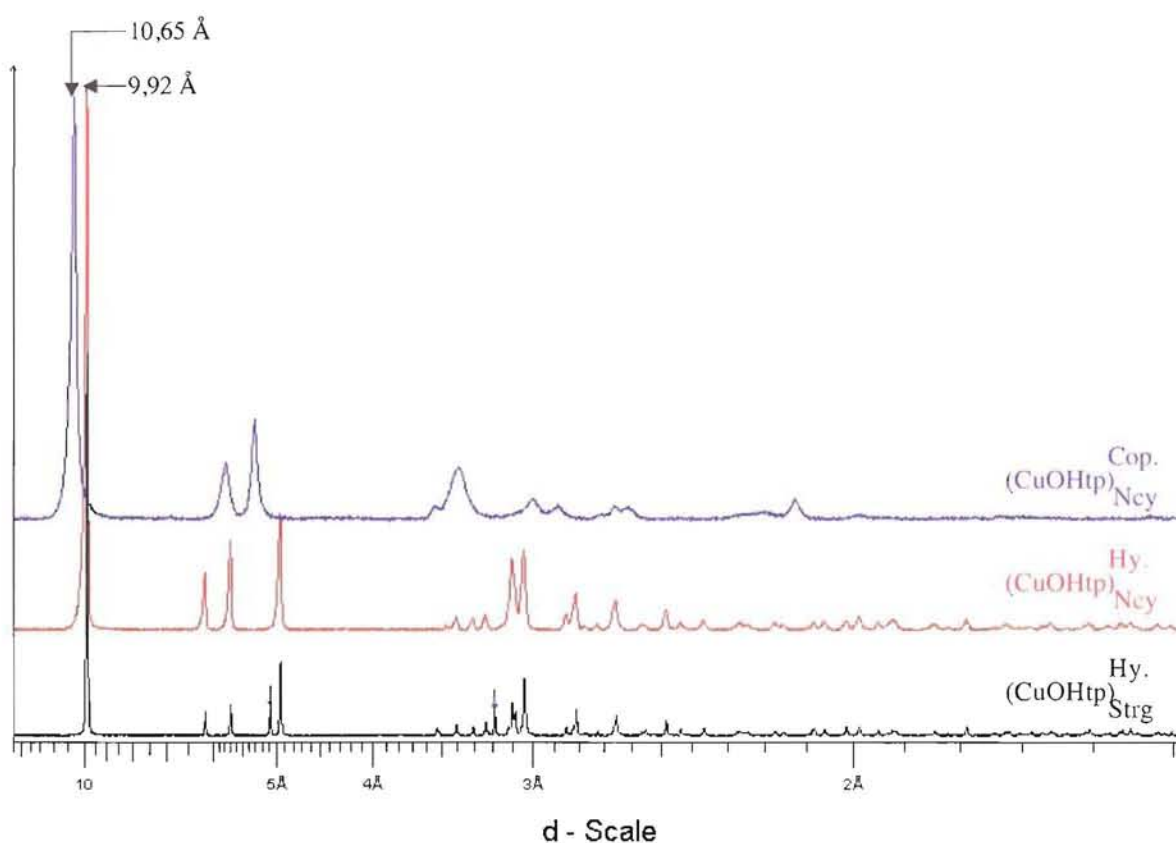
**Tableau 8 : Paramètres de synthèse des composés CuOHtp**

Nom	Méthode	Température	Durée	Sels métalliques	Mesure DRX
$(\text{CuOHtp})_{\text{Strg}}^{\text{Hy.}}$	Hydrothermale	220°C	64 h	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	LURE / $\lambda = 0,96106 \text{ \AA}$
$(\text{CuOHtp})_{\text{Ncy}}^{\text{Hy.}}$	Hydrothermale	150°C	72h	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	X'Pert Pro / $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$
$(\text{CuOHtp})_{\text{Ncy}}^{\text{Cop.}}$	Coprécipitation	Ambiante	20h	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ESRF / $\lambda = 0,851243 \text{ \AA}$

### 3.1.1.2. Analyse préliminaire sur les trois échantillons

#### 3.1.1.2.1. Diagrammes de poudre

Les diagrammes de poudre des trois échantillons sont montrés sur la Figure 10. Quelques détails sur l'enregistrement des diagrammes sont donnés dans le Tableau 8.



**Figure 10 : Diagrammes DRX des trois échantillons de CuOHtp**

L'allure globale des diagrammes de  $(\text{CuOHtp})_{\text{Strg}}^{\text{Hy.}}$  et  $(\text{CuOHtp})_{\text{Ncy}}^{\text{Hy.}}$  est la même : les deux composés formés sont donc identiques. La première raie à bas angle donne, dans les

deux cas, une distance interfeuille de 9,92 Å. Cette distance implique que les molécules de tp sont insérées perpendiculairement aux feuillets et que chaque fonction carboxylate d'une même molécule est greffée à deux feuillets adjacents. Toutefois, hormis les différences de largeurs de raies dues aux différents types d'enregistrements (Tableau 8), des raies supplémentaires apparaissent sur le diagramme de l'échantillon synthétisé à l'IPCMS (signalées en bleu). Elles correspondent à la présence d'une impureté qui n'a pas pu être identifiée à partir de la base de données PDF. Malgré la présence de cette impureté, la résolution et l'affinement structural ont été effectués à partir des données obtenues sur  $(\text{CuOHtp})_{\text{Strg}}^{\text{Hy.}}$ . Les autres analyses (chimiques, IR, ...) ont été réalisées sur l'échantillon  $(\text{CuOHtp})_{\text{Ncy}}^{\text{Hy.}}$ .

Au contraire des deux composés précédents, l'allure du diagramme de poudre de  $(\text{CuOHtp})_{\text{Ncy}}^{\text{Cop.}}$  est différente. La première raie à bas angle donne une distance interfeuille de 10,65 Å, à comparer à la valeur de 9,92 Å mesurée sur les composés obtenus par synthèse hydrothermale. Cet accroissement de l'espace interfeuille semble indiquer que le mode de connexion de la molécule de tp, quoique insérée perpendiculairement aux feuillets d'hydroxyde de cuivre, n'est pas le même. D'autre part, les largeurs plus importantes des pics de Bragg pour  $(\text{CuOHtp})_{\text{Ncy}}^{\text{Hy.}}$  que pour  $(\text{CuOHtp})_{\text{Ncy}}^{\text{Cop.}}$  (pour les mêmes conditions d'enregistrements effectués sur *X'Pert Pro*), montrent que ce dernier composé est moins bien structuré. Néanmoins un modèle de structure pour  $(\text{CuOHtp})_{\text{Ncy}}^{\text{Cop.}}$  à partir d'un diagramme mesuré à l'ESRF a tout de même pu être élaboré (voir § 3.1.1.3.2).

### 3.1.1.2.2. *Caractérisation chimique*

Les résultats obtenus par fluorescence X, ATG et IR ont permis de déterminer la formule chimique de l'hydroxy-téraphthalate de cuivre.

#### 3.1.1.2.2.1. **Analyse chimique par fluorescence X (MEB)**

SCD UHP NANCY 1  
Bibliothèque des Sciences  
Rue du Jardin Botanique - CS 20148  
54601 VILLERS LES NANCY CEDEX

**Tableau 9 : Analyse chimique de  $(\text{CuOHtp})_{\text{Ncy}}^{\text{Hy}}$**

Pourcentage atomique des éléments		
Cu	O	C
14,4	29,7	55,9
Rapports atomiques élémentaires		
C/Cu	O/Cu	C/O
3,3	2,1	1,9

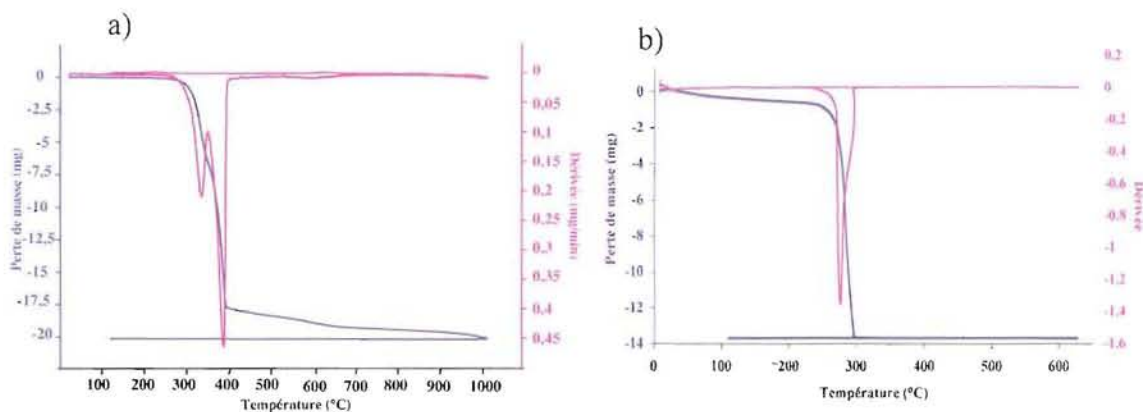
L'analyse chimique par fluorescence X, réalisée lors de l'observation de l'échantillon  $(\text{CuOHtp})_{\text{Ncy}}^{\text{Hy}}$  au MEB, confirme la présence de cuivre, de carbone, et d'oxygène. Les proportions respectives des trois éléments ainsi que les valeurs des rapports élémentaires sont donnés dans le

Tableau 9.

Ces valeurs correspondent bien à la formule chimique  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)$ , identique donc au composé au cobalt(II),  $\text{Co}_2(\text{OH})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)$  (ou  $\text{CoOHtp}$ ). Ceci n'est pas étonnant compte tenu de la ressemblance de leur diagramme DRX, signalée dans [RAB01].

### 3.1.1.2.2.2. Analyse thermogravimétrique

La mesure thermogravimétrique de l'échantillon  $(\text{CuOHtp})_{\text{Ncy}}^{\text{Hy}}$  (Figure 11a) (masse initiale 32,8 mg) a été réalisée sous flux d'argon entre la température ambiante et 1000°C avec une vitesse de chauffe de 1°C/min. En ce qui concerne l'échantillon  $(\text{CuOHtp})_{\text{Ncy}}^{\text{Cop}}$  (masse initiale 25,9 mg), la mesure est réalisée sous air avec la même vitesse de chauffe mais seulement jusqu'à 600°C. Les pertes de masse absolues en fonction de la température sont reportées sur les Figure 11 a et b pour les échantillons  $(\text{CuOHtp})_{\text{Ncy}}^{\text{Hy}}$  et  $(\text{CuOHtp})_{\text{Ncy}}^{\text{Cop}}$  respectivement.



**Figure 11 : Thermogrammes des hydroxy-téraphthalate de Cuivre :**

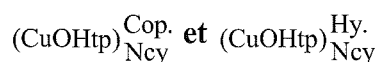
**(a)**  $(\text{CuOHtp})_{\text{Ncy}}^{\text{Hy}}$  et **(b)**  $(\text{CuOHtp})_{\text{Ncy}}^{\text{Cop}}$

La perte de masse pour l'échantillon  $(\text{CuOHtp})_{\text{Ncy}}^{\text{Hy}}$  a lieu en deux étapes comme le montrent les deux pics à 332 et 385 °C sur la courbe dérivée. Le premier pic à 332 °C correspond à la condensation des ions hydroxydes et celui à 385 °C correspond à la dégradation de la partie organique. Le produit final identifié par DRX est du cuivre métallique (fiche PDF : 85-1326) obtenu dans ces conditions peu oxydantes. Il faut noter qu'aucune perte de masse due au départ de molécules d'eau n'est détectée aux alentours de 150°C, ce produit n'est donc pas hydraté.

La perte de masse pour l'échantillon  $(\text{CuOHtp})_{\text{Ncy}}^{\text{Cop}}$  a lieu en une seule étape comme le montre le pic unique à 276 °C sur la courbe dérivée. Les réactions de deshydroxylation et de décomposition de la molécule organique se produisent dans ce cas à la même température. Cette température est nettement inférieure à celle observée précédemment pour  $(\text{CuOHtp})_{\text{Ncy}}^{\text{Hy}}$ . Il apparaît donc que les liaisons des différents groupements  $\text{COO}^-$  et  $\text{OH}^-$  au sein de ce composé sont moins fortes. Le produit final identifié par DRX est de l'oxyde de cuivre (fiche PDF : 74-1021) obtenu dans des conditions oxydantes. De même que  $(\text{CuOHtp})_{\text{Ncy}}^{\text{Hy}}$ , ce composé n'est pas hydraté.

Les pertes de masse sont reportées dans le Tableau 10. Les pertes de masses théoriques (théo) sont calculées en considérant la formule  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{tp})$ . Cette hypothèse est bien sûr justifiée et même vérifiée pour  $(\text{CuOHtp})_{\text{Ncy}}^{\text{Hy}}$  mais aussi  $(\text{CuOHtp})_{\text{Ncy}}^{\text{Cop}}$ .

**Tableau 10 : Pertes de masse entre 25°C et 600°C, expérimentales et théoriques dans**



Composé	m initiale (mg)	m finale (mg)	Produit final	$(\frac{\Delta m}{m})_{\text{exp.}}^{\text{Tot.}} \%$	Formule	$(\frac{\Delta m}{m})_{\text{théo.}}^{\text{Tot.}} \%$
$(\text{CuOHtp})_{\text{Ncy}}^{\text{Hy.}}$	32,8	12,7	Cuivre métal	61,3	$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{tp}$	60,9
$(\text{CuOHtp})_{\text{Ncy}}^{\text{Cop.}}$	25,9	12,2	CuO	52,9	$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{tp}$	51,1

### 3.1.1.2.2.3. Spectre infrarouge

La Figure 12 présente les spectres infrarouge de  $(\text{CuOHtp})_{\text{Ncy}}^{\text{Hy.}}$  (bleu) et  $(\text{CuOHtp})_{\text{Ncy}}^{\text{Cop.}}$  (rose) enregistrés en transmission entre 4000 et 650  $\text{cm}^{-1}$ . Dans le cas de  $(\text{CuOHtp})_{\text{Ncy}}^{\text{Hy.}}$ , les bandes situées à 1562  $\text{cm}^{-1}$  et 1383  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées respectivement aux élongations anti-symétriques et symétriques des groupements  $\text{COO}^-$ . La différence entre ces deux bandes de  $\Delta\nu = 179 \text{ cm}^{-1}$  indique que le groupement carboxylate impliqué est pontant et qu'il entre dans la composition de polyèdres de coordination des atomes de cuivre. En effet, si la molécule de tp est libre, l'éclatement de ces raies est plutôt proche de 100  $\text{cm}^{-1}$ . La bande qui sort à 1500  $\text{cm}^{-1}$  est caractéristique des vibrations du cycle benzénique du téréphthalate et celle enregistrée à 3612  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux élongations des groupements  $\text{OH}^-$  liés aux cations de cuivre II.

Le spectre de  $(\text{CuOHtp})_{\text{Ncy}}^{\text{Cop.}}$  a globalement la même allure générale que celui de  $(\text{CuOHtp})_{\text{Ncy}}^{\text{Hy.}}$  ce qui signifie que l'anion téréphthalate est bien présent. Toutefois des différences apparaissent : la raie correspondant à l'élongation de  $\text{OH}^-$  sort un peu moins haut, à une valeur de 3570  $\text{cm}^{-1}$  (à comparer à 3612  $\text{cm}^{-1}$ ) ; les vibrations  $\nu_{\text{as}}$  et  $\nu_{\text{s}}$  des groupements  $\text{COO}^-$  au contraire sortent plus haut à 1576 et 1400  $\text{cm}^{-1}$  (à comparer à 1562 et 1383  $\text{cm}^{-1}$ ). Ceci peut s'expliquer encore une fois par l'état de structuration du matériau. A ce stade,  $(\text{CuOHtp})_{\text{Ncy}}^{\text{Cop.}}$  est plus proche structurellement de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , même si les molécules de tp sont déjà insérées entre les feuillets d'hydroxydes (voir la distance interfeuille). En effet, la

liaison Cu-OH est plus forte que dans le composé  $(\text{CuOHtp})_{\text{Ncy}}^{\text{Hy}}$ , alors que c'est l'inverse dans le cas de la liaison Cu-OCO<sup>-</sup>, ce qui se répercute sur les valeurs des énergies d'élongations de OH<sup>-</sup> et COO<sup>-</sup>.

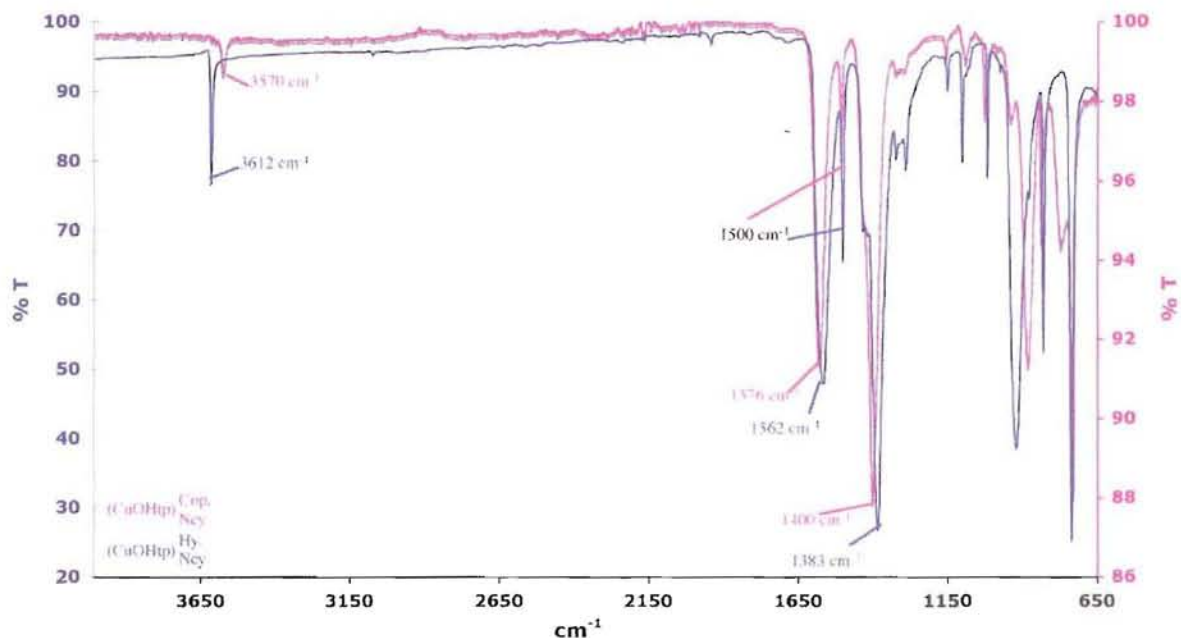


Figure 12 : Spectres infrarouge de  $(\text{CuOHtp})_{\text{Ncy}}^{\text{Hy}}$  et  $(\text{CuOHtp})_{\text{Ncy}}^{\text{Cop}}$ .

### 3.1.1.3. Détermination structurale sur poudre

L'analyse structurale de  $(\text{CuOHtp})_{\text{Strg}}^{\text{Hy}}$  et de  $(\text{CuOHtp})_{\text{Ncy}}^{\text{Cop}}$  a été réalisée à partir des diagrammes de poudre enregistré avec la radiation synchrotron. Les paramètres de la collecte pour chaque composé sont reportés dans le Tableau 11 et le § 3.1.1.3.2.

#### 3.1.1.3.1. A partir de $(\text{CuOHtp})_{\text{Strg}}^{\text{Hy}}$

Le diagramme a été indexé à l'aide des logiciels TREOR et DICVOL91. Aucune solution acceptable n'ayant pu être déterminée dans le système monoclinique, par analogie à CoOHtp [HUA00], la symétrie donc a été abaissée au système triclinique. La maille suivante indexe complètement le diagramme de diffraction (hormis les raies d'impuretés signalées plus haut) :  $a = 10,142 \text{ \AA}$ ;  $b = 6,339 \text{ \AA}$ ;  $c = 3,484 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 99,170^\circ$ ;  $\beta = 96,567^\circ$ ;  $\gamma = 98,760^\circ$ ;  $V = 216,3 \text{ \AA}^3$  avec  $F(30) = 70,7$  et  $M(30) = 42,9$ .



La position des atomes dans cette maille triclinique a été déterminée à l'aide du programme EXPO [ALT99] dans le groupe d'espace P-1.

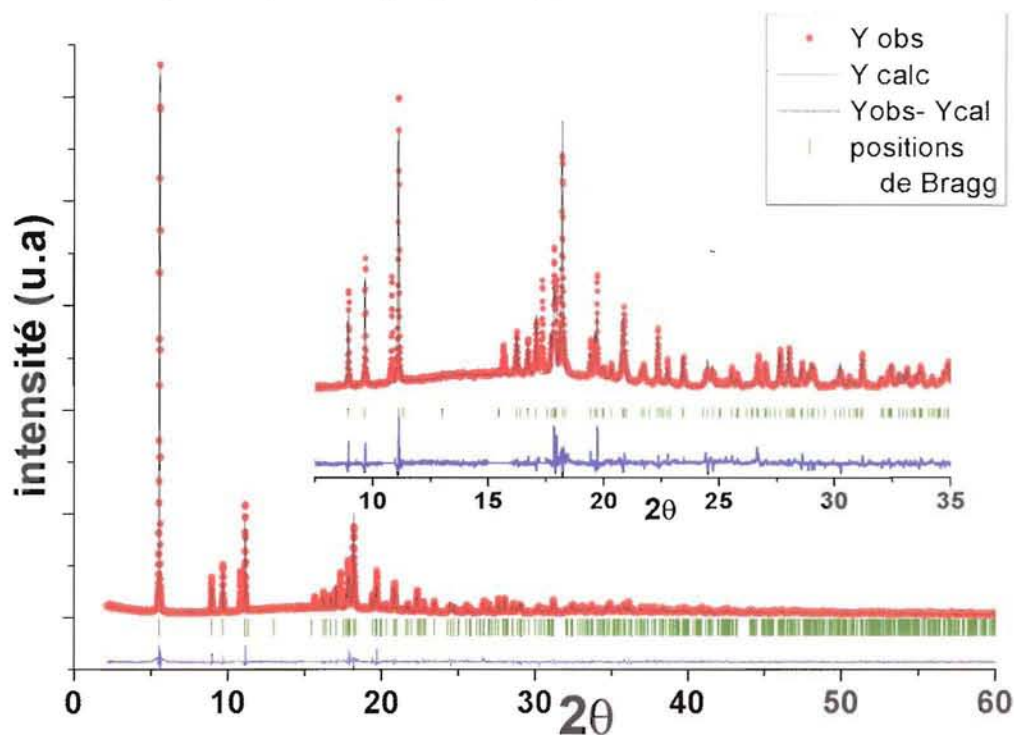


Figure 13 : Affinement Rietveld par Fullprof de  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)$  (échantillon

$(\text{CuOHtp})_{\text{Strg}}^{\text{Hy}}$  enregistré au LURE,  $\lambda = 0,96106 \text{ \AA}$ )

Les données cristallographiques et les paramètres d'affinement de  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)$  sont donnés dans le Tableau 11 et les coordonnées fractionnaires des atomes dans la maille sont reportées dans le Tableau 12. Le Tableau 13 présente une sélection de distances interatomiques et de valeurs d'angles.

Tableau 11 : Données cristallographiques et paramètres d'affinement de la structure de

$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{tp}$

Composé	CuOHtp
Formule	$\text{Cu}_2\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_6$
Masse molaire (g/mol)	325,24
Système	Triclinique
Groupe d'espace	P-1
Volume ( $\text{\AA}^3$ )/Z/Densité	216,28/1/2,497
a ( $\text{\AA}$ )	10,1423(4)



<b>b (Å)</b>	6,3388(2)
<b>c (Å)</b>	3,4841(1)
<b>α (°)</b>	99,170(2)
<b>β (°)</b>	96,567(2)
<b>γ (°)</b>	98,760(3)
<b>Longueur d'onde (Å)</b>	0,96106(10)
<b>Gamme des 2θ (°)</b>	2,10 - 60,0
<b>R<sub>p</sub></b>	7,0 %
<b>R<sub>wp</sub></b>	9,8 %
<b>χ<sup>2</sup></b>	7,0
<b>R<sub>Bragg</sub></b>	7,7 %
<b>R<sub>f</sub></b>	7,4 %

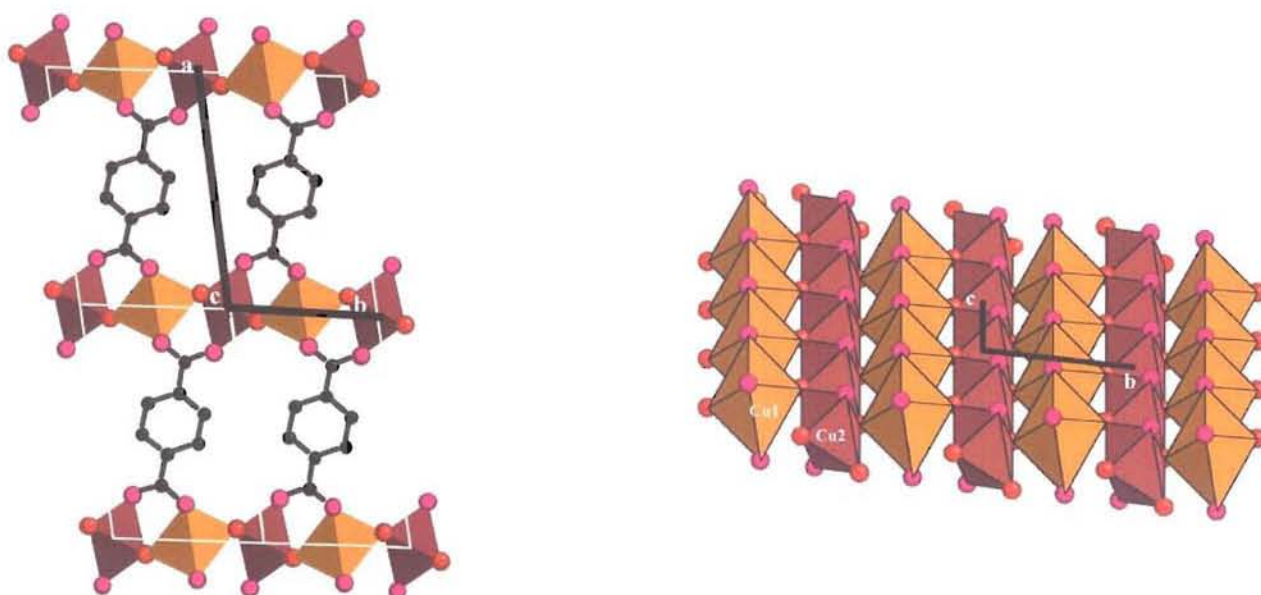
**Tableau 12 : Coordonnées fractionnaires atomiques de Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)**

Atome	x	y	Z	Occupation	B.iso
Cu1	0,0000	0,0000	0,0000	0,2500	2,32(14)
Cu2	0,0000	0,5000	0,5000	0,2500	2,04(13)
O1	0,1937(2)	0,1531(16)	0,0842(30)	0,5000	0,95(27)
O2	0,1594(10)	0,4952(18)	0,1943(30)	0,5000	1,58(29)
OH	-0,0573(10)	0,1767(16)	0,3989(30)	0,5000	1,24(29)
C1	0,3817(16)	0,4432(33)	0,0680(51)	0,5000	1,44(43)
C2	0,4184(19)	0,6704(30)	0,1266(56)	0,5000	1,87(48)
C3	0,4532(19)	0,2671(26)	-0,39(52)	0,5000	1,27(45)
C4	0,2350(18)	0,3588(29)	0,1256(51)	0,5000	2,32(50)

**Tableau 13 : Sélection de distances interatomiques (Å) et d'angles (°) dans le composé Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(tp)**

Atome	Atome	Distance (Å)	Atome	Atome	Atome	Angle (°)
Cu1	OH	2 x 2,005(11)	C2	C1	C3	133(2)
	O2	2 x 2,037(11)	C3	C2	C1	112(2)
	O2	2 x 2,759(10)	C1	C3	C2	115(2)
Cu2	O1	2 x 2,021(10)	C1	C4	O1	119(2)
	OH	2 x 1,847(10)	C1	C4	O2	118(2)

	OH	2 x 2,578(11)
C1	C2	1,407(28)
	C3	1,444(28)
C2	C3	1,385(27)
C4	C1	1,549(25)
	O1	1,288(21)
	O2	1,253(23)
Cu1	Cu2	3,364(1)
Cu1	Cu2	3,852(1)
Cu2	Cu2	3,4841(1)



**Figure 14 : Représentation de la maille de  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)$  (à gauche) et d'un feuillet (à droite)**

La Figure 14 présente une projection de la structure montrant le greffage des molécules de tp entre les plans d'hydroxyde de Cu(II). Cette organisation est très semblable à celle présentée pour décrire la structure du composé similaire  $\text{Co}_2(\text{OH})_2(\text{tp})$  [HUA00] (voir Figure 7). La formulation  $\text{Cu}_2(\mu_3\text{-OH})_2(\eta_1, \eta_2, \eta_1, \eta_2\text{-tp})$  basée sur l'aptitude des groupes de tp et OH, et la coordination octaédrique des ions  $\text{Cu}^{2+}$ , permet une bonne description de la structure.

De même que dans  $\text{Co}_2(\text{OH})_2(\text{tp})$ , il existe deux sites cristallographiquement indépendants situés sur des centres de symétrie pour les atomes de cuivre. Le premier est situé au centre d'un octaèdre formé par 4 O provenant d'hydroxyles et de deux O des groupements carboxylates ; le deuxième, quant à lui, est encadré par deux groupements OH et

4 COO<sup>-</sup> des anions tp. Cependant, les octaèdres ainsi formés sont déformés. Ceci est dû à l'effet Jahn-Teller, spécifique à la configuration électronique asymétrique d<sup>9</sup> de Cu(II). Pour "Cu(1)O<sub>6</sub>", quatre courtes distances Cu-O (2 x 2,00 Å – 2 x 2,04 Å) et deux distances plus longues (2 x 2,76 Å) sont relevées. Dans le cas de "Cu(2)O<sub>6</sub>", les quatre courtes distances sont de l'ordre de 2 Å (2 x 1,84 – 2 x 2,02 Å) et les deux plus longues sont mesurées à 2 x 2,58 Å (voir Tableau 13).

Le centre de gravité des anions de tp est situé sur un centre de symétrie, (1/2, 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, déterminés lors de l'affinement dans un modèle sans contraintes, sont très proches de celles de la géométrie réelle de l'anion de tp.

### 3.1.1.3.2. *A partir de* (CuOHtp)<sub>Ncy</sub><sup>Cop.</sup>

Le diagramme mesuré à l'ESRF a pu être indexé en utilisant le logiciel X-Cell [ACC03], dans la maille monoclinique suivante : a = 6,681(3) Å, b = 21, 248(2) Å, c = 3,4142(5) Å, β = 116,797°, V = 432,0 Å<sup>3</sup>, groupe d'espace C2. L'affinement de type Pawley est satisfaisant et conduit à un facteur de reliabilité R<sub>wp</sub> de 7,8%.

L'utilisation du logiciel FOX a permis d'orienter les molécules de téréphthalate à l'intérieur de l'espace interfeuillelet ménagé par les feuillettes d'hydroxyde de cuivre de type CdI<sub>2</sub> (octaèdres "Cu(OH)<sub>6</sub>" connectés par des arêtes) et de trouver un modèle acceptable. Les résultats sont montrés sur la Figure 15. L'affinement du modèle (voir la représentation en insert de la figure) conduit à un R<sub>B</sub> = 14 %, ce qui est assez satisfaisant compte tenu de la qualité du diagramme. Dans ce modèle, les molécules de tp sont désordonnées (raies larges sur le diffractogramme de poudre dues à la faible cristallinité de l'échantillon) mais orientés quasiment perpendiculairement aux feuillettes. Comme elles ne sont pas greffées directement sur les feuillettes, ce sont probablement des liaisons hydrogènes qui permettent l'interaction entre les parties minérale et organique de la structure par l'intermédiaire des atomes d'hydrogène de groupe OH (donneurs) et des atomes d'oxygène (accepteurs) des fonctions carboxylate [-OCO-]. Cependant ces données ne sont pas suffisamment précises pour mener plus loin cette analyse. Le modèle présenté correspond à l'unité formulaire assez mal définie mais qui pourrait s'écrire Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>x</sub>(tp)<sub>y</sub>Na<sub>z</sub>. L'équilibre des charges étant probablement assuré par des ions Na<sup>+</sup> interstitiels et désordonnés dans l'espace interfeuillelet. Là encore, les données ne permettent pas de les localiser. Le contenu de la maille ne peut pas être déterminé

avec précision. Le volume de la maille indique cependant qu'il y a quatre atomes de cuivre par maille élémentaire (ou deux atomes de Cu par unité formulaire). Dans l'hypothèse de feuillets très semblables à ceux de  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{tp}$ , les mesures magnétiques permettent d'estimer cette masse molaire (voir plus loin).

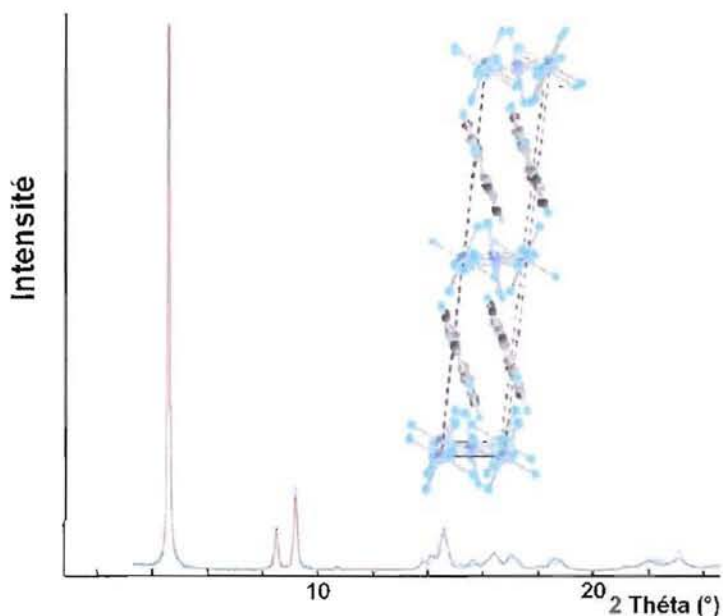


Figure 15 : Affinement Rietveld  $(\text{CuOHtp})_{\text{Ncy}}^{\text{Cop}}$  enregistré à L'ESRF,  $\lambda = 0,851243 \text{ \AA}$

### 3.1.1.4. Propriétés magnétiques

#### 3.1.1.4.1. $(\text{CuOHtp})_{\text{Ncy}}^{\text{Hy}}$

La susceptibilité magnétique présente une augmentation régulière lors de la diminution de la température jusqu'à 5K (mesure de l'IPCMS non représentée ici). Le fit de cette courbe a été effectué dans le domaine paramagnétique au dessus de 100 K. Le matériau suit une loi de Curie-Weiss. La constante de Curie,  $C$ , est de  $0,82 \text{ K.uem.mol}^{-1}$  et  $\theta_p = + 25 \text{ K}$ , ce qui illustre les interactions ferromagnétiques au sein du composé. Elle conduit à un moment effectif expérimental  $\mu_{\text{Cu(II)}} = 1,81 \mu_B$  par ion  $\text{Cu(II)}$  à comparer avec la valeur théorique de  $1,827 \mu_B$  ( $\mu_{\text{eff}} = g \sqrt{S(S+1)}$  avec  $S = 1/2$  et  $g = 2,11$ ).

Le produit  $\chi T$  en fonction de la température est montré sur la Figure 16. Il présente une augmentation régulière et importante avec la diminution de température, de  $0,7 \text{ K.uem.mol}^{-1}$  à 295 K jusqu'à une valeur maximale de  $98 \text{ K.uem.mol}^{-1}$  à 5 K. Aucun minimum

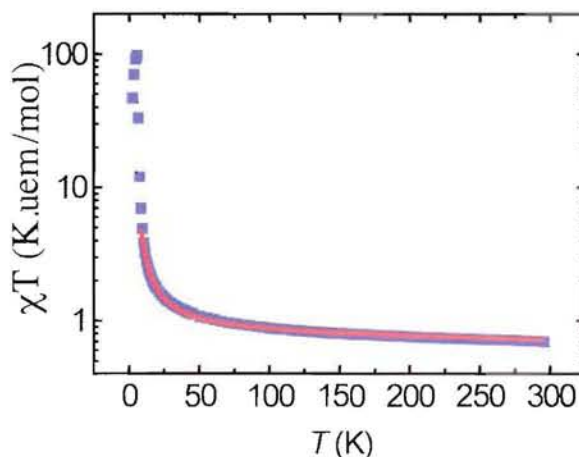


n'est observé, ce qui induit un ordre ferromagnétique plutôt que ferrimagnétique dans le plan des feuillets.

Le fit pour  $T > 120$  K a été réalisé (courbe rouge) en considérant un système ferromagnétique plan triangulaire de spin  $\frac{1}{2}$  de type Heisenberg (spin avec orientation 3D). Pour cela, le développement en série pour  $\chi T$  suivant a été utilisé :

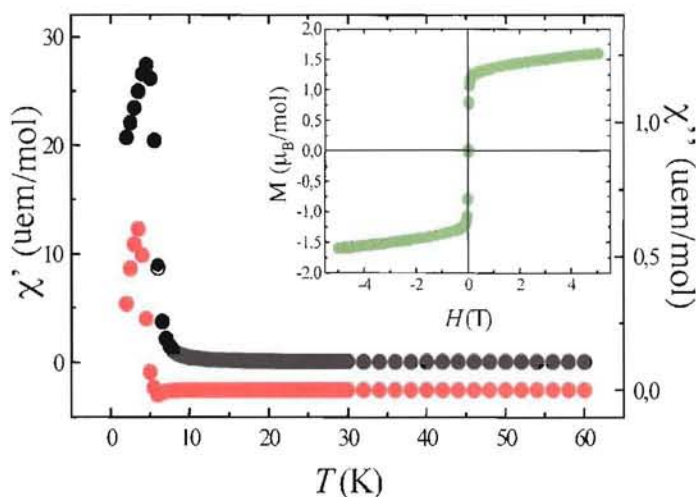
$$\chi T = S(S+1)Ng^2\mu_B^2/3k_B [1 + C_1x + C_2x^2 + C_3x^3 + \dots + C_9x^9] \text{ avec } S = \frac{1}{2} \text{ et } x = J/k_B T.$$

Dans cette approximation, les données expérimentales sont très bien reproduites, ce qui conduit à  $J/k = + 4,8 \pm 0,03$  K et  $g = 2,15$  ce qui est cohérent avec l'existence d'interactions ferromagnétiques dans les plans.



**Figure 16 : Variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la température de  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{tp})$  avec un fit de la partie paramagnétique (courbe en rouge)**

La mesure des susceptibilités  $\chi'$  et  $\chi''$  est montrée à la Figure 17. Le maximum de  $\chi'$  et la présence d'un pic dans la courbe de la partie imaginaire  $\chi''$  illustrent le comportement 3D ferromagnétique de  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{tp})$  en dessous de  $T_C = 4,5$  K.



**Figure 17 : Variation des parties réelles et imaginaires de  $\chi_{ac}$  en fonction de la température et courbe d'aimantation à 2K (en insert) du composé  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{tp})$**

Sur cette même Figure 17, en insert, la mesure de l'aimantation à 2 K est donnée. Elle est caractéristique d'un ordre ferromagnétique. Le cycle présente un effet d'hystérèse très faible et une saturation qui tend vers une valeur de  $2 \mu_B$  pour un champ supérieur à 5 T, soit  $1 \mu_B/\text{Cu}$ . Cependant, cette saturation n'est pas totale et augmente très lentement de façon quasiment linéaire, ce qui suggère un faible effet de canting dû à l'anisotropie magnéto-cristalline de  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{tp})$ .

### 3.1.1.4.2. $(\text{CuOHtp})_{\text{Ncy}}^{\text{Cop.}}$

Les mesures de  $\chi'$  et  $\chi''$  et d'aimantation effectuées sur le composé  $(\text{CuOHtp})_{\text{Ncy}}^{\text{Cop.}}$  sont représentées par les courbes de la Figure 18. Elles sont caractéristiques d'un comportement ferromagnétique du produit qui s'oriente magnétiquement en dessous de 4K.

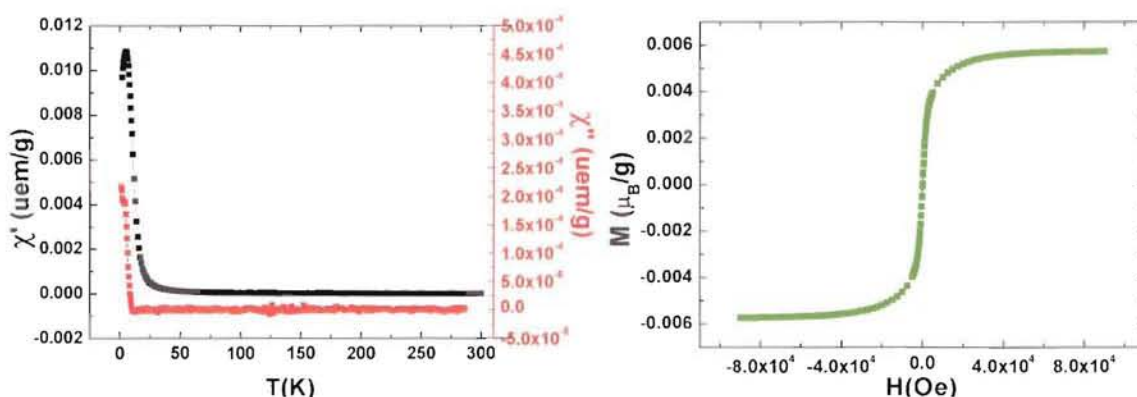


Figure 18: Variation des parties réelles et imaginaires de  $\chi_{ac}$  en fonction de la température (100 Hz) (gauche) et courbe d'aimantation à 2K (droite) du composé

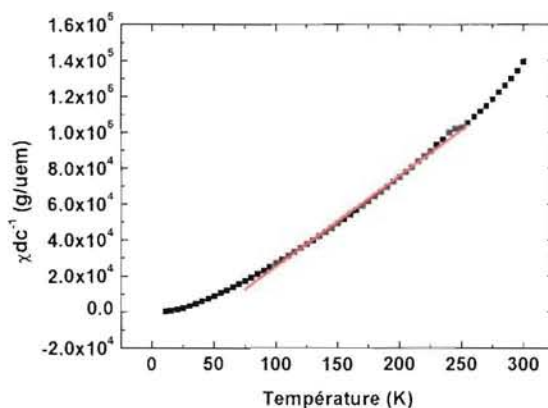
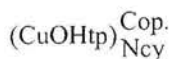
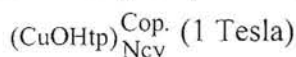


Figure 19 : Inverse la susceptibilité magnétique en fonction de la température dans



En se basant sur le fit de la courbe de  $\chi^{-1}$  (Figure 19 en rouge), c'est-à-dire sur la valeur de la constante de Curie de  $2,2 \cdot 10^{-3} \text{ K.uem.g}^{-1}$ , de l'hypothèse que la formule chimique du composé contient deux atomes de cuivre et que ces derniers ont le même comportement que  $(\text{CuOHtp})_{\text{Ncy}}^{\text{Hy.}}$ , soit  $\mu_{\text{Cu}^{2+}} = 1,81 \mu_{\text{B/at.}}$ , alors on peut estimer la masse molaire du composé  $(\text{CuOHtp})_{\text{Ncy}}^{\text{Cop.}}$  à  $414,5 \text{ g.mol}^{-1}$ . La valeur de  $\theta_p$  de  $+ 50,6 \text{ K}$  indique la prédominance d'interactions ferromagnétiques dans les feuillets. La valeur de la masse molaire est confirmée par la valeur de l'aimantation à saturation. D'après la Figure 18, cette aimantation à saturation est de l'ordre de  $5,6 \cdot 10^{-3} \mu_{\text{B/g}}$  ce qui correspond à  $2,3 \mu_{\text{B/mol}}$ , soit d'environ  $1,15 \mu_{\text{B/atome}}$  de Cu(II).

### 3.1.1.4.3. Comparaison des propriétés magnétiques de $(\text{CuOHtp})_{\text{Ncy}}^{\text{Hy.}}$ et $(\text{CuOHtp})_{\text{Ncy}}^{\text{Cop.}}$

Bien que les structures lamellaires de  $(\text{CuOHtp})_{\text{Ncy}}^{\text{Hy.}}$  et  $(\text{CuOHtp})_{\text{Ncy}}^{\text{Cop.}}$  présentent des différences notables, un espace interfeuillelet plus grand pour  $(\text{CuOHtp})_{\text{Ncy}}^{\text{Cop.}}$  probablement à cause du mode de connexion des anions tp (voir avant), les propriétés magnétiques sont identiques (ordre ferromagnétique en dessous de  $T_C = 4,5 \text{ K}$ ). Ce fait est donc assez surprenant. Les principaux résultats sont résumés dans le Tableau 14

**Tableau 14: Caractéristiques de  $(\text{CuOHtp})_{\text{Ncy}}^{\text{Hy.}}$  et  $(\text{CuOHtp})_{\text{Ncy}}^{\text{Cop.}}$**

	$d_0$ (Å)	$\theta_p$ (K)	$T_C$ (K)
$(\text{CuOHtp})_{\text{Ncy}}^{\text{Hy.}}$	9,92	+ 25	4,5
$(\text{CuOHtp})_{\text{Ncy}}^{\text{Cop.}}$	10,65	+ 50,6	4,5

Les résultats montrent que la structure des feuillets minéraux est identique dans les deux composés, dans la limite de précision obtenue pour le modèle structural de  $(\text{CuOHtp})_{\text{Ncy}}^{\text{Cop.}}$ . Ceci est donc compatible avec le fait que les propriétés magnétiques soient proches (valeurs de  $\theta_p$  positive) voire identiques (même comportement en dessous de  $4,5 \text{ K}$ ).

Il est, par contre, difficile d'expliquer que le mode de connexion des feuillets adjacents, par greffage, et donc par formation de liaisons covalentes entre les groupements

fonctionnel COO<sup>-</sup> et le cuivre dans  $(\text{CuOHtp})_{\text{Ncy}}^{\text{Hy}}$ , et que les connexions plus faibles dans  $(\text{CuOHtp})_{\text{Ncy}}^{\text{Cop}}$  d'après les températures de dégradation obtenues par ATG, importent peu. Sauf si l'on considère que l'anion tp ne joue qu'un rôle d'espaceur et qu'au-delà de 9-10 Å comme c'est le cas, les valeurs de  $T_C$  sont assez peu sensibles à la variation de l'espace interfeuillet, en accord avec le modèle de Drillon et Panissod [DRI98] comme il a été discuté dans le chapitre II.

### 3.1.2. Les solutions solides $(\text{Co}_{(1-x)}\text{Cu}_x)_2(\text{OH})_2\text{-tp}$

Du fait de la grande similarité des structures de  $\text{Co}_2(\text{OH})_2(\text{tp})$  et de  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{tp})$ , la substitution Cu-Co a été envisagée. Notons qu'une étude similaire [KIM01] a été réalisée sur les composés hybrides de formule  $\text{M}_5(\text{OH})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_4$  ou (M-OH-C4) avec C4 = succinate et M = Mn, Fe, Co. Nous verrons que les solutions solides que nous présentons ici peuvent aussi présenter une modularité dans leurs propriétés magnétiques du fait de cette substitution.

#### 3.1.2.1. Les synthèses

Les synthèses des composés bimétalliques ont été effectuées par voie hydrothermale. Le mélange des deux sels  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dissous dans l'eau distillée est effectué avant l'ajout du téréphthalate de sodium. Le coprécipité obtenu à pH = 8, après l'ajout de soude, est placé dans une bombe hydrothermale pendant 3 jours à 150°C. Les poudres obtenues sont de type  $(\text{Co}_{(1-x)}\text{Cu}_x)_2(\text{OH})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)$ , nommées plus simplement  $(\text{Co-Cu}_x)\text{OHtp}$  et sont de couleur bleu clair ou rose pâle selon le cation majoritaire (Cu ou Co).

#### 3.1.2.2. Analyse microsonde

Les analyses à la microsonde ont été réalisées en effectuant 10 points de mesure pour chaque composé. Les moyennes de ces mesures, exprimées en pourcentage de l'élément cuivre x, comme l'indique la formule  $(\text{Co}_{(1-x)}\text{Cu}_x)_2(\text{OH})_2\text{tp}$ , sont reportées dans le Tableau 15.



**Tableau 15 : Pourcentage atomique des éléments dans les solutions solides ( $\text{Co}_{(1-x)}\text{Cu}_x)_2(\text{OH})_2(\text{tp})$ )**

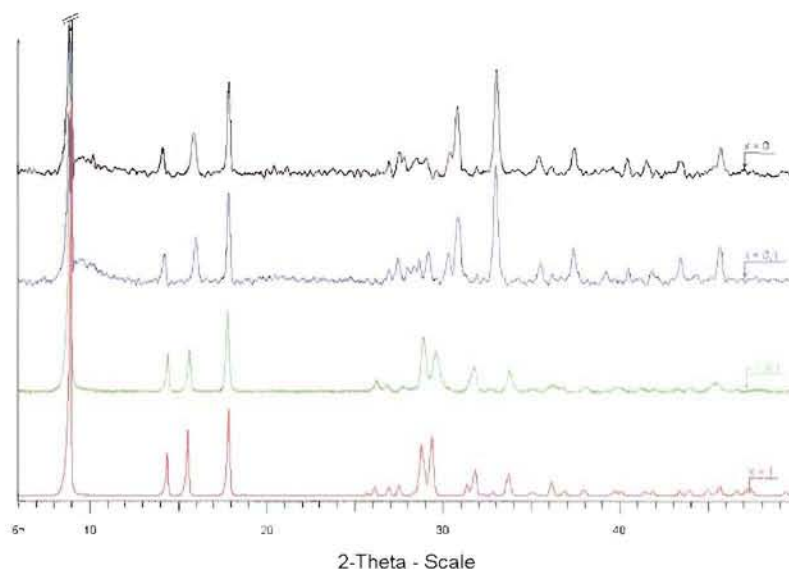
Echantillon	Valeur de x en %	Taux de Cuivre mesuré en % (moy.)	Ecart type sur les mesures
Car64	5	5,80	0,42
Car69	10	11,07	0,40
Aur02	15	17,13	0,55
Aur04	20	18,51	0,83
Aur08	80	81,83	1,05
Aur06	85	86,01	1,28
Car56	90	90,71	0,88
Car51	95	95,27	0,25

Comme les compositions "mesurées" s'écartent peu des compositions de départ, nous utiliserons ces dernières par souci de clarté.

### 3.1.2.3. Diagrammes de poudre

Les diffractogrammes de deux composés substitués ( $x = 0,1$  et  $x = 0,9$ ) ainsi que ceux de  $\text{Co}_2(\text{OH})_2(\text{tp})$  et  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{tp})$  sont montrés pour comparaison sur la Figure 20.

La superposition des diffractogrammes des composés pour  $x = 0 / 0,1 / 0,9 / 1,0$  montre qu'ils sont très semblables. Les mesures de paramètres de maille obtenus, pour les quatre composés, par la méthode Rietveld, sont données dans le Tableau 16.



**Figure 20 : Diffractogrammes des produits obtenus pour  $(\text{Co}_{(1-x)}\text{Cu}_x)_2(\text{OH})_2(\text{tp})$  avec  $x = 0 ; 0,1 ; 0,9$  et  $1$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ )**

**Tableau 16 : Paramètres de maille en fonction de x de  $(\text{Co}_{(1-x)}\text{Cu}_x)_2(\text{OH})_2(\text{tp})$** 

x	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)	V(Å <sup>3</sup> )	$\chi^2$
0	19,4503(4)	3,2662(4)	6,1744(9)	90	97,36(1)	90	389,0(1)	2,00
0,1	19,7626(5)	3,2740(4)	6,1824(1)	90	97,25(1)	90	396,8(1)	2,01
0,9	10,1464(8)	6,2981(7)	3,4673(3)	98,84(1)	96,43(1)	98,45(1)	214,5(1)	2,49
1	10,1415(5)	6,3374(3)	3,4848	99,20(1)	96,54(1)	98,73(1)	216,3(1)	2,83

$\chi^2$  : Obtenu par affinement de Pawley

Les paramètres de maille obtenus pour le composé au cobalt pur  $\text{Co}_2(\text{OH})_2(\text{tp})$  sont légèrement plus faibles que ceux déterminés par [HUA00] pour ce composé et conduisent à un volume de maille de 389,0(1) Å<sup>3</sup> à comparer à 410,54 (3) Å<sup>3</sup>. Cette différence significative n'est pas expliquée mais pourrait être due à des conditions de synthèse différentes. Pour discuter des variations structurales en fonction de la taille des cations divalents, nous prendrons entre autres les valeurs répertoriées dans le Tableau 16.

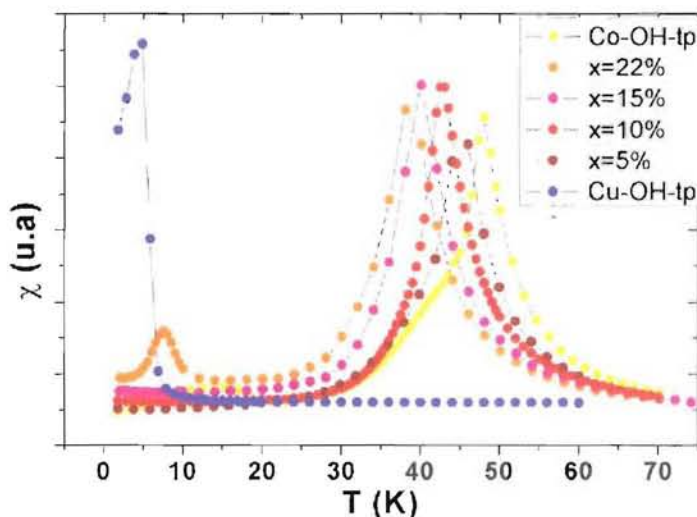
La substitution de 10 % de cobalt par le cuivre conduit à une augmentation du volume de la maille de 2,0 %. Cette augmentation ne suit donc pas l'évolution du rayon des cations de  $\text{Co}^{2+}$  à  $\text{Cu}^{2+}$  (rayons ioniques  $r(\text{Cu}^{2+}) = 0,73$  Å,  $r(\text{Co}^{2+}) = 0,745$  Å (HS) d'après [SHA76]). Par contre, ce résultat est tout à fait cohérent avec la présence de sites de cuivre dans un environnement octaédrique allongé comme il a été discuté plus haut.

La diminution du volume de la maille de 0,8% lors de la substitution de 10 % de cuivre par le cobalt est bien sûr corrélée au même phénomène. Il semble donc que des solutions solides ont bien été formées pour des taux de substitution de l'ordre de 10 %. Compte tenu du fait que la loi de Vegard ne pourra pas s'appliquer ici (évolution linéaire des volumes en fonction de la substitution), parce que la substitution provoque d'importantes modifications structurales, on peut s'attendre à des domaines d'homogénéité peu étendus. La confirmation de ces résultats et la détermination des limites de substitution, difficile à appréhender par DRX sur poudre, seront faites plus loin grâce aux études magnétiques.

### 3.1.2.4. Solutions riches en Cobalt

Rappelons que les températures de transition magnétique de  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{tp})$  et  $\text{Co}_2(\text{OH})_2(\text{tp})$  sont respectivement  $T_C = 4,5$  K et  $T_N = 48,0$  K. La Figure 21 montre la variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour quelques

compositions. La température de mise en ordre du produit évolue en fonction de ce taux de substitution.

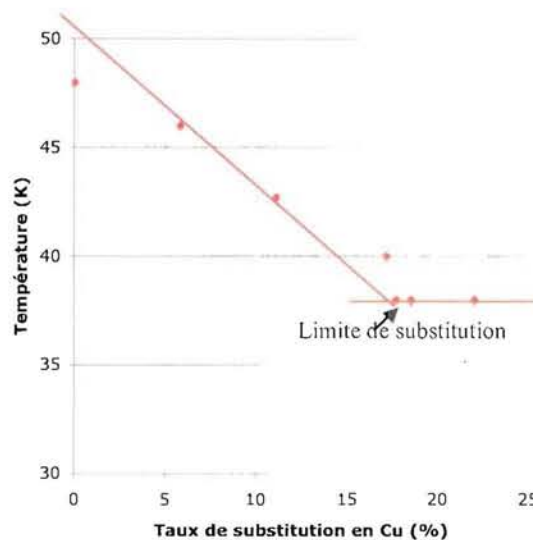


**Figure 21 : Mesure des susceptibilités magnétiques (20 Hz) de quelques composés (Co-Cu)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(tp) du côté riche en cobalt**

Les températures de Néel en fonction de  $x$  sont reportées dans le Tableau 17.  $T_N$  diminue linéairement de 48 à 38 K pour  $x$  allant de 0 à 0,17. A partir de cette valeur,  $T_N$  ne varie plus, mais au delà une deuxième transition magnétique a lieu vers 8 K. La limite de substitution de  $(Co_{(1-x)}Cu_x)_2(OH)_2(tp)$  semble atteinte. Ce deuxième pic, qui apparaît dans la courbe, illustre la présence d'une nouvelle phase. Cette valeur de 8 K, proche de celle du composé pur  $Cu_2(OH)_2(tp)$ , pourrait être la  $T_C$  d'un composé au cuivre substitué par du cobalt. En effet, le taux de substitution maximal en atomes de cuivre étant atteint au sein de  $Co_2(OH)_2(tp)$ , l'excédent de  $Cu^{2+}$  a pu former une phase de type  $Cu_2(OH)_2(tp)$  substituée par des atomes de cobalt. La Figure 22 montre un diagramme de phase magnétique de  $(Co_{(1-x)}Cu_x)_2(OH)_2(tp)$  dans la partie riche en cobalt.

**Tableau 17 : Valeurs des Températures de transition magnétiques ( $T_N$ ) des composés (Co-Cu<sub>x</sub>)-OH-tp côté riche en Cobalt**

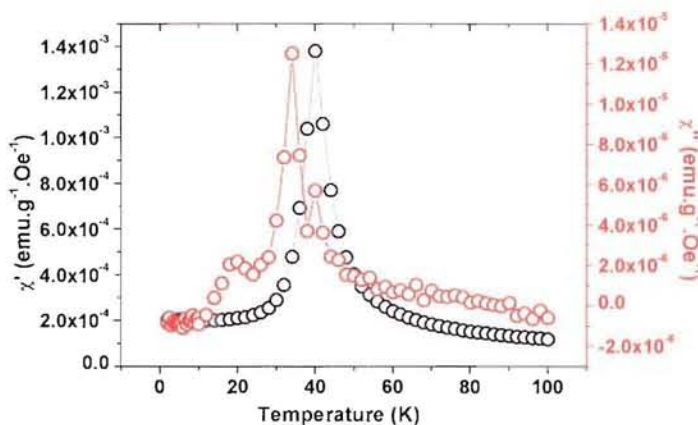
x %	T (K)
0	48
5	46
10	42,7
15	40
17	38
22	38



**Figure 22 : Evolution de la température de transition magnétique et limite de substitution dans  $(\text{Co-Cu}_x)\text{-OH-tp}$  coté riche en Cobalt**

La Figure 23 montre la susceptibilité alternative en fonction de la température. Le décalage des pics en  $\chi'$  et en  $\chi''$  est observé comme dans le composé pur  $\text{Co}_2(\text{OH})_2(\text{tp})$ , signifiant que le canting dû à l'anisotropie magnétocristalline persiste.

Le comportement magnétique de ces produits substitués évolue d'antiferromagnétique pour le composé pur  $\text{Co}_2(\text{OH})_2(\text{tp})$  vers ferromagnétique pour les composés contenant du cuivre.



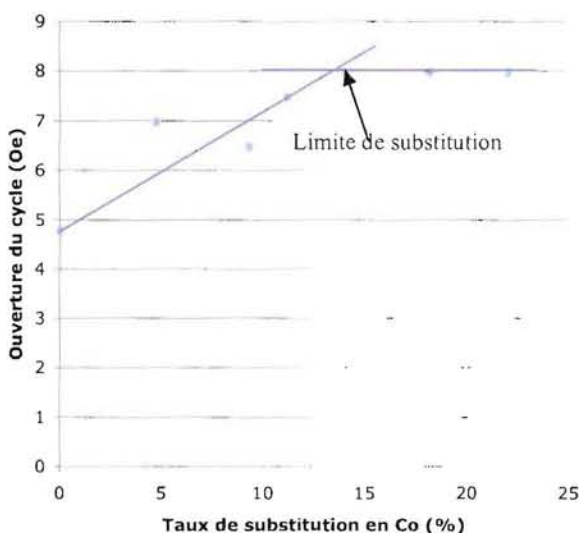
**Figure 23 : Partie réelle ( $\chi'$ ) et imaginaire ( $\chi''$ ) de la susceptibilité du composé  $(\text{Co-Cu}_{0,15})\text{-OH-tp}$  à 20 Hz**

La composition de la deuxième phase, qui apparaît une fois la limite de substitution de 17% atteinte, va être déterminée dans ce qui suit.

### 3.1.2.5. Solutions riches en Cu

#### 3.1.2.5.1. Limites de substitution

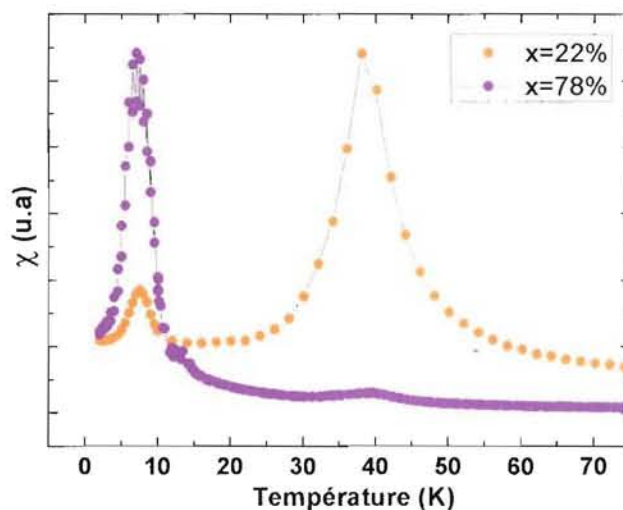
Le même cas de limite de substitution apparaît lors de la substitution des atomes de cuivre par les atomes de cobalt dans le composé  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{tp})$ , comme l'illustre la Figure 24.



**Figure 24 : Evolution de la température de transition magnétique et limite de substitution dans  $(\text{Co}_{(1-x)}\text{Cu}_x)_2(\text{OH})_2\text{tp}$  coté riche en Cuivre**

Le taux limite de substitution du cuivre par le cobalt dans  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{tp})$  est situé entre 12% et 15%. Or, en raison de l'écart des compositions réelles mesurées à la micro-sonde (Tableau 15), il semblerait que cette valeur limite soit en réalité de l'ordre de 15 %. Cela correspond au composé  $(\text{Co}_{0,15}\text{Cu}_{0,85})_2(\text{OH})_2(\text{tp})$ . Toutefois, ici la variation de la température de transition est beaucoup plus faible, puisque la température de Curie du composé à la limite de substitution est seulement de 8 K. Ceci fait que la variation s'étend entre le domaine restreint 4,8 - 8 K. Pour un taux de substitution supérieur à 15 %, la mesure de la susceptibilité montre deux pics : un pic à 8 K correspondant à  $(\text{Co}_{0,15}\text{Cu}_{0,85})_2(\text{OH})_2(\text{tp})$  et un second à 38 K correspondant d'après l'étude précédente à la phase  $(\text{Co}_{0,78}\text{Cu}_{0,22})_2(\text{OH})_2(\text{tp})$  (Figure 25, courbe violette).





**Figure 25 : Mesures des susceptibilités magnétiques de  $(Co_{1-x}Cu_x)_2(OH)_2(tp)$  avec  $x = 0,22$  et  $0,78$  (20 Hz)**

Pour résumer, nous avons déterminé les limites répertoriées dans le Tableau 18 pour la solution solide  $(Co_{1-x}Cu_x)_2(OH)_2tp$ . Entre  $x = 0,17$  et  $x = 0,88$ , les deux composés limites coexistent, présents en proportions variables selon la valeur de  $x$ .

**Tableau 18 : Limites de solubilités**

$0 \leq x \leq 0,17$	$0,17 \leq x \leq 0,85$	$0,85 \leq x \leq 1,0$
Domaine monophasé	Domaine biphasé	Domaine monophasé
isotype de	(1) + (2)	isotype de
$Co_2(OH)_2(tp)$ (1)		$Cu_2(OH)_2(tp)$ (2)

### 3.1.2.5.2. Ouverture du cycle

Le cycle d'aimantation de  $Cu_2(OH)_2(tp)$  ne présente quasiment pas d'hystérèse contrairement à celui de  $Co_2(OH)_2(tp)$ . Comme le montre la Figure 26, l'ouverture du cycle d'aimantation augmente avec le taux de substitution du cuivre par le cobalt. Les valeurs des champs coercitifs en fonction du taux de substitution sont reportés sur la Figure 27. De façon attendue, l'ouverture du cycle cesse de croître vers la valeur de 15% qui représente la limite de substitution de Cu par Co discuté précédemment.

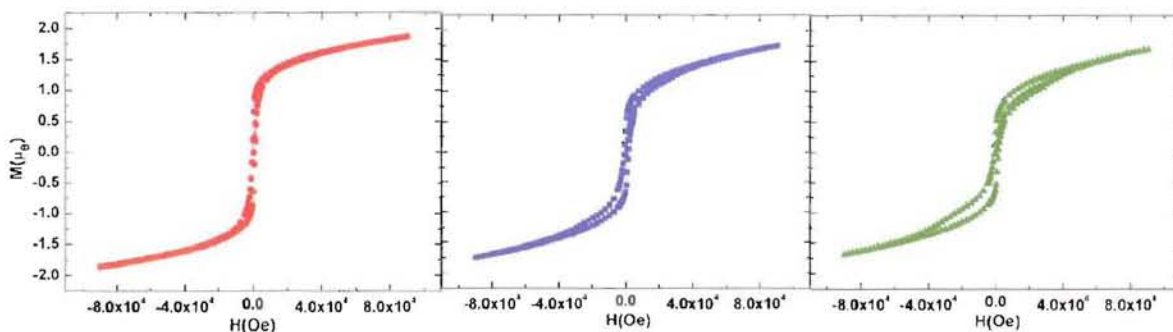


Figure 26 : Ouverture du cycle d'hystérésis de  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{tp})$  en fonction du taux de Co substitué (5, 10 et 15% successivement)

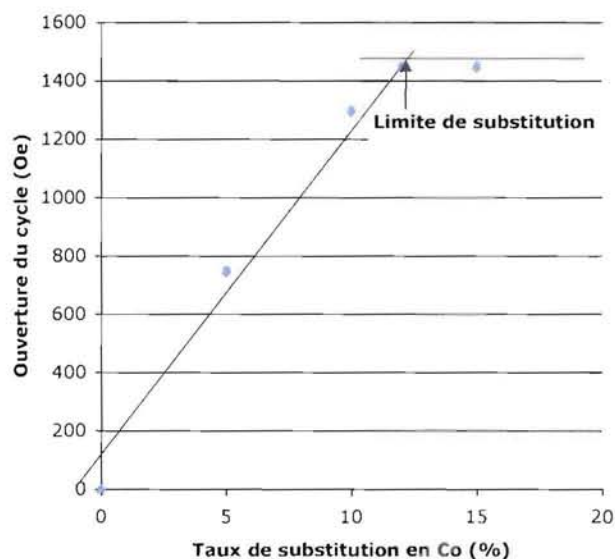


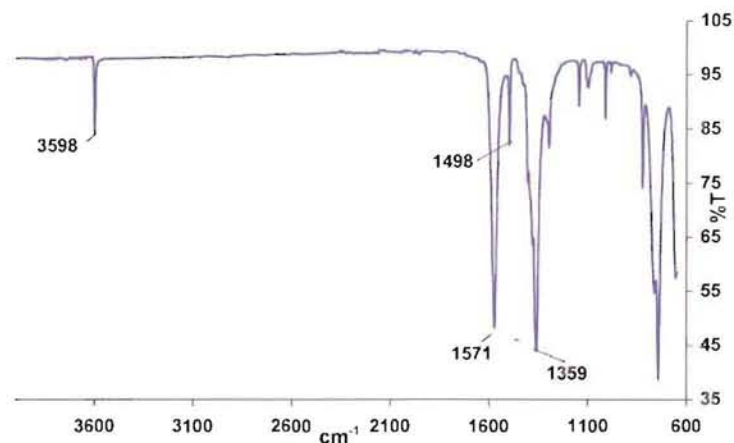
Figure 27 : Graphique symbolisant la limite de substitution dans l'ouverture du cycle d'hystérésis de  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{-tp}$  en fonction du taux de Co

## 3.2. Les hydroxy-tp de Fer et de Mn

### 3.2.1. L'hydroxy-tp de Fer

L'hydroxy-téréphthalate de fer a été synthétisé à partir de téréphthalate de sodium et de  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Le mélange est coprécipité à  $\text{pH} = 8$  par un ajout de soude, puis placé dans une bombe hydrothermale à  $150^\circ\text{C}$  pendant 5 jours.

Le spectre IR, reporté sur la Figure 28, est quasiment identique à celui de  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{tp})$ . On y relève une valeur d'élongation  $\nu_{\text{OH}}$  de  $3598 \text{ cm}^{-1}$ , un pic à  $1498 \text{ cm}^{-1}$  correspondant aux vibrations du cycle aromatique de la molécule de tp et les deux pics à  $1359$  et  $1571 \text{ cm}^{-1}$  pour les élongations  $\nu_{\text{as}}$  et  $\nu_{\text{s}}$  des groupements  $\text{COO}^-$  pontants liés aux atomes de Fe ( $\Delta\nu=212 \text{ cm}^{-1}$ ).



**Figure 28 : Spectre IR de  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{tp})$**

Le diffractogramme est comparable à ceux de  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{tp})$  et  $\text{Co}_2(\text{OH})_2(\text{tp})$  signifiant donc qu'il est isotype avec l'un et l'autre de ces composés. La valeur de l'espace interfeuillet  $d_0$  est de  $9,92\text{\AA}$ , donc identique à celle des composés au cuivre et au cobalt.

### 3.2.1.1. Structure sur poudre

La résolution structurale a été effectuée à partir d'un diffractogramme de rayons X sur poudre enregistré à l'ESRF ( $\lambda = 0,63248\text{ \AA}$ ). Le diagramme est indexé (TREOR et DICVOL91) dans la maille monoclinique  $C2/m$ , avec  $a = 19,9174(1)\text{ \AA}$ ,  $b = 3,3617(0)\text{ \AA}$ ,  $c = 6,3270(0)\text{ \AA}$ ,  $\beta = 95,2241(0)^\circ$ ,  $V = 421,88\text{ \AA}^3$ . Aucune distorsion triclinique n'est observée. C'est donc un isotype de  $\text{Co}_2(\text{OH})_2(\text{tp})$ . L'affinement Rietveld a donc été mené en utilisant comme coordonnées atomiques de départ celles du composé au cobalt [HUA00]. Le résultat de cet affinement est montré à la Figure 24.

#### Remarque :

La première raie de Bragg apparaissant à  $4,0^\circ$  ( $2\theta$ ) a été exclue de l'affinement. Un réglage non adapté du puits permettant d'aveugler la zone du détecteur dans l'axe du faisceau direct a provoqué une mesure erronée de cette réflexion (intensité largement sous estimée).

Les données cristallographiques et les paramètres de l'affinement sont données dans le Tableau 19. Les coordonnées atomiques affinées sont reportées dans le Tableau 20.



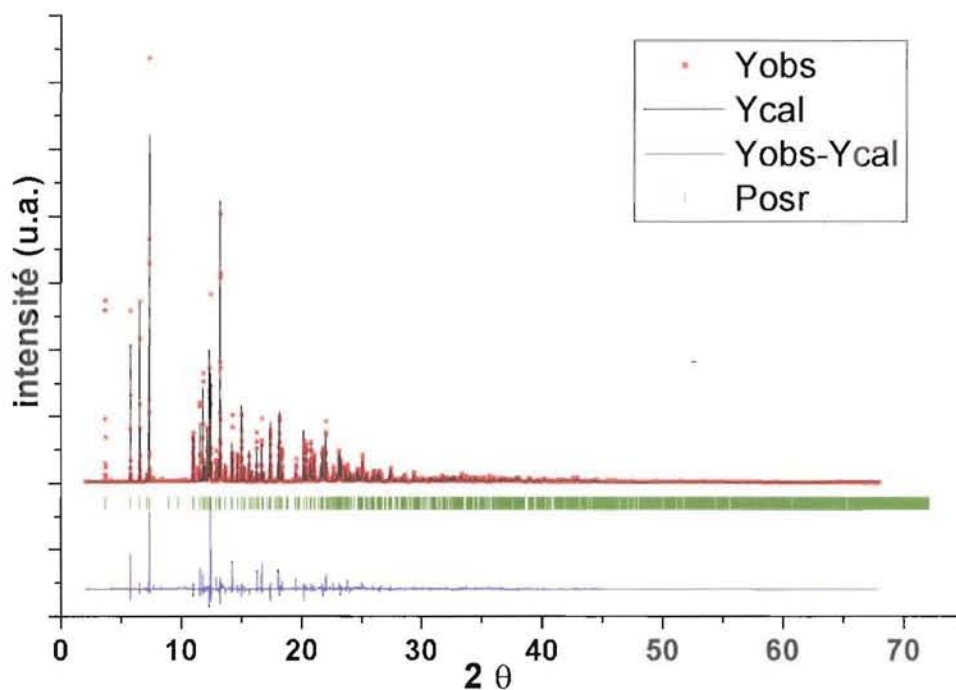


Figure 29 : Affinement Rietveld de  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)$  (enregistrement ESRF,  $\lambda = 0,63248 \text{ \AA}$ )

Tableau 19 : Données cristallographiques et paramètres d'affinement de la structure

Composé	Fe-OH-tp
Formule	$\text{Fe}_2\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_6$
Masse molaire (g/mol)	309,69
Système	Monoclinique
Groupe d'espace	C2/m
Volume ( $\text{\AA}^3$ )/Z/Densité	421,88/2/2,439
a ( $\text{\AA}$ )	19,9174(1)
b ( $\text{\AA}$ )	3,3617(1)
c ( $\text{\AA}$ )	6,3270(1)
$\beta$ ( $^\circ$ )	95,2241(1)
Longueur d'onde ( $\text{\AA}$ )	0,63248(2)
Gamme des $2\theta$ ( $^\circ$ )	2,02 - 67,95
$R_p$	12,2 %
$R_{wp}$	15,9 %
$\chi^2$	20,5
$R_{\text{Bragg}}$	8,15 %
$R_f$	8,75 %

**Tableau 20 : Coordonnées atomiques de Fe<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)**

Atome	x	Y	z	Occupation	B.iso
Fe1	0,0000	0,0000	0,0000	0,250	1,28(5)
Fe2	0,0000	0,5000	0,5000	0,250	1,32(5)
O1	0,0706(2)	0,0000	0,4670(8)	0,500	1,07(7)
O2	0,1037(2)	0,0000	0,1356(8)	0,500	1,07(7)
OH	0,0311(2)	-0,5000	0,8187(8)	0,500	1,07(7)
C1	0,1145(4)	0,0000	0,3344(14)	0,500	1,21(13)
C2	0,1873(5)	0,1427(28)	0,4179(20)	0,500	1,21(13)
C3	0,2663(5)	0,2539(26)	0,7314(18)	0,500	1,21(13)
C4	0,1989(5)	0,1388(28)	0,6418(18)	0,500	1,21(13)

Les distances interatomiques sont données dans le Tableau 21.

**Tableau 21 : Sélection de distances interatomiques et d'angles dans le composé Fe<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(tp)**

Atome	Atome	Distance (Å)	Atome	Atome	Atome	Angle (°)
Fe1	O1	2 x 2,164(5)	O1	C1	O2	126,7(9)
	OH	4 x 2,157(3)	C1	C2	C3	122,9(9)
			C3	C2	C4	116,9(12)
Fe2	O2	4 x 2,214(3)	C2	C3	C4	118,12(9)
	OH	2 x 2,055(5)	C2	C4	C3	112,6(8)
C1	C2	1,573(14)				
	O1	1,265(10)				
	O2	1,257(10)				
C2	C3	1,428(16)				
	C4	1,443(17)				
C3	C4	1,451(15)				
Fe1	Fe2	3,5823(0)				
Fe	Fe	3,3617(0)				

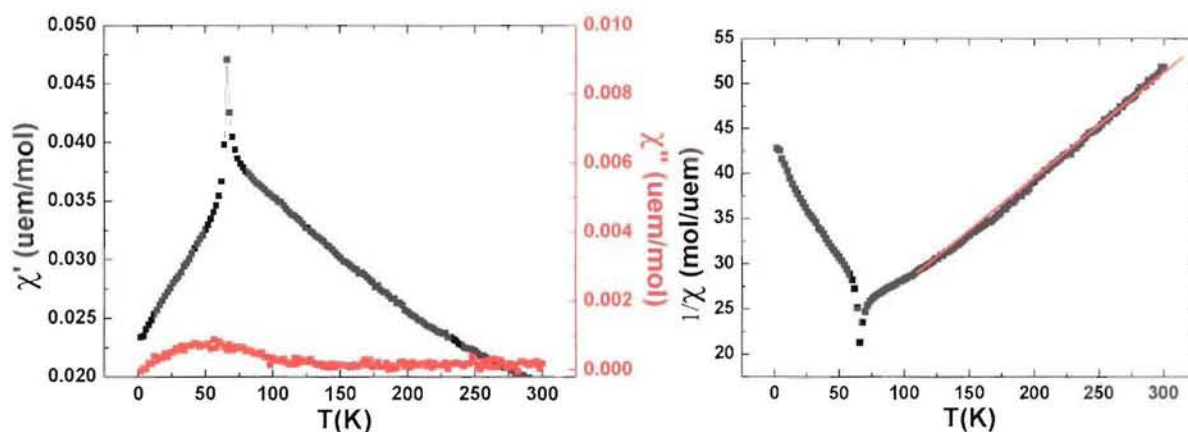
Les sites octaédriques des atomes de fer sont très réguliers en particulier "Fe(1)O<sub>6</sub>" dont les distances métal – oxygène sont quasiment identiques (2 x 2,164 Å et 4 x 2,157 Å). Le second octaèdre, "Fe(2)O<sub>6</sub>" est légèrement aplati avec deux distances Fe-O un peu plus

courtes au niveau des sommets ( $2 \times 2,055 \text{ \AA}$  et  $4 \times 2,214 \text{ \AA}$ ). Les valeurs des distances C-C et des angles C-C-C et O-C-C sont proches de celles de la molécule de tp libre.

La structure de FeOHtp est la même que celle du composé au cobalt  $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{tp}$  déterminée par Huang [HUA00]. Les octaèdres de coordination du fer sont arrangés de la même manière pour former des plans d'hydroxydes, qui sont connectés par l'intermédiaire des anions tp situés dans l'espace interfeuillet (voir chapitre II).

### 3.2.1.2. Mesure magnétique

Les variations de  $\chi$  et de  $\chi^{-1}$  en fonction de la température sont montrées sur la Figure 30. Le pic observé sur la courbe de la partie réelle de la susceptibilité  $\chi'$  (absent sur celle de la partie imaginaire) indique une mise en ordre antiferromagnétique du produit en dessous de 65 K. La constante de Curie,  $\theta_p$  et le moment effectif déterminés dans le domaine paramagnétique 120 K-300 K ont les valeurs suivantes :  $C = 6,32 \text{ K.uem.mol}^{-1}$ ,  $\theta_p = -165,0 \text{ K}$  et  $\mu_{\text{effFe}^{2+}} = 5,03 \mu_B$ . Les valeurs généralement obtenues pour  $\text{Fe}^{2+}$  en configuration haut spin sont dans le domaine  $5,10\text{-}5,70 \mu_B$  [CAR86], ce qui correspond à la valeur déterminée pour FeOHtp.



**Figure 30 : Susceptibilité magnétique (gauche) (10 000 Hz) et inverse de la susceptibilité (droite) (1 Tesla) en fonction de la température dans  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{tp})$**

L'allure de la courbe d'aimantation entre -9 et 9 Tesla (Figure 31) indique un comportement pour le composé de type antiferromagnétique 3D, comme dans le cas de CoOHtp. Les valeurs de l'aimantation restent faibles : elles sont inférieures à  $0,3 \mu_B/\text{mol}$ . Ce composé est probablement aussi métamagnétique à champ très fort comme la plupart des composés AF.

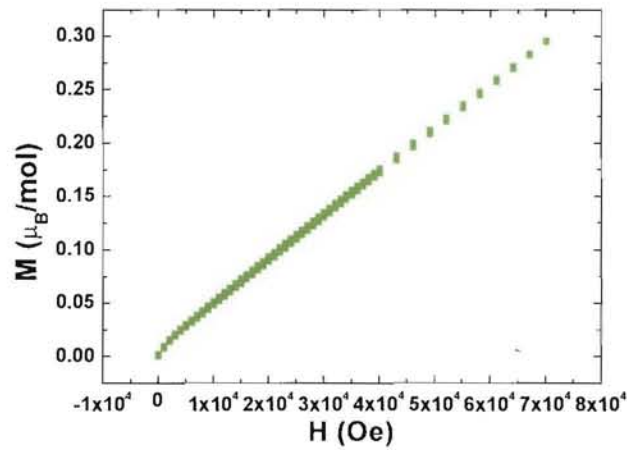


Figure 31 : Courbe d'aimantation à 5K

### 3.2.1.3. Mesure Mossbauer

Un enregistrement de l'effet Mossbauer a été effectué sur un échantillon de notre produit à 77 K, soit dans le domaine paramagnétique. La Figure 32 montre l'éclatement des doublets en raison de la présence des deux sites cristallographiques du fer dans la structure dont les profils sont modélisés en vert (Fe(1)) et en rouge (Fe(2)).

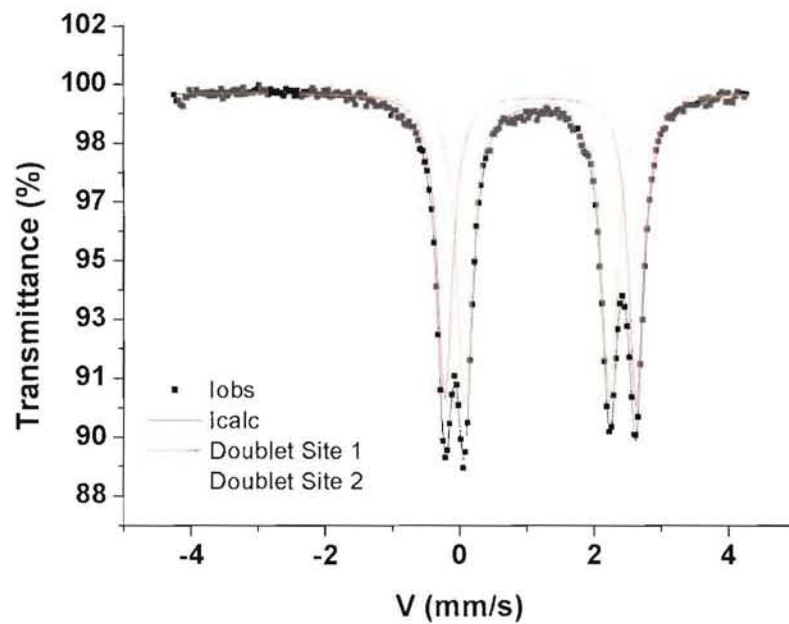


Figure 32 : Mesure de l'effet Mossbauer sur l'échantillon FeOHtp

### 3.2.2. L'hydroxy-tp de Manganèse

Le composé  $\text{Mn}_2(\text{OH})_2(\text{tp})$  a été synthétisé par voie hydrothermale à partir de sels de téréphthalate de sodium et de  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Le mélange aqueux, introduit dans la bombe pendant 5 jours à  $150^\circ\text{C}$ , a été ajusté à  $\text{pH} = 10$  par de la soude.

Le spectre IR a aussi la même allure que celui du composé  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{tp})$ . Les mêmes pics y sont relevés à des valeurs similaires :  $\nu_{\text{OH}} = 3614 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{asCOO}^-} = 1579 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{sCOO}^-} = 1351 \text{ cm}^{-1}$  et  $\nu_{\text{cycle bz}} = 1497 \text{ cm}^{-1}$ . Ceci permet d'affirmer que la molécule de tp est bien insérée au sein de la structure de ce produit.

L'analyse du DRXP montre que le composé est isotype de  $\text{Co}_2(\text{OH})_2(\text{tp})$  (l'affinement structural est donné plus loin). Toutefois, l'oxyde de manganèse  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (hausmanite) est présent dans l'échantillon analysé (PDF : 75-1560). Cette impureté a donc été prise en compte dans l'affinement Rietveld montré sur la Figure 33.

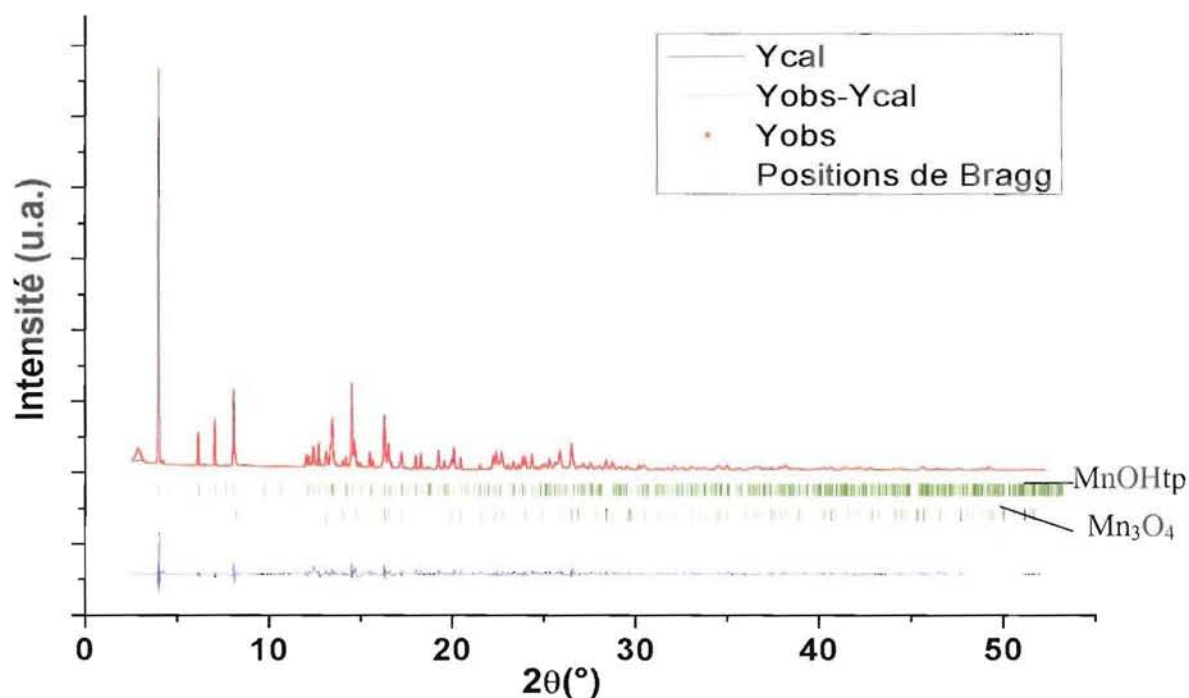


Figure 33 : Affinement Rietveld de  $\text{Mn}_2(\text{OH})_2(\text{tp})$  avec impureté  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (enregistrement SLS,  $\lambda = 0,708838 \text{ \AA}$ )

Les tableaux suivants présentent successivement les données cristallographiques, les paramètres d'affinement de la structure (Tableau 22) et les coordonnées fractionnaires atomiques (Tableau 23) de  $\text{Mn}_2(\text{OH})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)$ .



**Tableau 22 : Données cristallographiques et paramètres d'affinement de la structure**

Composé	MnOHtp
Formule	Mn <sub>2</sub> C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub>
Masse molaire (g/mol)	307,876
Système	Monoclinique
Groupe d'espace	C2/m
Volume (Å <sup>3</sup> )/Z/Densité	440,794/2/2,319
a (Å)	19,9673(1)
b (Å)	3,3985(1)
c (Å)	6,5231(1)
β (°)	95,2603(1)
Longueur d'onde (Å)	0,70883
Gamme des 2θ (°)	2,51 - 52,278
R <sub>p</sub>	7,65 %
R <sub>wp</sub>	10,6 %
χ <sup>2</sup>	5,3
R <sub>Bragg</sub>	8,94 %
R <sub>f</sub>	14,3 %

**Tableau 23 : Coordonnées fractionnaires atomiques de Mn<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)**

Atome	x	y	z	Occupation	B.iso
Mn1	0,0000	0,0000	0,0000	0,2500	2,21(6)
Mn2	0,0000	0,5000	0,5000	0,2500	2,16(6)
O1	0,0711(2)	0,0000	0,4556(7)	0,5000	0,51(11)
O2	0,1048(2)	0,0000	0,1499(7)	0,5000	1,09(13)
OH	0,0326(2)	0,5000	0,8272(6)	0,5000	0,50(11)
C1	0,1190(4)	-0,033(10)	0,3497(13)	0,5000	2,4(3)
C2	0,1931(5)	0,123(4)	0,4302(20)	0,5000	3,1(4)
C3	0,2694(5)	0,250(2)	0,7348(14)	0,5000	0,5(3)
C4	0,2035(5)	0,131(3)	0,6591(17)	0,5000	2,2(3)

**Tableau 24 : Sélection de distances interatomiques et d'angles dans le composé**

**Mn<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(tp)**

Atome	Atome	Distance (Å)	Atome	Atome	Atome	Angle (°)
Mn1	O1	4 x 2,250(3)	O1	C1	C2	125,6(12)
	OH	2 x 2,174(4)	O2	C1	C2	116,1(12)
Mn2	O2	2 x 2,227(4)	C3	C2	C4	136,9(14)
	OH	4 x 2,172(3)	C2	C3	C4	110,4(13)
C1	C2	1,554(14)	C2	C4	C3	112,4(13)
	O1	1,235(10)				
	O2	1,313(10)				
C2	C3	1,433(16)				
	C4	1,489(17)				
C3	C4	1,421(14)				
Mn1	Mn2	3,67768(0)				
Mn	Mn	3,39855(0)				

Les distances interatomiques sont données dans le Tableau 24. Elles montrent notamment que les octaèdres "Mn(1)O<sub>6</sub>" et "Mn(2)O<sub>6</sub>" sont légèrement aplatis avec respectivement des longueurs métal-oxygène de 4 x 2,250 Å et 4 x 2,227 Å dans le plan basal et 2 x 2,174 Å et 2 x 2,172 Å dans la direction axiale de l'octaèdre.

Le composé Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, présent comme impureté dans l'échantillon, a un comportement ferromagnétique qui masque les propriétés de Mn<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(tp) [BOR57]. Ce dernier est probablement antiferromagnétique comme ses homologues au cobalt et au fer.

### **3.3. Discussion générale sur les propriétés de M<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>tp (M = Mn, Fe, Co, Cu)**

#### **3.3.1. Résumé des résultats**

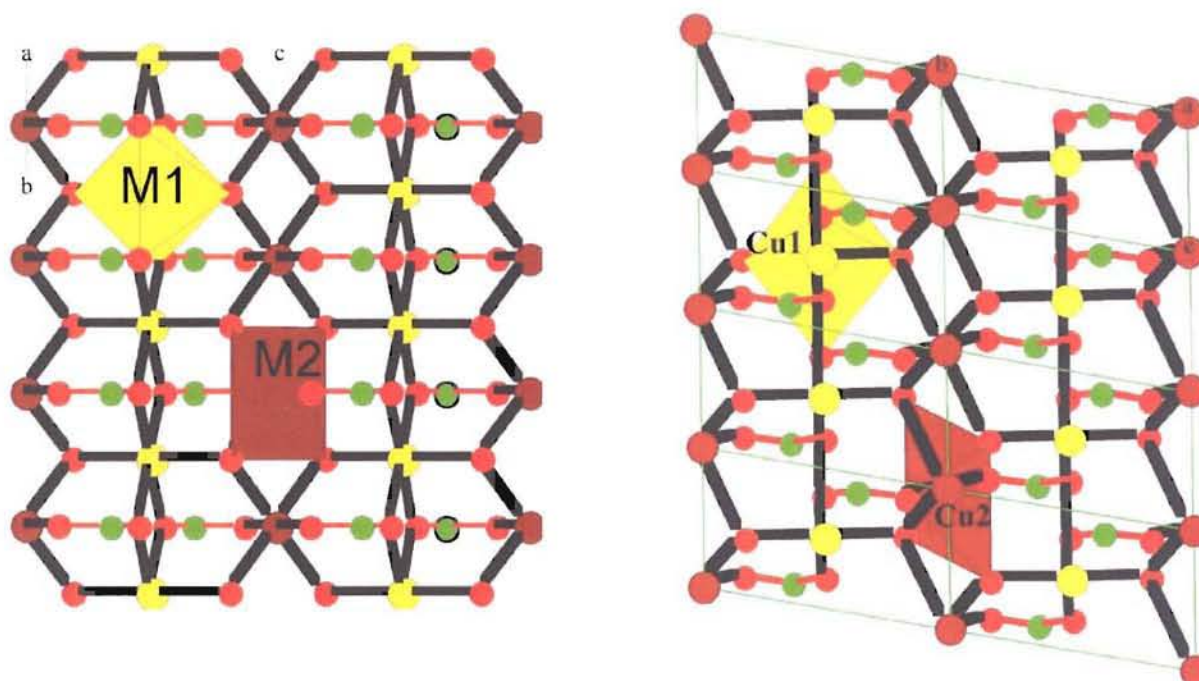
Le Tableau 25 présente un résumé des paramètres structuraux et des propriétés magnétiques des composés M(II)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(tp).

**Tableau 25 : Les composés  $M(II)_2(OH)_2(tp)$  avec  $M = Mn, Fe, Co, Cu$**

M(II)	Conf. électro.	Groupe d'espace	Paramètres	Magnétisme
Mn	$3d^5$	Monoclinique C2/m	$a = 19,967 \text{ \AA}$ $b = 3,399 \text{ \AA}$ $\beta = 95,26^\circ$ $c = 6,523 \text{ \AA}$	Antiferro ? $T_N = ?$
Fe	$3d^6$	Monoclinique C2/m	$a = 19,917 \text{ \AA}$ $b = 3,362 \text{ \AA}$ $\beta = 95,22^\circ$ $c = 6,327 \text{ \AA}$	Antiferro $\theta_p = -165 \text{ K}$ $T_N = 65 \text{ K}$
Co	$3d^7$	Monoclinique C2/m	$a = 19,943 \text{ \AA}$ $b = 3,289 \text{ \AA}$ $\beta = 95,75^\circ$ $c = 6,289 \text{ \AA}$	Antiferro canté (ferro faible) $\theta_p = -48 \text{ K [KUR01]}$ $T_N = 48 \text{ K}$
Cu	$3d^9$	Triclinique P-1	$a = 10,143 \text{ \AA}$ $\alpha = 99,17^\circ$ $b = 6,339 \text{ \AA}$ $\beta = 95,75^\circ$ $c = 3,484 \text{ \AA}$ $\gamma = 98,76^\circ$	Ferro $\theta_p = +25 \text{ K}$ $T_C = 4,8 \text{ K}$

### 3.3.2. Comparaison des structures monoclinique et triclinique

Les structures des composés  $Co_2(OH)_2(tp)$  et  $Cu_2(OH)_2(tp)$  ont été décrites de façon similaire. De même, la formulation décrivant la coordination des ions Cu(II) peut se calquer sur celle des ions Co(II) pour donner l'environnement suivant :  $Cu_2(\mu_3-OH)_2(\mu_6-\eta^1, \eta^2, \eta^1, \eta^2-tp)$ .



**Figure 34 : Comparaison des feuillets de  $MO_x$  ( $M = Mn, Fe, Co$ ) (à gauche) et  $CuO_x$  (à droite) dans les hydroxy-téréphthaltes métalliques**



La Figure 34 montre clairement les différences structurales entre  $M_2(OH)_2(tp)$  ( $M = Mn, Fe, Co$ ) et  $Cu_2(OH)_2(tp)$ . Les feuillets d'hydroxydes sont projetés sur le plan (bc). Les octaèdres de coordination du cuivre sont déformés par l'effet Yahn-Teller comme l'indiquent les distances M(II)-O dans le Tableau 26 (élongation de 33% " $Cu(1)O_6$ " et 36% pour " $Cu(2)O_6$ ", voir la structure locale présentée Figure 36). L'abaissement de symétrie de C2/m pour  $M_2(OH)_2(tp)$  à P-1 pour  $Cu_2(OH)_2(tp)$  est également dû à cet effet. On remarque également que le composé au cuivre a une densité légèrement plus faible que celui au cobalt par exemple (respectivement  $2,497 \text{ g.cm}^{-3}$  et  $2,556 \text{ g.cm}^{-3}$ ) due à l'augmentation de volume occasionnée par l'élongation des octaèdres. D'autre part, la structure du composé au cuivre est totalement ordonnée alors que dans celles avec Mn, Fe, Co, les molécules de téréphthalate présentent les deux orientations statistiques reliées par le plan miroir.

**Tableau 26 : Tableau comparatif des distances interatomiques dans  $M_2(OH)_2(tp)$  ( $M = Mn, Fe, Co, Cu$ )**

Distances (Å)				
M	Mn	Fe	Co	Cu
M1	Mn1	Fe1	Co1	Cu1
-Otp	2 x 2,227	2 x 2,164	2 x 2,105	2 x 2,021
-OH	4 x 2,172	4 x 2,157	4 x 2,182	2 x 1,847
-OH				2 x 2,578
M2	Mn2	Fe2	Co2	Cu2
-Otp	4 x 2,250	4 x 2,214	4 x 2,204	2 x 2,037
-Otp				2 x 2,759
-OH	2 x 2,174	2 x 2,055	2 x 2,000	2 x 2,005

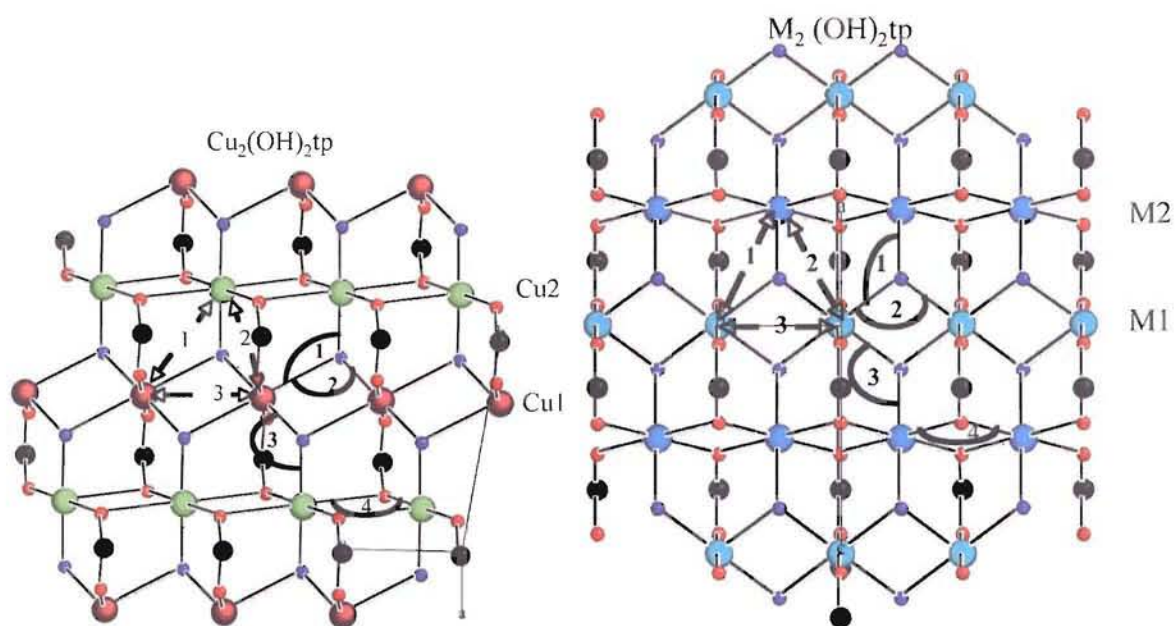
### 3.3.3. Cas du composé $Co_2(OH)_2tp$

Le comportement magnétique de  $Co_2(OH)_2(tp)$  est complexe [HUA00, KUR01, LOV01, FEY03]. Sa structure magnétique provient d'interactions ferromagnétiques dans le plan et d'un couplage AF entre les plans, conduisant à un ordre antiferromagnétique 3D en dessous de  $T_N = 48 \text{ K}$ . Entre 48 et 45 K, la structure est totalement antiferromagnétique : les feuillets magnétiques sont complètement compensés. Entre 45 et 30 K, la structure est antiferromagnétique cantée avec des feuillets ferromagnétiques à peu près compensés. Entre 30 et 15 K, la structure est fortement cantée et responsable de la rémanence observée (hystérèse).

Pour résumer, l'ordre au sein des feuillets est ferromagnétique dans  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{tp})$  et ferrimagnétique dans  $\text{Co}_2(\text{OH})_2(\text{tp})$ . Dans ce dernier, l'ordre global 3D est antiferromagnétique en dessous de  $T_N = 48 \text{ K}$ , alors qu'il est ferromagnétique en dessous de  $T_C = 4,5 \text{ K}$  pour le composé au cuivre. Au contraire de ce dernier, qui ne présente quasiment pas d'hystérèse lors du cycle d'aimantation mesuré à  $2 \text{ K}$ ,  $\text{Co}_2(\text{OH})_2(\text{tp})$  possède un champ coercitif géant de  $5,9 \text{ Tesla}$  : c'est l'anisotropie structurale qui exalte l'anisotropie magnétique de l'ion  $\text{Co}^{2+}$ .

### 3.3.4. Structures locales

Grâce à la représentation des structures locales de  $\text{M}_2(\text{OH})_2\text{tp}$  de la figure 35, quatre chemins pour le superéchange M-O-M ont été identifiés (angles notés de **1** à **4** sur la figure) : trois impliquent des hydroxydes  $\mu_3\text{-OH}$  (O en bleu) et un seul un oxygène d'un carboxylate (O en rouge). Un autre chemin d'échange à considérer entre les deux sites métalliques M(1) et M(2), via la fonction carboxylate, est M(1)-COO-M(2). Les distances M-M sont également indiquées dans le Tableau 27.



**Figure 35 : Structures locales de CuOHtp (gauche) et MOHtp (droite)**

(petits cercles pour les atomes d'oxygène : OH en bleu, O des  $-\text{COO}^-$  en rouge, carbone en noir et grands cercles pour les métaux)

**Tableau 27 : Distances interatomiques et angles dans les structures locales de CuOHtp et MOHtp**

			Mn	Fe	Co	Cu
Distance (Å)	<b>1</b>	M1-M2	3,6777	3,5823	3,55	3,8541
	<b>2</b>	M1-M2	3,6777	3,5823	3,55	3,374
	<b>3</b>	M-M	3,3985	3,3617	3,2895	3,4841
Angles (°)	<b>1</b>	M1- $\mu_3$ OH-M2	115,27	116,0	115,94	113,8
	<b>2</b>	M1- $\mu_3$ OH-M1	102,75	102,5	98,01	102,6
	<b>3</b>	M1- $\mu_3$ OH-M2	115,96	116,58	116,21	121,7
	<b>4</b>	M2- $\mu_2$ O-M2	98,16	98,85	96,38	92,0

Des différences notables entre  $M_2(OH)_2tp$  ( $M = Mn, Fe, Co$ ) sont marquées essentiellement par l'angle **2**. Les valeurs sont plus proches de  $90^\circ$  que de  $180^\circ$  (prédominance des interactions antiferromagnétiques), mais s'en écartent tout de même ce qui a pour effet d'affaiblir les interactions antiferromagnétiques. Dans FeOHtp et CoOHtp, les interactions antiferromagnétiques sont prédominantes, avec toutefois pour le dernier, un angle **2** plus petit ( $98^\circ$  dans le composé base Co au lieu de  $102^\circ$  pour Mn et Fe). La nature antiferromagnétique cantée du composé CoOHtp, qu'on ne retrouve pas dans le composé au fer, tient aux propriétés particulières de Co(II).

La seule différence significative entre  $M_2(OH)_2tp$  ( $M = Mn, Fe, Co$ ) et  $Cu_2(OH)_2tp$  est l'angle **4** ( $92^\circ$  au lieu de  $96-98^\circ$ ), qui ne peut expliquer à elle seule la prédominance des interactions ferromagnétiques dans le dernier. L'effet Jahn-Teller induit des recouvrements d'orbitales de natures différentes faite dans l'analyse ci-après.

Cette analyse basée sur la règle énoncée par Goodenough (voir chapitre II) ne suffit pas à rendre compte des interactions ferromagnétiques dans  $Cu_2(OH)_2tp$ .

**Remarque :** Bien que le comportement de MnOHtp n'a pu être déterminé en raison de l'impureté ferromagnétique  $Mn_3O_4$ , l'organisation de sa structure est identique à celle du composé base fer et base cobalt avec des distances interatomiques similaires (Tableau 27), ce qui laisse à penser qu'il s'organise antiferromagnétiquement à basse température.

### 3.3.5. Cas du composé $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{tp}$

Les chemins d'échange  $\text{Cu}(1)-\mu_3\text{OH}-\text{Cu}(1)$  d'une part, et d'autre part,  $\text{Cu}(1)-\text{OCO}-\text{Cu}(2)$  et  $\text{Cu}(1)-\mu_3\text{OH}-\text{Cu}(2)$  sont représentés sur la Figure 36. En relation avec l'effet Jahn-Teller, les orbitales magnétiques de  $\text{Cu}(\text{II})$  sont les orbitales  $d_{x^2-y^2}$ , qui se recouvrent avec les orbitales  $d_{z^2}$  perpendiculaires des atomes de cuivre voisins par l'intermédiaire des orbitales p des atomes d'oxygène, abaissant donc fortement la contribution antiferromagnétique du couplage par superéchange. Entre les chaînes, le chemin du superéchange implique un pont carboxylate et seulement un groupe OH. Le fait important est que les plans  $d_{x^2-y^2}$  entre deux ions  $\text{Cu}(\text{II})$  adjacents font un angle de  $145,53^\circ$ , donc assez loin de  $180^\circ$ , abaissant fortement la composante antiferromagnétique du couplage dans le plan. L'arrangement structural explique donc très bien l'apparition d'un couplage ferromagnétique dans les plans. De façon plus surprenante, le couplage entre les plans est aussi ferromagnétique bien qu'il intervient à travers les molécules de téréphthalate qui sont connus pour être de piètres médiateurs magnétiques [CAN97], et conduisant généralement à des couplages antiferromagnétique comme le composé au cobalt ou des systèmes moléculaires de  $\text{Cu}(\text{II})$ . Il est utile de noter que les interactions entre les feuillets magnétiques adjacents peuvent aussi participer de manière significative à la stabilisation de l'ordre ferromagnétique. La température d'ordre ferromagnétique de  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{tp})$  ( $T_C = 4,5 \text{ K}$ ) est légèrement plus grande que celle prédite par le modèle dipolaire (qui est mieux adapté quand la distance entre les feuillets magnétiques est  $> 10 \text{ \AA}$ ) mais reste toutefois du même ordre de grandeur, ce qui appuie le fait d'avoir un équilibre entre les contributions de couplage par échange à travers les liaisons et le couplage dipolaires.

Le couplage antiferromagnétique ( $d_{x^2-y^2}-\text{OH}-d_{z^2}$ ) ne doit pas être prépondérant sur le couplage ( $d_{x^2-y^2}-\text{OCO}-d_{z^2}$ ) qui est ferromagnétique dans  $\text{CuOHtp}$ . Dans ce composé, l'interaction dipolaire semble l'emporter ce qui entraîne l'établissement de l'ordre ferromagnétique 3D. Le fait que le composé base Cu coprécipité possède les mêmes propriétés magnétiques que le composé obtenu par synthèse hydrothermale pourrait signifier que les interactions dipolaires permettent l'établissement d'un ordre 3D entre les feuillets d'hydroxyde de cuivre ferromagnétiques.

Dans le composé base Co, l'ordre global dans les plans est ferrimagnétique ce qui entraîne, par l'interaction dipolaire, un ordre antiferromagnétique (ou ferro faible avec canting) sur l'ensemble de l'échantillon.

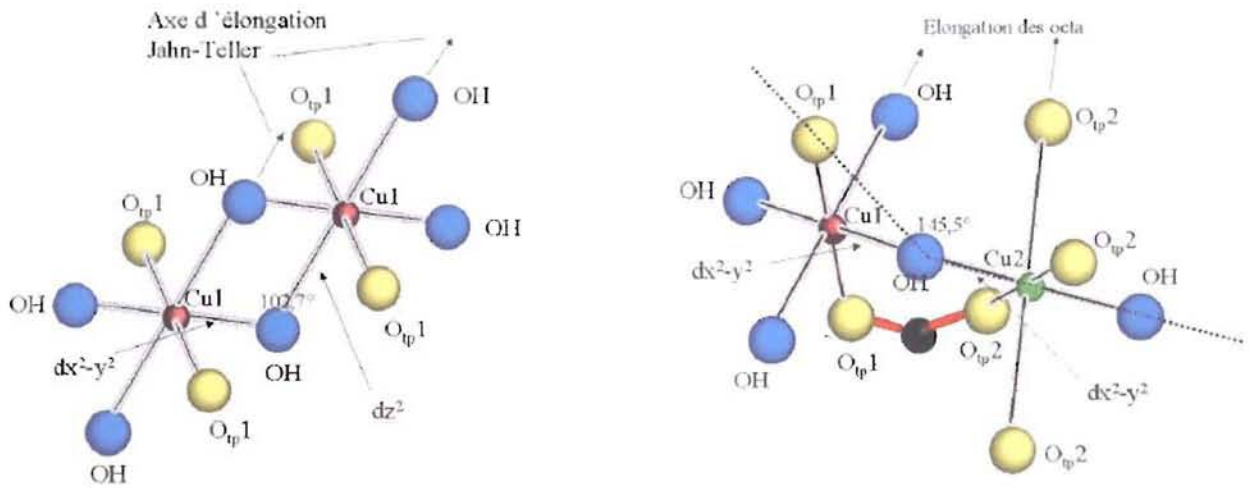


Figure 36 : Structures locales dans  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{tp})$

### 3.3.6. Cas des systèmes bimétalliques

#### 3.3.6.1. Variation des paramètres de maille en fonction de la substitution

La variation des volumes de maille dans  $\text{M}(\text{II})_2(\text{OH})_2(\text{tp})$  est reportée sur la

Figure 37. Pour les composés sans cuivre ne présentant pas de distorsion, l'évolution (marquée par la ligne pointillée en bleu) suit une loi de Végard. Même si cela n'a pas été étudié ici, les solutions solides Co-Fe, Co-Mn et Mn-Fe doivent exister également de bout en bout. Le comportement de la solution solide Cu-Co (marquée par la ligne pointillée en rouge) est tout à fait différent, avec une diminution de volume quand le rayon ionique augmente. Comme il a été signalé plus haut, l'origine de ce comportement est dû à la distorsion triclinique induite par l'effet Jahn Teller de Cu(II). C'est aussi bien sûr l'origine des limites de la solution solide Cu-Co.

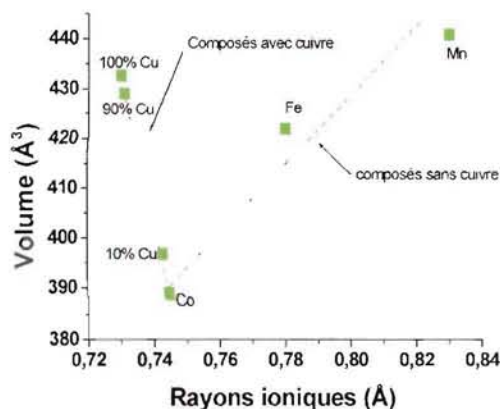
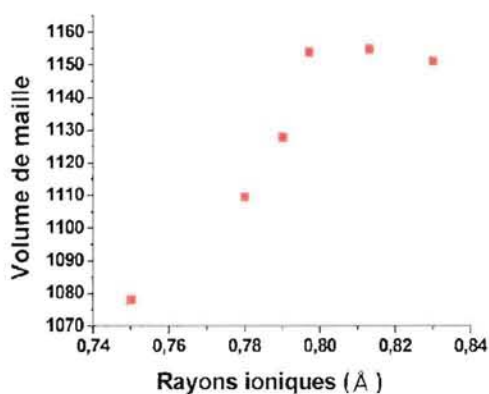


Figure 37 : Evolution des volumes de maille dans  $\text{M}_2(\text{OH})_2(\text{tp})$





**Figure 38 : Evolution des volumes de maille dans  $M_5(OH)_2(Succ)_4$  d'après [KIM01]**

Le seul travail répertorié dans la littérature concernant l'étude des propriétés cristallographiques et magnétiques de systèmes hétérométalliques dans des composés hybrides de type hydroxyde, est celui de Yoo Jin Kim et al. [KIM01]. Il s'agit de l'étude des hydroxysuccinates de métaux divalents  $M(II)_5(OH)_2(C_4H_4O_4)_4$  avec  $M = Mn, Fe, Co$  qui présentent la même structure monoclinique  $P2_1/c$  donnée originellement par Livage et al. [LIV98] (voir Figure 7). Les systèmes bimétalliques Mn-Co (3,7-1 et 1-1) et Mn-Fe (1-2 et 2-1) ont été étudiées. La

Figure 38 représente la variation du volume de la maille monoclinique de  $M(II)_5(OH)_2(C_4H_4O_4)_4$  en fonction des rayons ioniques donnés par Shannon [SHA76]. Dans le cas des composés bimétalliques, un rayon moyen est utilisé. Comme le montre cette figure, le volume de maille augmente avec la taille du rayon (comportement suivant la loi de Végard) jusqu'à atteindre une valeur limite signifiant que la structure ne peut plus être dilatée. Même si cela n'a pas été détaillé, les quelques compositions étudiées montrent que les solutions solides pour les phases  $M(II)_{5-x}M'(II)_x(OH)_2(C_4H_4O_4)_4$  existent de bout en bout.

### 3.3.6.2. Modulation des propriétés magnétiques

Il est intéressant de voir de quelle manière les propriétés magnétiques dans ces deux systèmes,  $M_5(OH)_2(Succ)_4$  et  $M_2(OH)_2(tp)$  ont pu être modulées en fonction de la substitution.

Le Tableau 28 résume les propriétés magnétiques des phases  $M_5(OH)_2(Succ)_4$  en fonction de la nature des cations métalliques.

**Tableau 28 : Résumé des propriétés magnétiques dans  $M_5(OH)_2(Succ)_4$  d'après [KIM01]**

Composés	Temp. Trans.	$\theta_p$	Comportement global
Mn-s	Pas de $T_N$	-61 K	<b>Para.</b> Interactions A.F. à B.T.
Fe-s	Pas de $T_C$	<0	<b>Ferri. faible</b> Interaction Ferri. à $T < 10$ K
Co-s	$T_C = 10$ K	<0	<b>Ferri. faible</b> (pas d'hystérèse) Interaction Ferri. à $T < 10$ K
Mn-Co 3,7/1 1/1	Pas de $T_C$ Pas de $T_C$	?	Ferro. Faible/ hystérèse Idem, hystérèse augmente
Mn-Fe 1/2 2/1	$T_N = 10$ K $T_N = 10$ K	?	<b>Ordre A.F.</b> <b>Ordre A.F.</b>

D'après le Tableau 28, les propriétés magnétiques marquantes découlant d'une substitution sont les suivantes :

- 1) Seuls les systèmes bimétalliques Mn-Fe présentent une température d'ordre magnétique contrairement aux composés homométalliques.
- 2) La substitution du cobalt par le manganèse dans Mn-Co permet l'ouverture du cycle d'hystérèse.

Pour ce qui concerne le système Cu-Co dans la phase  $M(II)_2(OH)_2(tp)$ , nous avons montré précédemment l'influence de la substitution sur les températures de transition mais également l'ouverture du cycle du composé ferromagnétique  $Cu_2(OH)_2(tp)$  quand Cu est substitué par Co. La comparaison s'arrête là dans la mesure où, d'une part, les structures des phases  $M_5(OH)_2(Succ)_4$  et  $M_2(OH)_2(tp)$  sont très différentes et d'autre part, les métaux et les taux de substitution ne sont pas les mêmes. Quoiqu'il en soit, l'étude de ces deux systèmes a montré que la substitution permettait de moduler les propriétés magnétiques.

Il serait probablement intéressant d'étudier les systèmes bimétalliques Fe-Co, Fe-Mn et Co-Fe des phases  $M(II)_2(OH)_2(tp)$  monocliniques dans la mesure où les solutions solides doivent exister dans tout le domaine de composition. Concernant l'évolution de leurs



propriétés magnétiques, rappelons que tous les composés homométalliques sont antiferromagnétiques. Il faut donc s'attendre à une simple évolution des  $T_N$  en fonction de la substitution, mais cela reste à confirmer.

## Chapitre IV : L'aqua-hydroxy-téréphthalate de Nickel

### 4.1. Introduction

La littérature rapporte les structures d'un certain nombre d'hydroxy-dicarboxylates de nickel (voir tableau Chapitre II). Toutefois, le composé type  $\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{tp}$  n'a pas été synthétisé. Dans la continuité des travaux relatés dans le chapitre précédent, il nous a donc semblé intéressant de compléter l'étude par celle de  $\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{tp}$ . Ce chapitre décrit les essais infructueux qui, cependant, ont pu conduire à la synthèse et à la résolution d'une structure inédite à base de nickel et de téréphthalate :  $[\text{Ni}_3(\text{OH})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4].2\text{H}_2\text{O}$ .

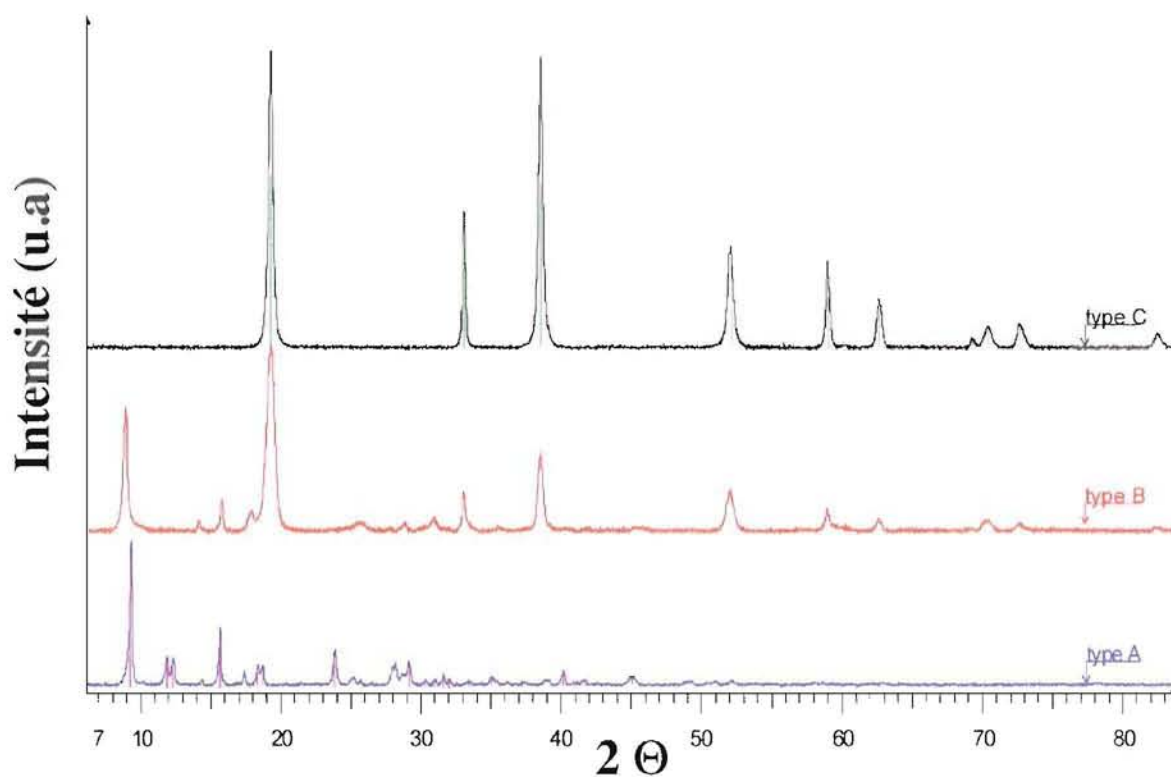
### 4.2. Synthèses

Le but des synthèses effectuées sur la base de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2.6\text{H}_2\text{O}$  et du  $\text{Na}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$  (2:3) est d'obtenir un produit de structure similaire à celle des composés  $\text{M}(\text{II})_2(\text{OH})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)$ . Mais, les conditions utilisées lors des synthèses (c'est-à-dire mélange des sels en proportion 2:3, pH = 8, 150°C pendant 3 jours) qui ont permis l'obtention des phases de ce type, n'ont pas conduit à  $\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{tp}$ . Comme la variation des paramètres de synthèse entraîne l'apparition de nouvelles phases comme pour le cas des hydroxy-téréphthaltes de zinc, nous avons envisagé de modifier le pH, la durée de mise en bombe, la nature de la base et d'ajouter des agents structurants diamine. L'augmentation de la température de synthèse [FOR04] n'a pas été envisagée, car, le bécher en téflon dans lequel le mélange est inséré dans la bombe flue d'autant plus que la température et la pression augmentent, ce qui peut entraîner des fuites, voire même la dégradation de la bombe.

Le Tableau 29 récapitule les divers essais de mélanges mis en bombe hydrothermale à 150°C. La Figure 39 montre les différents diffractogrammes obtenus sur les poudres résultant de ces essais.

**Tableau 29 : Essais de synthèses de  $\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{tp}$**

Type de diffractogramme	Temps	pH	Paramètres
A	1 jour	8	- Modification du pH et du temps de mise en bombe -Coprécipitation par ajout de NaOH
	3 jours	7,2	
	3 jours	8,0	
	5 jours	7,1	
	5 jours	8,0	
	7 jours	8,1	
B	3 jours	10	Modification du pH et du temps de mise en bombe
	5 jours	10	
	3 jours	8,5	Mise à pH par ajout de KOH
C	3 jours	11	+ hydrazine (1 équivalent)
	3 jours	11	+diaminopropane (1 éq.)
	3 jours	12	+ piperazine (1 éq.)
Cristaux	3 jours	9,5	+ piperazine(1 éq.)



**Figure 39 : Superposition des diagrammes de poudre des différentes phases obtenues**

Trois types de produits sont obtenus, principalement en fonction du pH :

- Pour des pH très peu basiques, entre 7 et 8, le diffractogramme obtenu est du type A.
- Dans le cas de pH très basiques, supérieurs à 10, c'est le type C, qui correspond, d'après la base de données de Diffra<sup>plus</sup>, à l'hydroxyde de nickel (PDF : 14-117, les raies sont indiquées en vert sur la figure).

- Dans le cas du type B, la poudre obtenue est un mélange d'hydroxyde de nickel, majoritaire, et d'un composé dont le diagramme est semblable à ceux obtenus dans le cas des composés de type  $M(II)_2(OH)_2tp$  décrits au chapitre II. Il possède une raie à bas angle qui correspond à la distance interfeuille  $d_0 = 9,97 \text{ \AA}$ , qui est comparable à celles obtenues pour les composés base Co et Cu. Toutefois, il n'a pas été possible d'effectuer un affinement de sa structure car  $Ni(OH)_2$ , prépondérant, masque trop les raies de  $Ni_2(OH)_2tp$ , et d'autre part, le diffractogramme (enregistrement X'Pert Pro) présente des raies larges et un bruit de fond élevé.

Notons d'autre part, que des synthèses ont été envisagées avec un ajout de diamines, additifs permettant une meilleure cristallisation de ce type de composés. Le diaminopropane, par exemple, a été utilisé comme additif structurant lors de la synthèse de  $Co_2(OH)_2tp$  [HUA00]. Le produit résultant des synthèses avec ajout de diamines est principalement l'hydroxyde de nickel, car ces molécules, étant très basiques, provoquent une augmentation du pH qui entraîne la précipitation de  $Ni(OH)_2$ . Mais, dans le cas de l'ajout de piperazine au mélange réactionnel à pH plus modéré, des cristaux verts se sont formés sur les parois du bécher en Téflon après trois jours en bombe hydrothermale à  $150^\circ C$ . Il s'avère que ces cristaux sont de formule  $Ni(C_4N_2H_{10})tp$ . Ne faisant pas partis de la famille des hydroxy-téraphthalates, ce composé sera étudié et sa structure présentée en annexe.

Toutefois, la poudre de type A obtenue correspond à un produit qui semble pur, aucune impureté n'a pu être définie par la base de données de Diffra<sup>plus</sup>. Cependant, la majorité des raies du produit sont indexées par la fiche n° : 35-1678 de la base de données PDF (en rose sur la Figure 39). Ce composé (annoncé avec la composition  $Ni(OH)(TPAH)H_2O$  (avec TPAH = acide téréphthalique) a été synthétisé par Sherif en 1970 [SHE70], mais la structure n'avait alors pas été définie. Notre produit ( $NiOHtp$ ) sera analysé par thermogravimétrie et infrarouge afin de vérifier sa composition. Les mesures de ses propriétés optiques seront effectuées afin de compléter l'étude. Les données de diffraction enregistrées au LURE sur la poudre ont permis de résoudre la structure à partir des méthodes ab-initio.

### 4.3. Analyse Chimique

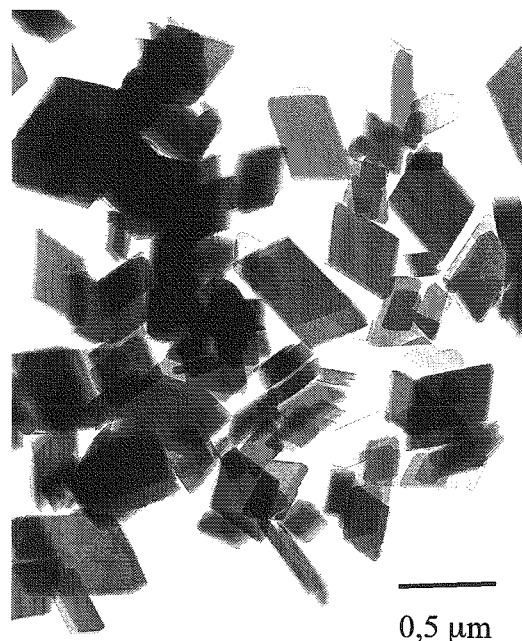


Figure 40 : Photo MET de  $[\text{Ni}_3(\text{OH})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4].2\text{H}_2\text{O}$

La poudre A, de couleur vert-clair, a été observée par microscopie électronique à transmission. Elle est constituée de minuscules plaquettes parallélépipédiques. Ces plaquettes entraînent une orientation préférentielle qui est visible sur le diagramme de poudre mesuré sur l'XPert Pro : il présente une première raie à bas angle de grande intensité ( $d_0 = 9,52 \text{ \AA}$ ). Lors de la mesure en rayonnement synchrotron, pour empêcher l'orientation préférentielle, l'échantillon est placé dans un tube capillaire mis en rotation dans le faisceau des rayons X.

#### 4.3.1. Analyse thermogravimétrique

La mesure thermogravimétrique a été effectuée sur le composé entre 20°C et 600°C sous air à la vitesse de 1°C par minute. Le thermogramme enregistré (Figure 41), montre une première perte de masse de 4,6% vers 170°C qui est due au départ de deux molécules d'eau solvatées. Les pertes de masses suivantes, entre 250°C et 350°C, correspondent au départ de quatre molécules d'eau et à la condensation des groupements hydroxydes. La dernière réaction qui s'effectue lors du chauffage, identifiée par le dernier pic sur la courbe de la dérivée à 370°C, représente la décomposition de la partie organique. La perte de masse entre 170°C et 400°C correspond à la transformation de  $\text{Ni}_3(\text{OH})_2(\text{tp})_2(\text{H}_2\text{O})_4$  en NiO (déterminé par

diffraction des rayons X sur le résidu ; PDF : 44-1159) (63,3% observé ; 63,2% calculé). La formule chimique de la poudre de type A est donc  $[\text{Ni}_3(\text{OH})_2(\text{tp})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , que nous appellerons aussi NiOHtp.

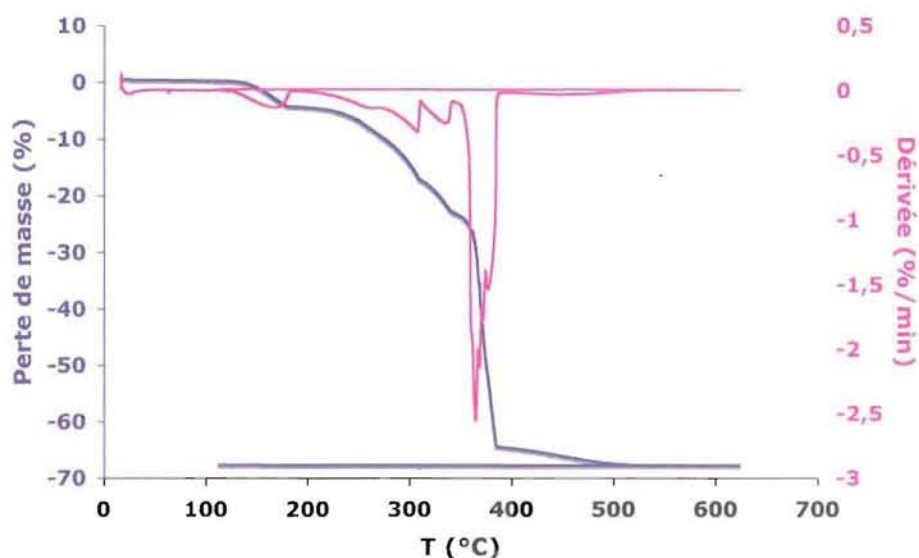


Figure 41 : Thermogramme de  $[\text{Ni}_3(\text{OH})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

#### 4.3.2. Analyse infra-rouge

L'analyse IR est effectuée à partir du spectre montré à la Figure 42. La première bande, à  $3587\text{ cm}^{-1}$ , correspond aux élongations du groupement OH lié à Ni. Les pics à  $3424\text{ cm}^{-1}$  et  $3055\text{ cm}^{-1}$  sont dus aux élongations des molécules d'eau. Dans le cas de la première vibration, qui présente un pic fin, il s'agit de l'eau liée aux atomes de  $\text{Ni}^{2+}$ , alors que la deuxième vibration, plus large, correspond aux molécules de solvation insérées dans la structure. La vibration du cycle benzénique de la molécule de tp s'exprime à  $1500\text{ cm}^{-1}$ . Les élongations des groupements carboxyliques asymétriques et symétriques sont relevées à  $1575\text{ cm}^{-1}$  et  $1380\text{ cm}^{-1}$ . Ces groupements sont bien greffés sur les atomes de nickel car la différence entre ces deux vibrations est de l'ordre de  $195\text{ cm}^{-1}$ , ce qui illustre le caractère pontant des molécules de téréphthalates qui sont donc bien insérées dans la structure du composé.

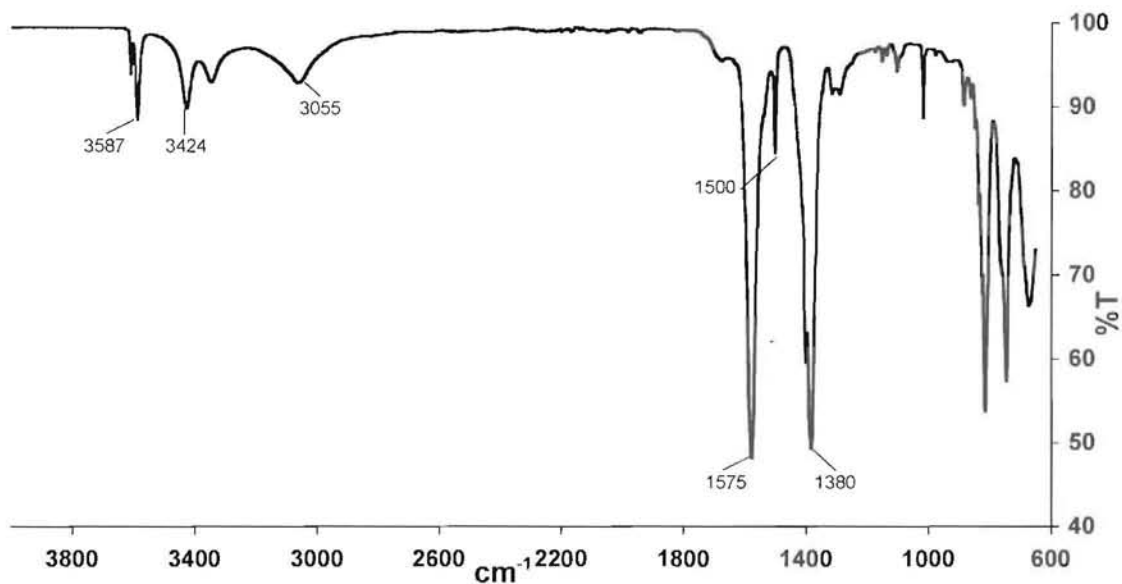


Figure 42 : Spectre IR de l'hydroxy-téraphthalte de nickel hydraté

#### 4.4. Propriétés optiques

Les propriétés UV-visible de NiOHtp ont été mesurées à l'aide d'un spectromètre. Elles sont comparées aux mesures effectuées sur l'hydroxyde de nickel (poudre) et sur  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  (en solution). Les spectres mesurés sont donnés à la Figure 43.

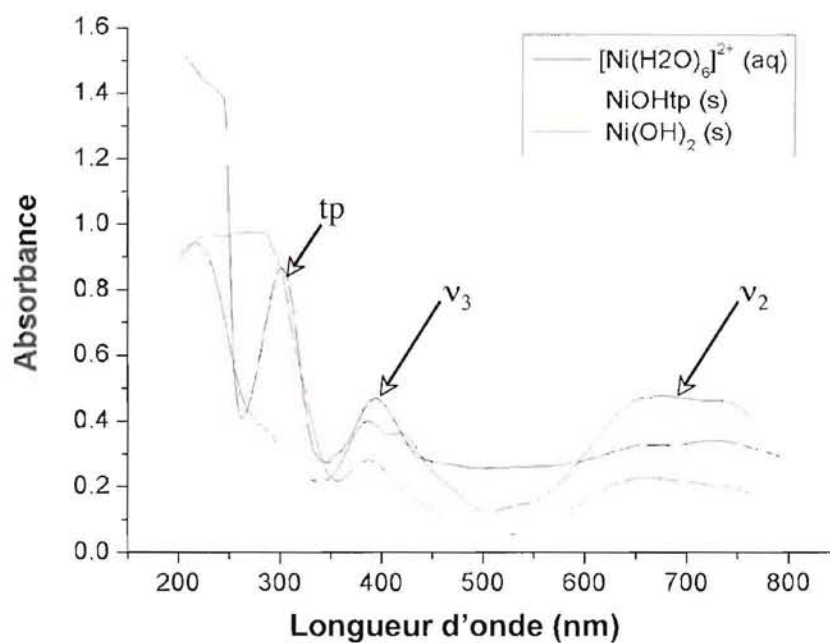


Figure 43 : Mesure UV en absorbance de NiOHtp,  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  et  $\text{Ni}(\text{OH})_2$



Les bandes observées pour les trois composés vers 700 nm et vers 390 nm correspondent aux vibrations dues aux transitions de spin permises de l'état fondamental  $A_{2g}(F)$  vers les états excités, respectivement  ${}^3T_{1g}(F)$  (vibration  $\nu_2$ ) et  ${}^3T_{1g}(P)$  (vibration  $\nu_3$ ) dans le cas d'un atome de  $Ni^{2+}$  en coordination octaédrique. Ces deux excitations sont visibles sur les enregistrements de  $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$  et  $Ni(OH)_2$  où le  $Ni^{2+}$  se trouve lui aussi en coordination octaédrique. La bande à 280 nm est due, quant à elle, à la présence de la molécule de tp (calcul à partir des règles empiriques de Woodward-Fieser) ne se retrouve que sur l'enregistrement effectué sur notre composé.

#### 4.5. Structure sur poudre

Les données de diffraction par rayons X sur poudre ont été mesurées à l'aide du rayonnement synchrotron du LURE. L'indexation des pics par le programme Reflex a été effectuée par X-Cell. La solution appartient au groupe triclinique P-1 avec :  $a = 10,202 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,007 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,328 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 97,65 (1)^\circ$ ,  $\beta = 97,22(1)^\circ$ ,  $\gamma = 108,77(1)^\circ$  et  $V = 477,2 \text{ \AA}^3$ . Un affinement par la méthode de Pawlay conduit à une valeur de  $R_p$  de 4,9 %. Les données cristallographiques et les paramètres d'affinement sont relevés dans le Tableau 30. La Figure 44 montre l'affinement Rietveld qui a conduit à un facteur de confiance  $R_{Bragg}$  satisfaisant de 0,097.

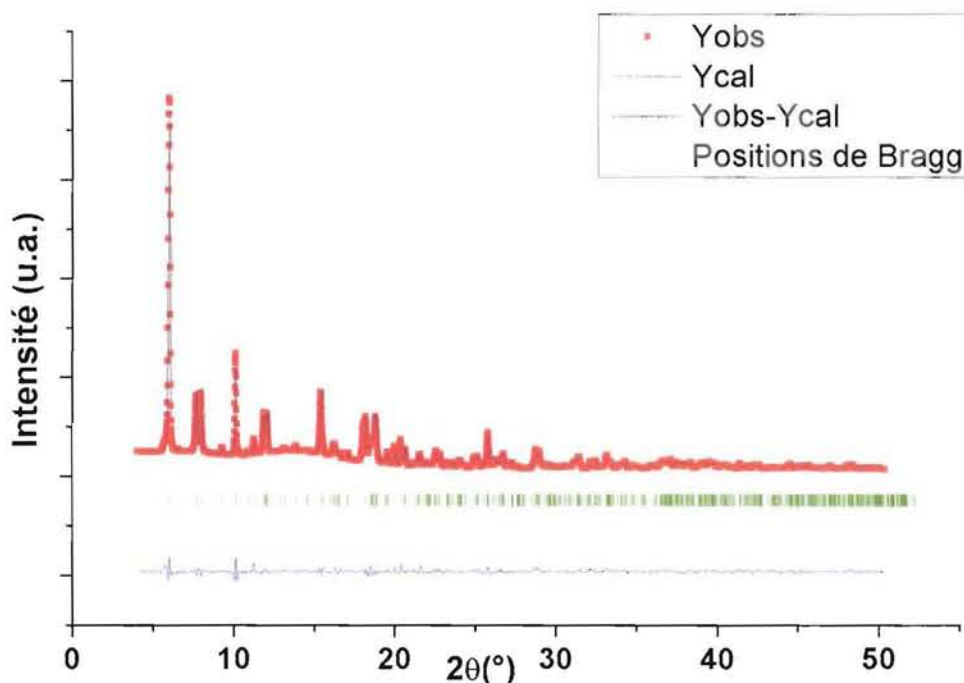


Figure 44 : Affinement Rietveld par Fullprof 98 de  $[Ni_3(OH)_2(C_8H_4O_4)_2(H_2O)_4].2H_2O$  (enregistrement LURE,  $\lambda = 0,96106 \text{ \AA}$ )

La résolution de la structure a été réalisée en utilisant le programme FOX [FAV 04] qui utilise les méthodes d'optimisation dans l'espace direct. Elle conduit à un modèle en accord avec la formule chimique  $\text{Ni}_3(\text{OH})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ . Toutefois, les deux molécules d'eau par unité formulaire mesurées par ATG n'ont pu être localisées. Ces dernières sont probablement situées dans les espaces libres entre deux molécules de tp. Le fait de ne pouvoir les détecter par DRX signifie qu'elles sont désordonnées. Le Tableau 31 donne les coordonnées des positions atomiques de la structure, à l'exception des atomes H, trop légers pour être localisés.

**Tableau 30 : Données cristallographiques et paramètres d'affinement de la structure NiOHtp**

Composé	NiOHtp
Formule	$\text{Ni}_3(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2$
Masse molaire ( $\text{g.mol}^{-1}$ )	610,41
Système	Triclinique
Groupe d'espace	P-1
a (Å)	10,2025 (6)
b (Å)	8,0072 (5)
c (Å)	6,3285 (4)
$\alpha$ (°)	97,653(6)
$\beta$ (°)	97,223(5)
$\gamma$ (°)	108,770(5)
V (Å <sup>3</sup> )	477,25(5)
Z	1
Densité ( $\text{g.cm}^{-3}$ )	2,124
Longueur d'onde (Å)	1,0005
Coefficient d'absorption ( $\mu \times r$ )	1,827
Gamme des 2 $\theta$ (°)	4,04-50,36
Nombre de points observés	3861
N <sub>ref</sub>	674
R <sub>p</sub>	0,049
R <sub>wp</sub>	0,065
$\chi^2$	3,93
R <sub>bragg</sub>	0,097
R <sub>F</sub>	0,147
Nombre de paramètres	13
Nombre de paramètres dépendants	59

**Tableau 31 : Coordonnées fractionnaires atomiques de NiOHtp**

Atome	x	y	z	Biso
Ni1	0,4557(7)	0,7968(7)	0,4623(10)	3,56(15)
Ni2	0,50000	0,00000	0,00000	6,1(3)

O12	-0,251(2)	0,250(3)	-0,2839(10)	2,5(7)
O11	-0,313(2)	0,241(3)	0,041(4)	5,9(8)
O81	0,346(2)	0,179(3)	0,3873(14)	1,1(7)
O82	0,399(2)	0,190(3)	0,050(3)	3,1(7)
OH	0,460(3)	1,0107(20)	0,670(3)	3,9(8)
H2O1	0,486(2)	0,620(2)	0,221(3)	0,9(6)
H2O2	0,354(2)	0,583(3)	0,600(4)	2,5(7)
C1	-0,2207(10)	0,258(3)	-0,0802(11)	1,4(6)
C2	-0,0807(11)	0,235(4)	0,0092(14)	0,9(3)
C3	-0,0316(11)	0,228(4)	0,2241(14)	0,9(3)
C4	0,1068(13)	0,231(5)	0,2821(15)	0,9(3)
C5	0,1888(14)	0,236(4)	0,1200(15)	0,9(3)
C6	0,1502(12)	0,258(4)	-0,0915(17)	0,9(3)
C7	0,0123(11)	0,258(4)	-0,1389(19)	0,9(3)
C8	0,3262(15)	0,206(4)	0,1946(14)	1,4(6)

**Tableau 32 : Sélection de distances et d'angles dans la structure**

Atome	Atome	Distance (Å)	Atome	Atome	Atome	Angle (°)
Ni1	O12	2,137(19)	C2	C1	O11	118(2)
	O81	2,06(2)	C2	C1	O12	117,9(19)
	OH	2,000(20)	C5	C8	O81	116(2)
	OH	1,868(19)	C5	C8	O82	116(3)
	H <sub>2</sub> O1	1,868(19)				
	H <sub>2</sub> O2	2,06(2)	C7	C2	C3	119,4(16)
Ni2			C2	C3	C4	119(2)
	O11	2 x 2,192(18)	C3	C4	C5	118,1(19)
	O82	2 x 2,11(3)	C4	C5	C6	125,3(17)
	OH	2 x 2,096(19)	C5	C6	C7	114(2)
			C6	C7	C2	123,8(18)
C1	C2	1,55(2)				
	O11	1,27(3)				
	O12	1,275(11)				
C2	C3	1,404(18)				
	C3	C4	1,41(2)			
	C4	C5	1,400(18)			
	C5	C6	1,40(2)			
	C6	C7	1,40(2)			
C8	C5	1,53(3)				
	O81	1,269(19)				
	O82	1,27(3)				
Ni1	Ni1	3,036(8)				
	Ni2	3,541(6)				
	Ni2	3,478(6)				

#### 4.6. Description de la structure

La Figure 45 montre la structure de  $[\text{Ni}_3(\text{OH})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  selon la projection sur le plan (ab).

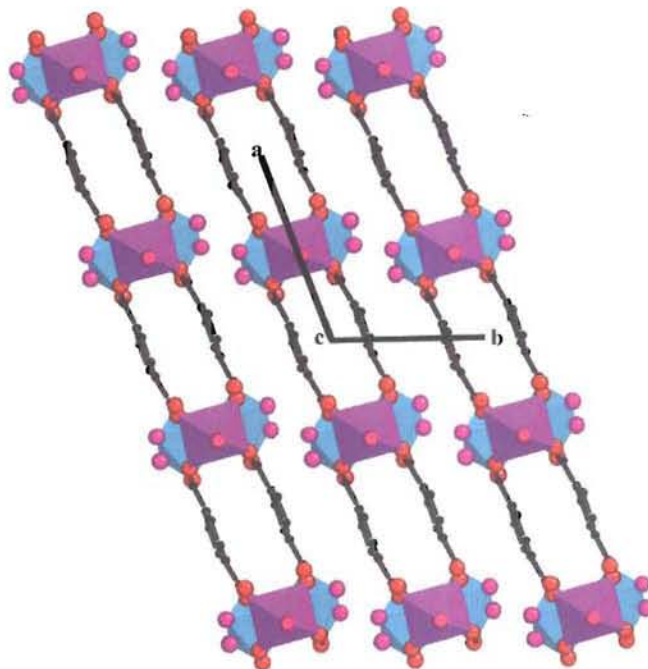
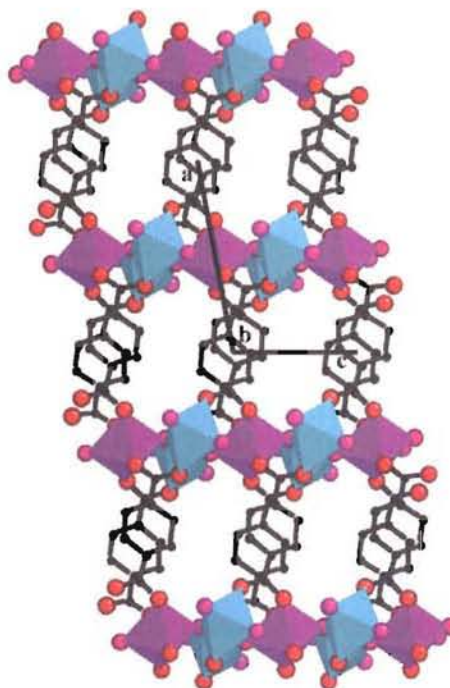


Figure 45 : Structure de  $[\text{Ni}_3(\text{OH})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

La structure contient deux sites cristallographiquement indépendants pour les atomes de nickel (Ni(1) et Ni(2)), deux molécules de tp également indépendantes (O11, O12, C1-C4 ; O81, O82, C5-C8) et deux sites pour les molécules d'eau (H<sub>2</sub>O(1), H<sub>2</sub>O(2)). La structure est formée de plans infinis parallèles à (010). Un feuillet, mieux visualisé sur la Figure 46, est construit à partir de chaînes 1D d'octaèdres de "Ni-O<sub>6</sub>" parallèles à l'axe c et connectées par les groupements carboxylates bidentates et pontants. Les chaînes ainsi formées font de NiOHtp, d'après la description polyédrique adoptée au chapitre II, une structure 1D. Ces feuillets sont eux-même connectés par des liaisons hydrogène entre molécules d'eau coordonnant le nickel. Une chaîne isolée comprend l'unité répétitive "[Ni(1)O<sub>6</sub>]<sub>2</sub>Ni(2)O<sub>6</sub>" (Figure 47). Cette unité est elle-même formée de deux octaèdres "Ni(1)O<sub>6</sub>" reliés par un centre de symétrie et connectés par une arête, et liés par l'intermédiaire de μ<sub>3</sub>-OH à un sommet de l'octaèdre "Ni(2)O<sub>6</sub>".

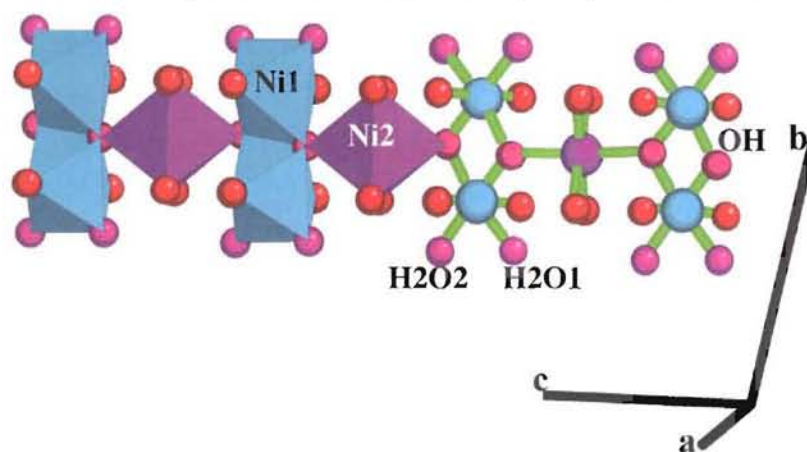




**Figure 46 : Structure d'un feuillet construit par les "[Ni(1)O<sub>6</sub>]<sub>2</sub>Ni(2)O<sub>6</sub>" adjacents connectés par les anions tp**

Ni(1) est situé au centre d'un octaèdre formé par deux atomes d'oxygène qui proviennent des groupements carboxylate des anions de tp (O12, O82), de deux O des groupements hydroxydes (OH) et de deux oxygènes appartenant à deux molécules d'eau ((H<sub>2</sub>O(1), H<sub>2</sub>O(2))). Ces octaèdres sont assez déformés. En effet, l'étude des distances Ni-O données dans le

Tableau 32 montre qu'il y a deux distances courtes Ni-O de 1,87 Å, une longue de 2,14 Å et trois moyennes (2 x 2,00 Å et 2,06 Å). Le deuxième site Ni(2) est situé sur un centre de symétrie. Il est au centre d'un octaèdre plus régulier formé par 4 O des COO<sup>-</sup> qui forment la base (Ni-O : 2,19 Å – 2,11 Å) et de deux OH<sup>-</sup> (Ni-O : 2,10 Å) situés aux sommets.



**Figure 47 : Vue de la chaîne d'octaèdres [Ni(1)O<sub>6</sub>]<sub>2</sub>Ni(2)O<sub>6</sub> (en rouge : les oxygènes des COO<sup>-</sup>, en rose des OH<sup>-</sup> et en violet des H<sub>2</sub>O)**

#### 4.7. Mesures magnétiques

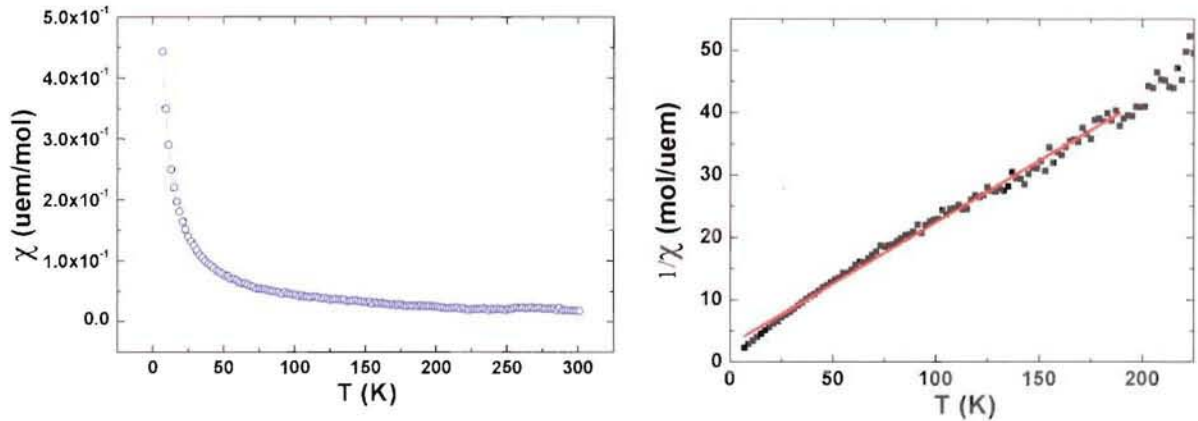


Figure 48: Susceptibilité de NiOHtp en fonction de la température (gauche) et son inverse (droite) (100 Oe)

Les propriétés magnétiques de  $[\text{Ni}_3(\text{OH})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ont été mesurées et les résultats sont montrés à la Figure 48. Le comportement de ce composé est paramagnétique et il suit une loi de Curie-Weiss. Le fit de la courbe  $1/\chi$  effectué sur la gamme des températures 0 – 220 K est :

$$1/\chi = 0,1969 T + 2,678$$

Les valeurs suivantes en sont déduites :

$$C = 5,07 \text{ K} \cdot \text{uem} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\theta_p = -13,6 \text{ K}$$

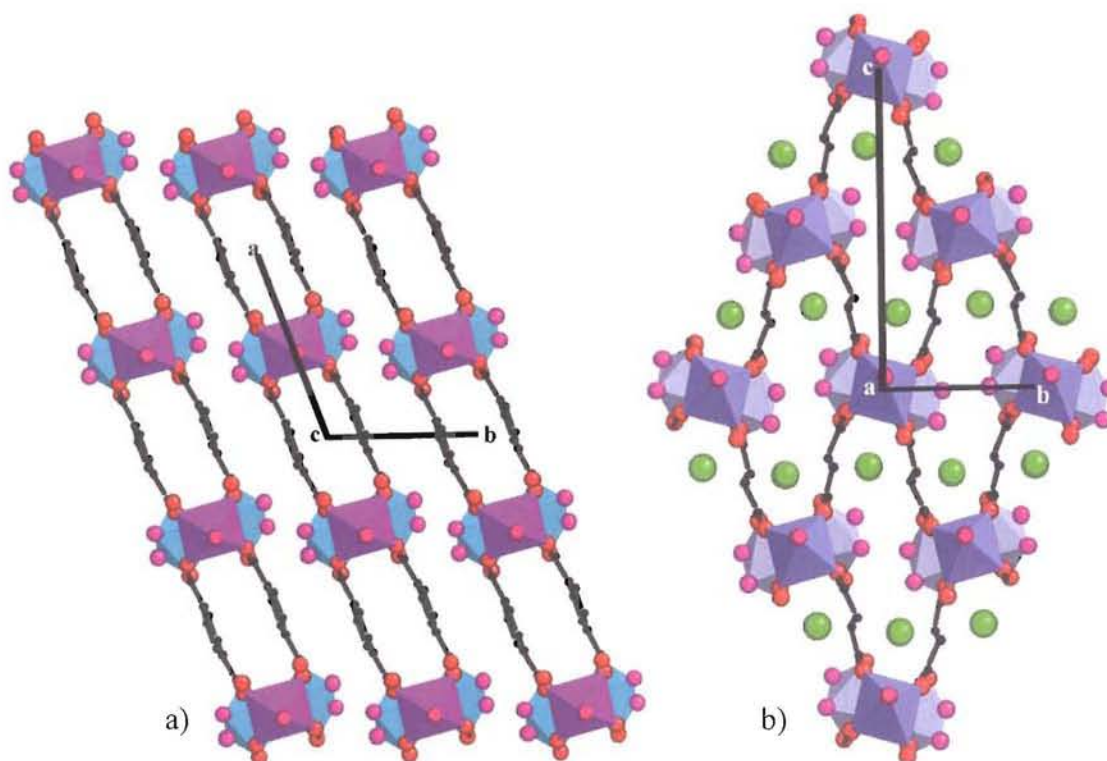
$$\text{et } \mu_{\text{Ni}^{2+}} = 3,68 \mu_{\text{B}}/\text{atome}$$

Cette valeur expérimentale de  $\mu_{\text{Ni}^{2+}}$  est cohérente avec les valeurs expérimentales typiques obtenues pour les atomes de nickel  $3d^8$  ( $\mu = 3,2 \mu_{\text{B}}$ ) et se trouve comprise entre  $5,59 \mu_{\text{B}}$  et  $2,83 \mu_{\text{B}}$ , valeurs calculées avec ou sans couplage orbital respectivement.

#### 4.8. Discussion

La structure de  $[\text{Ni}_3(\text{OH})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ressemble à celle de  $[\text{Ni}_3(\text{OH})_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (ou Ni-fum) déterminée Guillou [GUI02]. On y retrouve la même unité de base : les chaînes "[Ni(1)O<sub>6</sub>]<sub>2</sub>Ni(2)O<sub>6</sub>" d'octaèdres. Elles diffèrent cependant par le mode de connexion de ces chaînes. La Figure 49 permet la comparaison.





**Figure 49 : Comparaison des structures de**  
**a)  $[\text{Ni}_3(\text{OH})_2(\text{tp})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et de b)  $[\text{Ni}_3(\text{OH})_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  d'après**  
**[GUI02]**

Dans la structure du fumarate, il n'y a pas les feuillettes définies précédemment pour la structure du téréphthalate. En effet, chaque chaîne d'octaèdres est connectée à quatre chaînes adjacentes par l'intermédiaire des anions fumarates. De ce point de vue, si on considère la connexion des motifs polyédriques (chaînes 1D) par les anions organiques, l'organisation de Ni-fum est 3D, alors que celle de NiOHtp est 2D. Il faut signaler que la structure du fumarate est considérée comme poreuse avec un réseau de pores 2D. Les deux molécules d'eau non liées de l'unité formulaire occupent un site cristallographique situé au centre des pores formés par l'intersection entre les tunnels qui courent le long de **a** et le long de **b**. Ce n'est pas le cas dans la structure du téréphthalate où les molécules d'eau non liées sont dispersées dans les espaces vides entre deux chaînes et/ou espaces interfeuillettes.

Il paraît évident que le comportement magnétique différent est également dû aux différences structurales. Alors que le fumarate est ferrimagnétique avec une température de transition  $T_C = 20 \text{ K}$ , le téréphthalate ne s'ordonne pas magnétiquement. Les chaînes étant identiques, les interactions dans ces chaînes doivent être les mêmes dans les deux structures. Ces interactions sont des interactions de chevauchement d'orbitales comme cela a été précisé

dans le chapitre II. Les paramètres géométriques importants (distances, angles) pour le superéchange dans NiOHtp et Ni-fum sont reportés dans le Tableau 33.

**Tableau 33 : Angles et distances dans les chaînes  $[\text{Ni}(1)\text{O}_6]_2\text{Ni}(2)\text{O}_6$  pour NiOHtp et Ni-fum**

	Ni-fum	NiOHtp
Ni(2)-Ni(1)	2,95 Å	3,04 Å
Ni(1)-Ni(2)	3,55 Å	3,54 Å
	3,66 Å	3,48 Å
Ni(1)-O-Ni(1)	89,7°	103,4°
Ni(1)-O-Ni(2)	123,5°	126,6°
	118,9°	116,2°

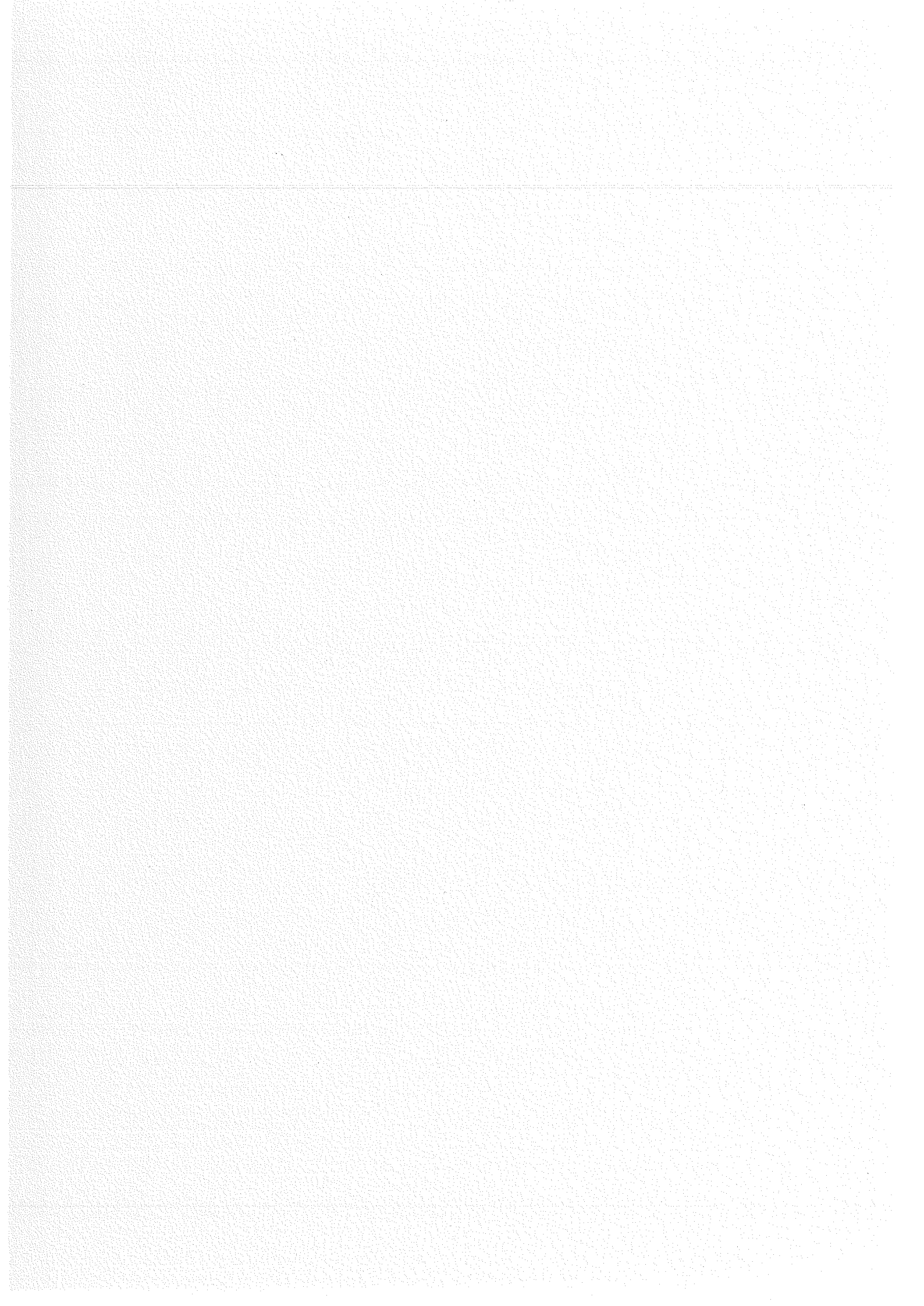
Notons cependant que l'angle Ni(1)-O-Ni(1) de 103,4°, mesuré dans le téréphthalate qui s'écarte notablement de 90°, devrait provoquer l'affaiblissement des interactions ferromagnétiques.

Deux autres explications de l'affaiblissement des interactions ferromagnétiques sont possibles. L'une est liée à la nature des différents anions dans les structures. Il est connu que l'anion tp est un médiateur assez faible de l'interaction magnétique [CAN97], alors que l'unique double liaison de l'anion fumarate peut conduire l'interaction par conjugaison avec la liaison C=O. L'autre explication provient du mode de connexion différent des anions tp et fum qui conduisent à une organisation 2D et 3D des structures. Dans celle du tp, les chaînes "[Ni(1)O<sub>6</sub>]<sub>2</sub>Ni(2)O<sub>6</sub>" sont organisées en feuillets connectés par des liaisons hydrogène moins favorables aux interactions magnétiques, contrairement au fumarate où les liaisons qui lient les chaînes sont covalentes.

Enfin, les interactions magnétiques entre les chaînes doivent dépendre de leurs distances mutuelles. Elles sont séparées d'environ 8,7 Å dans le fumarate et de 10,2 Å dans le téréphthalate. Cette distance plus grande de 1,5 Å dans NiOHtp doit aussi contribuer à diminuer les interactions. Le comportement magnétique différent de ces deux composés dont les structures sont assez proches, n'est donc pas étonnant.

#### **4.9. Conclusion**

Produit déjà synthétisé par Sherif en 1970, nous avons ici pu approfondir l'étude de l'aqua hydroxy-téréphthalate de nickel par la détermination précise de sa formule chimique,  $[\text{Ni}_3(\text{OH})_2(\text{tp})_2(\text{H}_2\text{O})_4].2\text{H}_2\text{O}$ , de ses propriétés optiques et magnétiques qui ont pu être expliquées au regard de sa structure cristallographique (P-1) et comparées à celle d'un composé de formule similaire mais d'une structure légèrement différente (P  $2_1/m$ ), le fumarate de nickel,  $[\text{Ni}_3(\text{OH})_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4].2\text{H}_2\text{O}$  [GUI02].



# Chapitre V : L'hydroxy-téraphthalate de Zinc

## 5.1. Introduction

Lors de l'étude sur l'hydroxy-téraphthalate de zinc, deux phases ont été obtenues : la phase 1,  $Zn_2(OH)_2(C_8H_4O_4)$  et la phase 2,  $Zn_3(OH)_4(C_8H_4O_4)$  (ou ZnOHtp). Les structures de ces deux composés, déterminées par affinement des données mesurées sur poudre pour la phase 1 et sur monocristal pour la phase 2, sont présentées dans ce chapitre, ainsi que les résultats des mesures optiques (phase 2). La composition de ces deux phases est discutée sur la base des résultats de diffraction, de l'analyse thermogravimétrique et de l'analyse chimique élémentaire.

## 5.2. Synthèses et observations

Les sels  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  et  $Na_2(C_8H_4O_4)$ , dans le rapport molaire 2:3 (le téraphthalate est toujours introduit en grand excès afin de s'assurer de son insertion au sein de la structure du produit), sont dissous dans de l'eau distillée. Le mélange est ensuite précipité par de la soude à pH = 8, placé dans une bombe hydrothermale pendant une durée de 1 à 5 jours. Les diagrammes de poudre des produits obtenus à 1, 3 et 5 jours sont montrés sur la Figure 50.

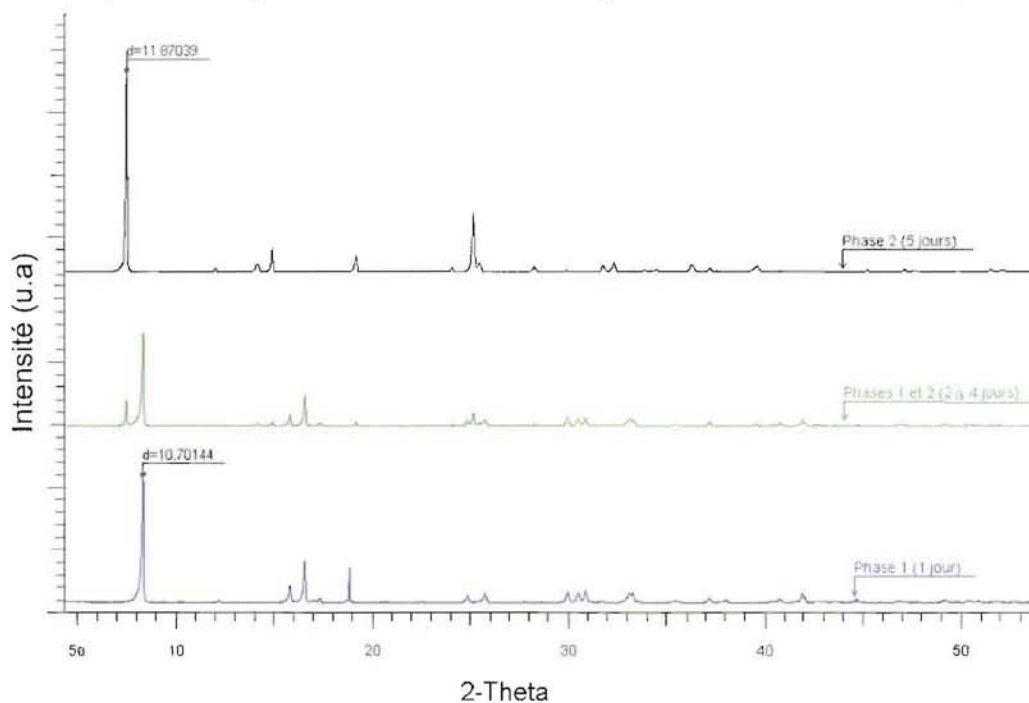


Figure 50 : Evolution des diagrammes de poudres du précipité ZnOHtp

La première phase qui se forme au sein du système est identifiable par un pic de Bragg à  $8,2^\circ$  correspondant à une distance interfeuille de  $10,70 \text{ \AA}$ . Au fil des jours, cette phase 1 disparaît progressivement, puis totalement dès 5 jours, au profit d'une deuxième phase identifiée par un  $d_0$  de  $11,87 \text{ \AA}$ . L'observation au MEB montre qu'elle est constituée de cristaux en forme d'aiguille d'une longueur d'environ 100 à 150 micromètres (Figure 51). Ces cristaux sont bien adaptés pour une étude par diffraction des rayons X.

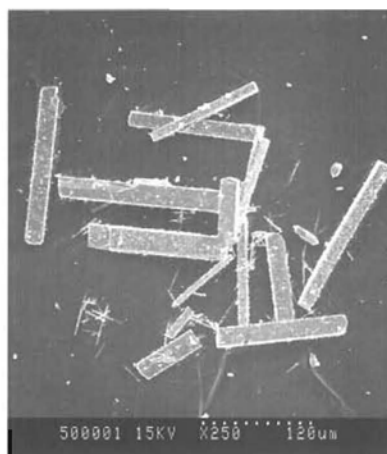


Figure 51 : Observation MEB des cristaux de la phase 2

### 5.3. Spectroscopie infra-rouge

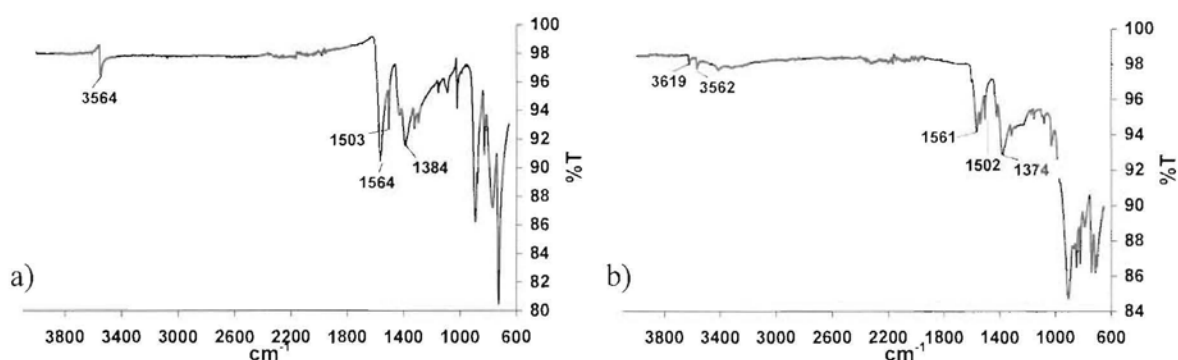


Figure 52 : Spectres IR mesurés sur les deux phases 1 (a) et 2 (b)

Les spectres IR des phases 1 et 2 sont montrés à la Figure 52. Les pics caractéristiques des composés de type hydroxy-téraphthalates sont relevés aux valeurs suivantes  $3564 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1564 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1503 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1384 \text{ cm}^{-1}$  pour la phase 1 et  $3562 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1561 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1502 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1374 \text{ cm}^{-1}$  pour la phase 2, correspondant respectivement aux  $\nu_{\text{OH}}$ ,  $\nu_{\text{asCOO}^-}$ ,  $\delta_{\text{cycle}}$ ,  $\nu_{\text{sCOO}^-}$ . La différence entre les valeurs d'élongation du groupement carboxylate,  $\Delta\nu_{\text{COO}^-} = 180 \text{ cm}^{-1}$  dans le cas des deux produits, signifie que la molécule de tp est bien incluse dans la structure des deux produits et a un caractère pontant (voir chapitre II).



Il faut aussi noter la présence d'un pic à  $3619\text{ cm}^{-1}$  attribué à la vibration  $\nu_{\text{OH}}$  due à la présence de  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , probablement amorphe car il n'est pas détecté par DRX. On verra par ailleurs que les résultats des analyses chimiques et thermogravimétrique sont en accord avec la présence de cette phase.

## **5.4. Analyse par DRX**

### **5.4.1. DRX sur poudre de la phase 1**

#### **5.4.1.1. Indexation et affinement de type Pawley**

##### ***Indexation***

Un diagramme de poudre de la phase 1 a été enregistré à très haute résolution à l'ESRF sur la ligne ID31 (mesure en capillaire,  $\lambda = 0,63248\text{ \AA}$ ,  $T_{\text{amb}}$ ) dans le domaine angulaire  $2-90^\circ$  ( $2\theta$ ) avec des pas de mesure de  $0,003^\circ(2\theta)$ .

L'utilisation du programme DICVOL (MS Studio [ACC03]) a permis l'indexation des pics de Bragg dans une maille monoclinique  $P2_1/n$  de volume  $439\text{ \AA}^3$ , proche de celui rencontré pour les composés équivalents  $M_2(\text{OH})_2(\text{tp})$  ( $M = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$ ), également monocliniques. Les paramètres de maille sont :  $a = 21,587\text{ \AA}$ ,  $b = 5,846\text{ \AA}$ ,  $c = 3,487\text{ \AA}$  et  $\beta = 85,5^\circ$ .

##### ***Affinement de type Pawley :***

Un affinement de type Pawley (avec contrainte de maille) a été réalisé en utilisant la maille précédente. Il a conduit à des facteurs de confiance très médiocres :  $R_p = 46,3$  et  $R_{\text{wp}} = 70,9$ . L'origine de l'écart important entre les diagrammes calculé et observé provient de l'existence de distorsions qui affectent la forme des profils de raie. La Figure 53 montre pour une région angulaire choisie entre  $21,3^\circ$  et  $22,5^\circ$  ( $2\theta$ ), le résultat de l'affinement effectué sans distorsion (Figure 53 a) et avec distorsion (Figure 53 b) en utilisant un modèle de contrainte fourni par le logiciel Fullprof\_suite [ROD01]. Les détails des paramètres utilisés dans le logiciel sont reportés dans les Tableaux 34 avec les explications. L'affinement des contraintes a permis de faire converger les valeurs de  $R_p$  et  $R_{\text{wp}}$  à des valeurs raisonnables de  $8,9\%$  et  $18,1\%$ . Compte tenu de ce résultat, les intensités intégrées ont pu être extraites avec une bonne précision, les déviations standards sur les intensités intégrées étant de l'ordre du pourcent.

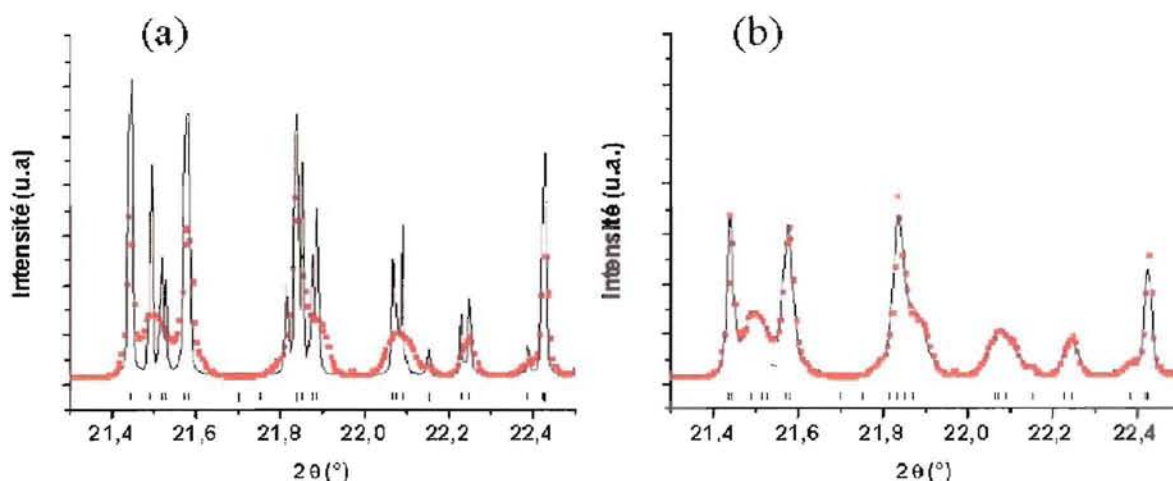


Figure 53 : Affinement de Pawley pour la phase 1 (a) sans et (b) avec distorsion de maille (données ESRF,  $\lambda = 0,63248 \text{ \AA}$ )

Tableaux 34 : Paramètres de profils utilisés pour l'affinement de type Pawley avec distorsion de la maille monoclinique  $P2_1/c$

U	V	W	X	Y	Z
0,00041	-0,00016	0,00003	0,01251	0,00152	0,00

Paramètres de la fonction de Thomson-Cox-Hastings (fonction pseudo-Voigt modifiée pour la divergence axiale, à partir de la mesure du standard silicium).

S_400	S_040	S_004	S_220	S_202	S_002	S_121	S_301	S_103
2,80(9)	0,023(1)	0,00019(1)	0,12(4)	0,47(1)	0,0066(5)	0,15(2)	-0,04(5)	-0,028(1)

Paramètres de contraintes généralisées

#### 5.4.1.2. Résolution par les méthodes directes

Les méthodes directes ont été utilisées pour résoudre la structure de la phase 1. Le logiciel EXPO permet également de traiter les intensités intégrées alors que son utilisation commune est de traiter le diffractogramme dans son ensemble, c'est-à-dire l'intensité  $Y_i$  à chaque pas de mesure  $2\theta_i$ . Auparavant la maille  $P2_1/n$  a été transformée dans la maille standard  $P2_1/c$  en utilisant la matrice de passage suivante :

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ - & - & - \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Les nouveaux paramètres de maille obtenus pour le groupe standard  $P2_1/c$  sont les suivants :  $a = 3,4874 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,8864 \text{ \AA}$ ,  $c = 22,1303 \text{ \AA}$  et  $\beta = 103,44^\circ$ .

L'affinement dans la maille  $P2_1/c$  décrite ci-dessus, a conduit rigoureusement aux mêmes résultats qu'avec la maille  $P2_1/n$ . 403 réflexions indépendantes ont été extraites dans le domaine angulaire  $5-35^\circ$  (la seule réflexion sous  $5^\circ$  était mal mesurée et après  $35^\circ$  quasiment aucune information n'apparaissait sur le diagramme). Le contenu hypothétique de la maille de volume  $V = 439 \text{ \AA}^3$  en atomes de Zn, C et O utilisée pour rendre compte de la densité électronique à répartir correspond à deux unités formulaires  $Zn_2(OH)_2(C_8H_4O_4)$  (en omettant les atomes d'hydrogène). Le modèle initial obtenu a convergé de manière très satisfaisante vers un facteur  $R_B$  de 7,8%. Ce modèle contient 8 sites cristallographiques, tous en position générale (4e) : un site pour l'atome de zinc, trois pour les atomes d'oxygène et quatre pour les atomes de carbone, ce qui conduit bien à la formule supposée  $Zn_2(OH)_2(C_8H_4O_4)$  avec  $Z = 2$ . Le modèle a ensuite été affiné par la méthode Rietveld.

#### 5.4.1.3. Affinement Rietveld

Les paramètres cristallographiques et de l'affinement Rietveld de la phase 1  $Zn_2(OH)_2(tp)$  sont reportés dans le Tableau 35. L'affinement de 2 paramètres de profil et de 28 paramètres dépendant de l'intensité a conduit aux facteurs de confiance  $R_B$  et  $R_F$  de 10,8 et 6,7 %. La représentation graphique de l'analyse Rietveld est montrée à la Figure 54 et les coordonnées atomiques affinées sont reportés dans le Tableau 36.

**Tableau 35 : Paramètres cristallographiques et d'affinement Rietveld de la structure de  $Zn_2(OH)_2(tp)$  (phase 1)**

Composé	$Zn_2(OH)_2(tp)$
Formule	$Zn_2C_8H_6O_6$
Masse molaire (g/mol)	328,95
Système	Monoclinique
Groupe d'espace	$P 2_1/c$
Volume ( $\text{\AA}^3$ )/Z/Densité	438,96/2/2,490
a ( $\text{\AA}$ )	3,48823(2)
b ( $\text{\AA}$ )	5,84648(2)
c ( $\text{\AA}$ )	22,1325(2)
$\beta$ ( $^\circ$ )	103,461(1)

Longueur d'onde (Å)	0,63248(2)
Gamme des 2θ (°)	5,0-35,0
R <sub>p</sub>	11,6 %
R <sub>wp</sub>	17,6 %
R <sub>Bragg</sub>	10,8 %
R <sub>f</sub>	6,7 %

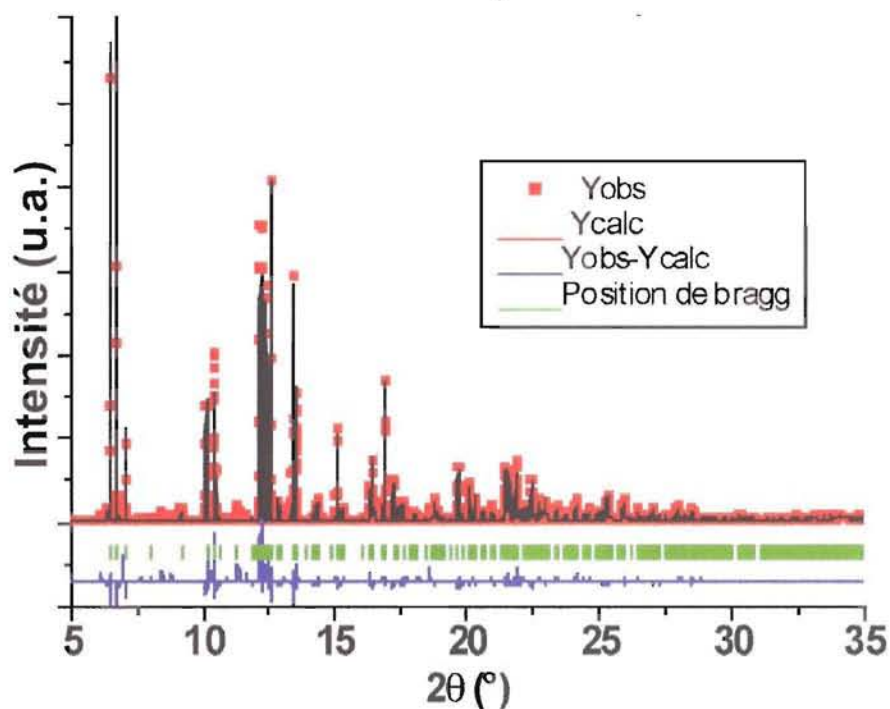


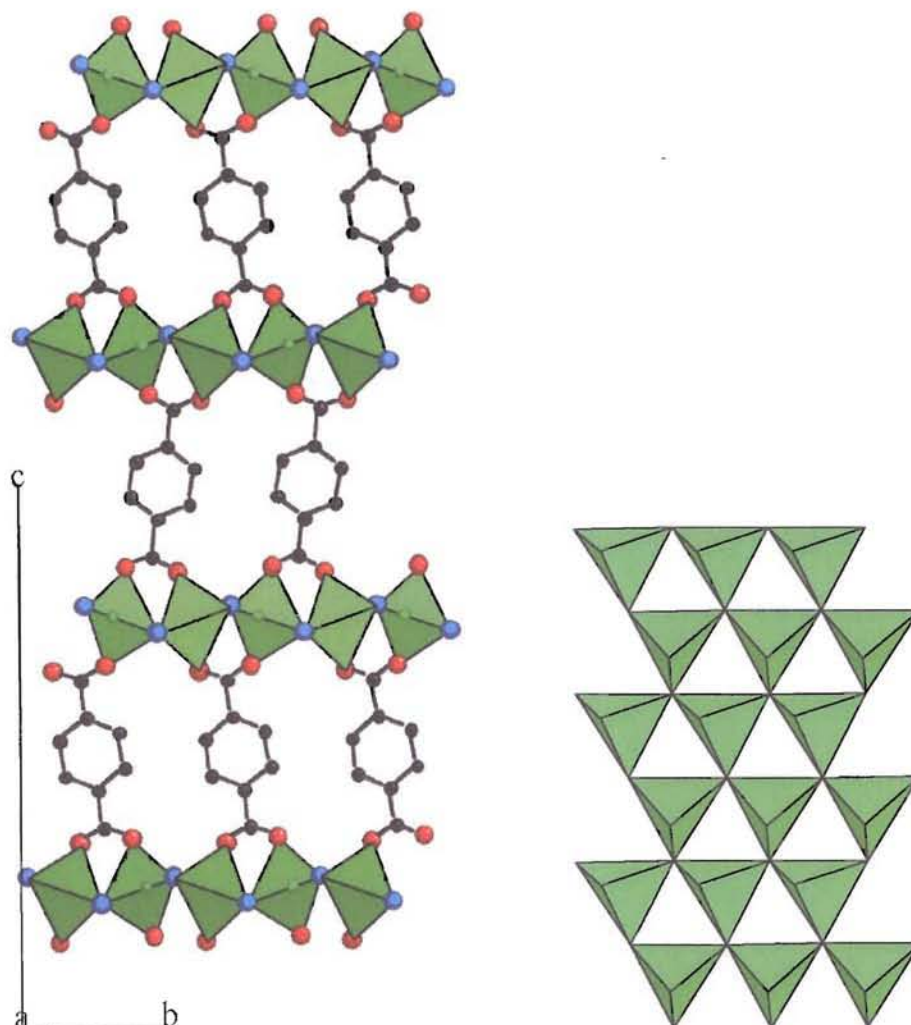
Figure 54 : Affinement Rietveld de  $Zn_2(OH)_2(tp)$  (phase 1)

Tableau 36 : Coordonnées fractionnaires atomiques de  $Zn_2(OH)_2(tp)$

Atome	x	y	Z	Occupation	B.iso
Zn	0,2979(6)	0,3600(3)	0,24524(9)	1,0	1,8(1)
O1	0,1942(28)	0,2635(14)	0,1539(4)	1,0	1,2(1)
O2	0,4862(30)	-0,0906 (15)	0,1635(4)	1,0	1,2(1)
OH	-0,2257(28)	0,5481(13)	0,2257(4)	1,0	1,4(1)
C1	-0,0627(43)	0,2212(20)	0,0258(7)	1,0	1,2(1)
C2	-0,2093(40)	0,1819(22)	-0,0407(6)	1,0	1,2(1)
C3	0,1440(50)	0,0392(23)	0,0667 (6)	1,0	1,2(1)
C4	0,2772(51)	0,0735(23)	0,1354(6)	1,0	1,2 (1)

#### 5.4.1.4. Description de la structure

Une vue générale de la structure de  $Zn_2(OH)_2(tp)$  et la représentation polyédrique d'un feuillet sont montrés sur la Figure 55.



**Figure 55 : Projection de la structure de  $Zn_2(OH)_2(tp)$  suivant [100] (gauche) et représentation polyédrique d'un feuillet (droite) suivant [001]. Oxygène des carboxylates (rouge), groupe OH (bleu), carbone (noir), ' $ZnO_5$ ' (vert)**

La Figure 55 montre une vue générale de la structure de  $Zn_2(OH)_2(tp)$ . En raison du caractère pontant et bidentate des molécules de téréphthalate, identique dans cette structure et celles des composés  $M_2(OH)_2(tp)$  ( $M = Cu, Co, Fe, Mn$ ) vus précédemment, toutes ces structures se ressemblent. C'est donc également une structure en feuillets, mais où le caractère 3D apparaît grâce au greffage des molécules structurantes de tp sur les feuillets d'hydroxyde de Zn(II). La formulation  $Zn_2(\mu_3-OH)_2(tp)$  convient bien à la description de la structure où



chaque hydroxyde relie trois polyèdres "ZnO<sub>5</sub>" de coordination bipyramidale à base triangulaire et où les groupements carboxylates relient deux polyèdres adjacents. La base triangulaire des polyèdres est formée par trois groupes OH et les deux sommets de la bipyramide sont occupés par les atomes d'oxygène de deux anions tp situés de part et d'autre du feuillet selon la description des feuillets donnés au chapitre II, Zn<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>tp est une structure 2D.

Notons que seulement 6 sites cristallographiques sont nécessaires pour décrire la molécule de tp (atomes H exclus). Ceci est dû au fait que le centre de gravité de cet anion est situé sur un centre de symétrie qui augmente la multiplicité des positions cristallographiques dans la structure.

Pour "ZnO<sub>5</sub>", les distances Zn-O vont de 2,005(8) Å à 2,119(9) Å (voir Tableau 37) ce qui correspond à ce qui est attendu d'après les rayons ioniques donnés par Shannon [SHA76] ( $r(\text{Zn}^{2+(\text{V})}) = 0,69$  et  $r(\text{O}^{2-}) = 1,40$  Å). Il faut toutefois noter que la coordination cinq pour le zinc est moins fréquente que les coordinations tétraédrique et octaédrique, mais a déjà été observé dans le cas de matériaux de types polymères [MIN01].

Les distances C-C et C-O, ainsi que les angles C-C-C et C-O-C, déterminés lors de l'affinement dans un modèle sans contrainte, sont très proches de celles de la géométrie réelle de l'anion de tp (voir le Tableau 37).

**Tableau 37 : Sélection de distances interatomiques (Å) et d'angles (°) dans le composé Zn<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(tp)**

Atome	Atome	Distance (Å)	Atome	Atome	Atome	Angle (°)	
Zn	OH	1 x 2,089(9)	C2	C1	C3	120(2)	
		1 x 1,969(8)	C1	C3	C2	120(2)	
		1 x 2,119(9)	C1	C3	C4	121(2)	
	O1	1 x 2,048(9)	C2	C3	C4	119(2)	
		O2	1 x 2,005(8)	O1	C4	O2	131(2)
				O1	C4	C3	114(2)
		O2	C4	C3	114(2)		
C1	C2	1,459(20)					
	C3	1,472(19)					
C2	C3	1,455(19)					
	C4	1,497(20)					
C4	O2	1,276(17)					



## 5.4.2. DRX de la phase 2

### 5.4.2.1. Résolution sur monocristal de la structure

Un cristal en forme d'aiguille d'environ 0,04 x 0,04 x 0,15 mm<sup>3</sup> de dimension (voir Figure 51, phase 2), a été choisi et monté sur une tête goniométrique, afin d'effectuer une collecte d'informations, à l'aide du diffractomètre Nonius Kappa CCD. Elle est réalisée à température ambiante et permet de recueillir 689 images mesurées en  $\varphi$  et en  $\omega$  scans avec un temps d'exposition de 40 secondes par image. Le relevé des données et l'analyse de maille ont été effectués respectivement par les logiciels COLLECT et HKL2000 et la réduction des données par DENZO. Les données expérimentales sont données dans le Tableau 38. Les positions atomiques des atomes non hydrogénéoïdes sont données dans le Tableau 39. Alors que les atomes d'hydrogène des molécules de tp ont pu être placés de manière géométrique dans la maille, l'emplacement des protons des groupements hydroxydes, trop mobiles à la température ambiante à laquelle la collecte a été effectuée, n'ont pas pu être déterminés par les différences de Fourier.

**Tableau 38 : Données cristallographiques et paramètres d'affinement de ZnOHtp**

Formule empirique	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>8</sub> Zn <sub>3</sub>
Formule structurale	Zn <sub>3</sub> (OH) <sub>4</sub> <sup>2+</sup> (C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup>
Masse molaire	428,25 g/mol
Température	293(2) K
Longueur d'onde	0,71073 Å
Système cristallographique	Monoclinique
Groupe d'espace	C2/c
Paramètres de maille	a = 28,1000(5) Å b = 6,31010(10) Å c = 14,8359(3) Å β = 121,5640(10)°
Volume	2241,43(7) Å <sup>3</sup>
Z	8
Densité calculée	2,538 mg.m <sup>-3</sup>
Coefficient d'absorption	6,402 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1680
Taille du cristal	0,04x0,04x0,15 mm <sup>3</sup>

<b>Gamme des théta lors de la collecte</b>	1,70° to 27,87°
<b>Indices limites</b>	0≤h≤36, 0≤k≤8, -19≤l≤16
<b>Réflexions collectées/uniques</b>	19841/2669 [R(int)=0,06]
<b>Complétion à theta = 27,87</b>	99,9%
<b>Méthode d'affinement</b>	moindres carrés sur F <sup>2</sup>
<b>Données/contraintes/paramètres</b>	2669/0/188
<b>Reliabilité du fit sur F<sup>2</sup></b>	1,236
<b>Indices R finaux [I&gt;2sigma(I)]</b>	R1=0,0301, wR2=0,0981
<b>Indices R (sur toutes les données)</b>	R1=0,0339, wR2=0,1007
<b>Différence maximale entre trou et pic</b>	1,355 and -1,503 e.Å <sup>-3</sup>

Déviations standards calculées entre parenthèses.

**Tableau 39 : Coordonnées fractionnaires des atomes de la maille de Zn<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub>tp**

Atomes	x	y	z	U(eq)
Zn1	0,8024(1)	0,1500(1)	0,5079(1)	0,013(1)
Zn2	0,6848(1)	0,1396(1)	-0,0014(1)	0,013(1)
Zn3	0,7517(1)	-0,0776(1)	0,2524(1)	0,012(1)
O1	0,8338(1)	-0,1454(4)	0,2973(2)	0,021(1)
O2	0,6731(1)	0,0027(4)	0,2270(2)	0,016(1)
O3	0,6090(1)	0,0682(4)	-0,0392(2)	0,025(1)
O4	0,8880(1)	0,2209(5)	0,5672(2)	0,027(1)
OH5	0,7439(1)	0,1698(4)	0,1462(2)	0,013(1)
OH6	0,7880(1)	0,1784(4)	0,3621(2)	0,013(1)
OH7	0,8267(1)	-0,1123(4)	0,5896(2)	0,016(1)
OH8	0,7157(1)	0,0785(4)	0,4466(2)	0,013(1)
C1	0,9144(2)	-0,3390(5)	0,3343(3)	0,016(1)
C2	0,9379(2)	-0,5343(6)	0,3380(4)	0,025(1)
H2	0,914(3)	-0,668(9)	0,333(5)	0,052(18)
C3	0,4936(2)	0,0505(6)	-0,1302(4)	0,026(1)
H3	0,510(2)	0,180(9)	-0,114(4)	0,041(16)
C4	0,5266(2)	-0,1305(6)	-0,1038(3)	0,017(1)
C5	0,5030(2)	-0,3258(6)	-0,1080(4)	0,028(1)
H5	0,527(2)	-0,451(8)	-0,080(4)	0,034(13)
C6	0,9477(2)	-0,1579(6)	0,3627(4)	0,026(1)
H6	0,934(3)	-0,031(11)	0,373(5)	0,070(20)
C7	0,8541(1)	-0,3251(5)	0,3007(3)	0,013(1)
C8	0,5873(2)	-0,1144(6)	-0,0677(3)	0,018(1)

Les distances interatomiques présentées dans le Tableau 40 seront discutées lors de la description de la structure dans la sous-partie suivante.

**Tableau 40 : Sélection de distances et d'angles de la structure de l'hydroxy-tp de zinc**

Atome-atome	d(Å)	Atome-atome-atome	Angle(°)
Zn1-OH7	1,952(2)	C2-C1-C6	119,0(3)
Zn1-OH6	1,989(2)	C2-C1-C7	119,9(3)
Zn1-OH8	2,002(2)	C6-C1-C7	121,1(3)
Zn1-O4	2,132(3)	C3-C2-C1	120,7(4)
Zn1-OH8	2,155(2)	C3-C2-H2	122(3)
Zn2-OH5	1,946(2)	C1-C2-H2	116(3)
Zn2-O3	1,950(3)	C2-C3-C4	120,3(4)
Zn2-OH7	1,956(2)	C2-C3-H3	118(4)
Zn2-OH8	1,986(2)	C4-C3-H3	120(4)
Zn3-O1	2,082(3)	C5-C4-C3	119,0(3)
Zn3-O2	2,098(2)	C5-C4-C8	120,2(3)
Zn3-OH6	2,126(2)	C3-C4-C8	120,7(3)
Zn3-OH6	2,136(2)	C6-C5-C4	120,8(4)
Zn3-OH5	2,146(2)	C6-C5-H5	119(3)
Zn3-OH5	2,151(2)	C4-C5-H5	120(3)
O1-C7	1,259(4)	C5-C6-C1	120,1(4)
O2-C7	1,268(4)	C5-C6-H6	121(4)
O3-C8	1,269(5)	C1-C6-H6	118(4)
O4-C8	1,248(5)	O1-C7-O2	125,0(3)
C1-C2	1,386(5)	O1-C7-C1	118,5(3)
C1-C6	1,395(5)	O2-C7-C1	116,4(3)
C1-C7	1,496(5)	O4-C8-O3	125,7(3)
C2-C3	1,382(5)	O4-C8-C4	118,1(3)
C2-H2	1,05(6)	O3-C8-C4	116,1(3)
C3-C2	1,382(5)		
C3-C4	1,392(5)		
C3-H3	0,90(6)		
C4-C5	1,385(5)		
C4-C8	1,499(5)		
C5-C6	1,382(6)		
C5-H5	0,97(5)		
C6-C5	1,382(6)		
C6-H6	0,94(7)		
C7-O2	1,268(4)		
C8-O4	1,248(5)		

La phase 2 a donc la composition  $Zn_3(OH)_4(tp)$  déterminée par DRX. Cette composition sera discutée sur la base des résultats obtenus par l'analyse chimique et thermique.

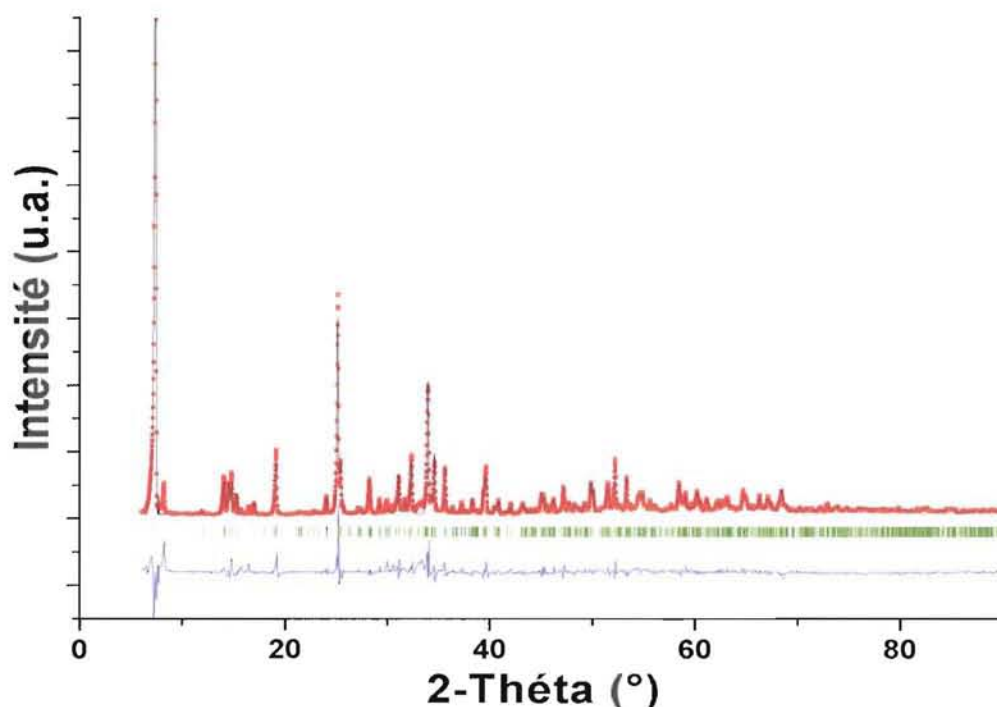
**Remarque :**

Les données ont été, dans un premier temps, indexées dans une pseudo-symétrie de type orthorhombique I 211 calculée par COLLECT avec  $a = 6,3253 \text{ \AA}$ ,  $b = 14,7929 \text{ \AA}$ ,  $c =$

23,9237 Å et  $\alpha = 89,907^\circ$ . Cependant, si l'affinement réalisé grâce à cette maille donne plus ou moins le même résultat que celui donné ci-dessus, il en résulte une grande déviation standard au niveau des distances interatomiques.

#### 5.4.2.2. DRX sur poudre de la phase 2

A partir des données déterminées ci-dessus sur monocristal, un affinement du diffractogramme enregistré au LURE sur la poudre de la phase 2 a été effectuée à l'aide du logiciel Fullprof. Le résultat de cet affinement par les méthodes Rietveld est montré à la Figure 56.



**Figure 56 : Affinement du diffractogramme de la phase 2  
enregistré au LURE ( $\lambda = 0,96106$  Å)**

L'affinement effectué à partir des paramètres déterminés par la DRX sur monocristal sur le diffractogramme enregistré sur la poudre conduit à un  $R_{\text{Bragg}}$  de 11 % et  $R_f = 8,6$  %. Ceci permet de confirmer que le cristal choisi pour la collecte est bien représentatif de la totalité de l'échantillon.

### 5.4.2.3. Description de la structure

$Zn_3(OH)_4(C_8H_4O_4)$  cristallise dans le système monoclinique et dans le groupe d'espace  $C2/c$ , avec  $a = 28,1000(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 6,3101(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 14,8359(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 121,546(1)^\circ$  et  $V = 2241,43 \text{ \AA}^3$  (Figure 57).

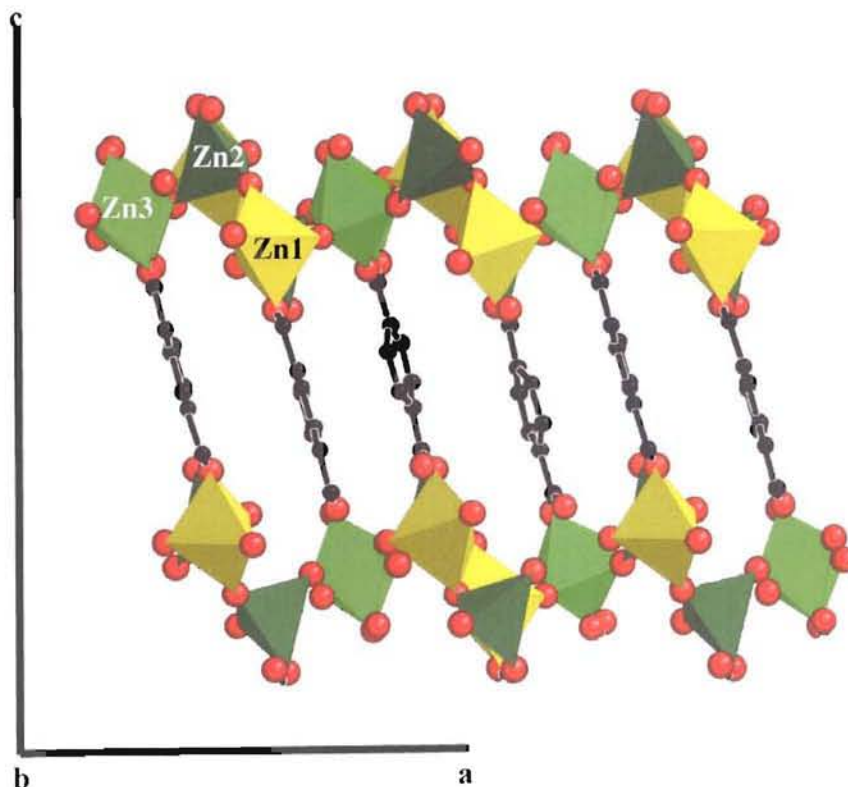


Figure 57 : Structure de ZnOHtp

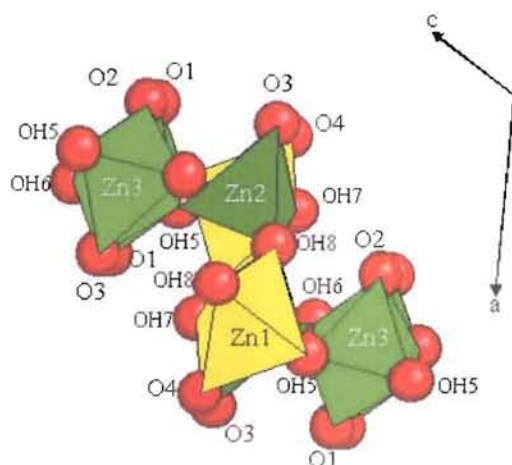
Cette structure peut être décrite par un empilement parallèle de feuillets, ici constitués d'hydroxyde de zinc. Ces feuillets sont séparés par les molécules de téréphthalate qui sont greffées de part et d'autre de l'espace interfeuille de façon plus ou moins orthogonale. La particularité de cette structure hybride tient à l'organisation des atomes de zinc dans les feuillets. Ces derniers sont situés sur trois sites cristallographiquement indépendants qui possèdent trois types de coordination différents. Si les octaèdres et les tétraèdres sont des polyèdres relativement courants, la coordination en bipyramide à base triangulaire est moins classique.

En effet, Zn1 est situé au centre d'une bipyramide à base triangulaire. Cette base est formée par trois groupements  $\mu_3\text{-OH}$  ( $\mu_3\text{-OH6}$  :  $1,989 \text{ \AA}$  et  $2 \times \mu_3\text{-OH8}$  :  $2,002 \text{ \AA}$ ) et les sommets par un groupe  $\mu_2\text{-OH7}$  ( $1,951 \text{ \AA}$ ) et par un oxygène O4 d'un carboxylate ( $2,132 \text{ \AA}$ ). Cette bipyramide est relativement déformée dans le plan axial.

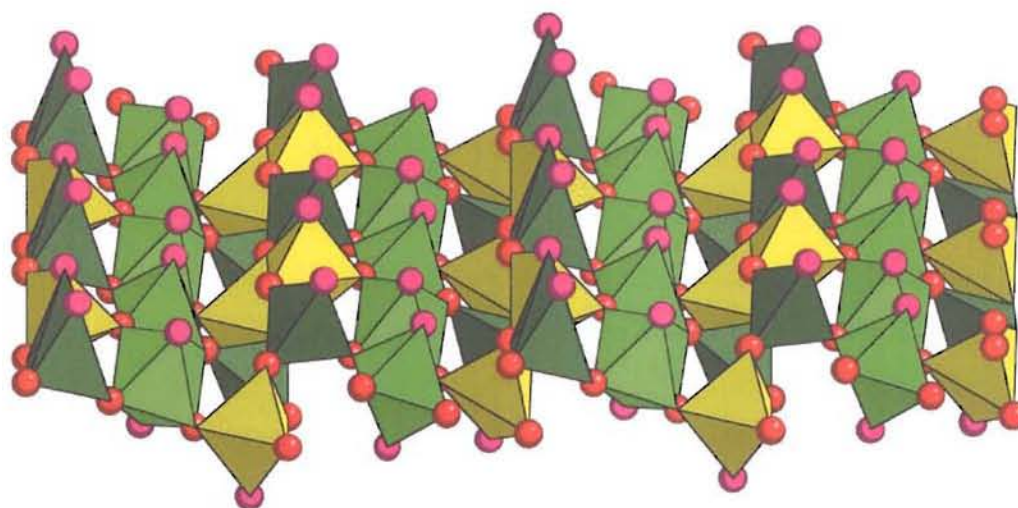


L'atome de Zn2 se trouve au milieu d'un tétraèdre déformé avec des distances métal-oxygène de l'ordre de 1,946Å à 1,986Å. Les atomes d'oxygène formant ce polyèdre proviennent de deux  $\mu_3$ -OH, un  $\mu_2$ -OH et d'un oxygène O3 appartenant à un groupement  $\text{COO}^-$ .

Les atomes Zn3 sont placés au centre d'un octaèdre formé par deux atomes d'oxygène provenant d'anions carboxylates (O1 et O2) et par quatre  $\mu_3$ -OH situés dans le plan équatorial de l'octaèdre (2 x OH6 et 2 x OH5). Les distances Zn-O sont de l'ordre de 2,082Å à 2,151Å.



**Figure 58 : Détail de l'enchaînement des polyèdres de coordination**



**Figure 59 : Organisation d'un feuillet de ZnOHtp**

L'arrangement de ces polyèdres de coordination (Figure 58), pour former les feuillets en forme d'escalier montré à la Figure 59, est relativement complexe. Les octaèdres Zn3 se connectent par les arêtes pour former une chaîne qui court le long de l'axe **b**. Cette chaîne est encadrée par deux autres qui sont le résultat de l'enchaînement par les sommets, des bipyramides Zn1 et des tétraèdres Zn2 de façon alternée. Ce bloc de trois chaînes représente la marche de l'escalier. Chacune de ces marches est liée à la suivante par des connexions

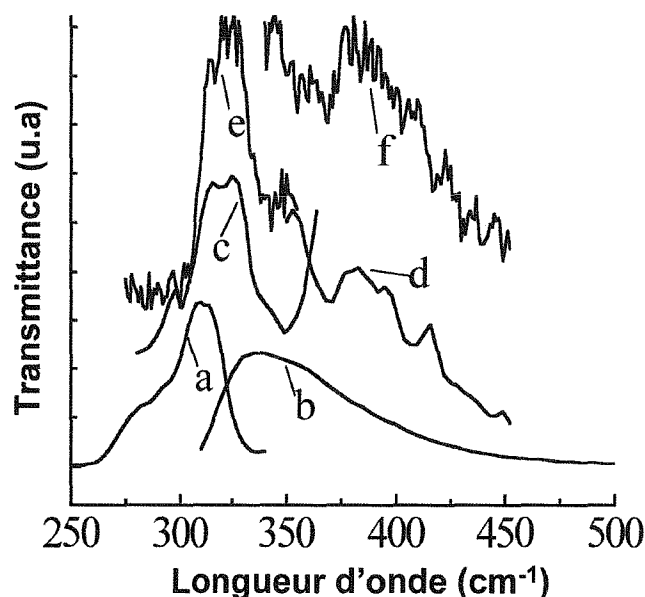


"sommet d'une bipyramide - sommet d'un tétraèdre" de manière à former un escalier, c'est-à-dire que les blocs de trois chaînes sont décalées les uns par rapport aux autres.

Entre deux feuillets, les molécules de dicarboxylates se situent de façon parallèle entre elles, de façon à ce que chacun de ses groupements soit greffé sur deux feuillets adjacents. Ces anions participent à la coordination des atomes de zinc et ainsi sont totalement greffés entre ces feuillets, ils apportent ainsi une cohésion tridimensionnelle à la structure 2D des motifs polyédriques.

## 5.5. Propriétés optiques

Le spectre UV du composé  $Zn_3(OH)_4(tp)$  en suspension dans un mélange eau:éthanol (3:1 en volume, l'éthanol facilitant la dispersion) révèle une bande d'absorption vers 300 nm, qui est associée à la présence du ligand téréphthalate. Des mesures de photoluminescence sont donc envisagées sur le produit avec l'appareil PTI Quantum master Fluorescence system (§ 1.2.7.). Ces mesures sont effectuées sur un échantillon d'acide téréphthalique en solution (Figure 60 a et b), un échantillon de  $ZnOHtp$  en suspension (Figure 60 c et d), et déposé sur une lamelle de silice (Figure 60 e et f).



**Figure 60 : Photoluminescence de l'acide téréphthalique en solution : a) spectre en réflexion ( $\lambda_{em} = 350$  nm), et b) en émission ( $\lambda_{ex} = 315$  nm) ; photoluminescence de  $ZnOHtp$  en suspension dans un mélange eau:éthanol : c) spectre en réflexion ( $\lambda_{em} = 380$  nm), et d) en émission ( $\lambda_{ex} = 325$  nm) ; et par réflexion de la poudre sur silice : e) spectre en réflexion ( $\lambda_{em} = 350$  nm), et f) en émission ( $\lambda_{ex} = 321$  nm)**

Les deux types d'échantillons présentent des spectres en émission et en réflexion très semblables. Les spectres en émission en dessous de  $\lambda_{ex} = 325$  nm ne montrent qu'un très faible et large pic vers 380 nm concordant avec le spectre en excitation à  $\lambda_{em} = 380$  nm. Par comparaison avec l'enregistrement effectué sur l'acide tp en solution, on peut noter un décalage des deux excitations. Cependant, la luminescence du ligand ainsi mesuré est très faible dans le cas du composé au zinc, ce qui suggère son extinction par la partie inorganique de la structure.

## 5.6. Analyses thermogravimétriques et chimiques élémentaires

### 5.6.1. Analyse TG

Les thermogrammes, obtenus lors du chauffage à 1°C/min de 20 à 1000°C sous air, des phases 1 et 2 de l'hydroxy-téraphthalate de zinc sont donnés à la Figure 61.

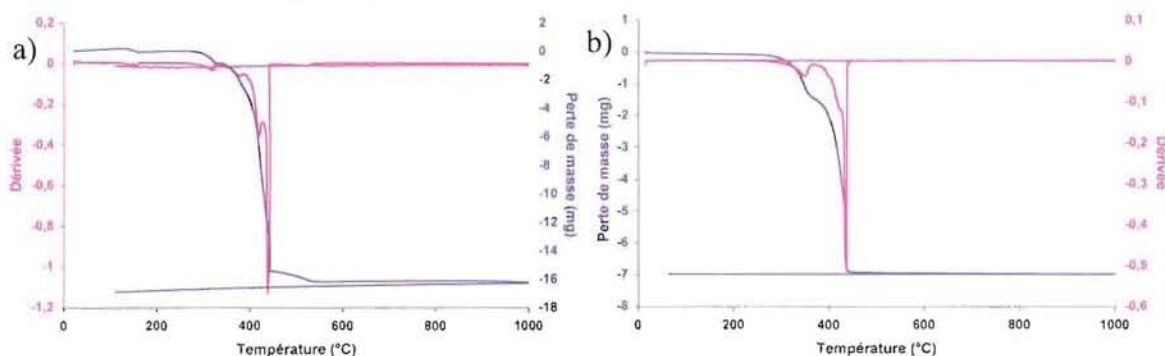


Figure 61 : Thermogrammes des phase 1 (a) et phase 2 (b)

(en bleu : perte de masse, en rouge : la dérivée)

Aucune de ces deux phases ne contient de l'eau. En effet, il n'est enregistré sur aucune de ces deux courbes de perte de masse vers 100-170°C. La dégradation des produits s'effectue en deux grandes étapes dans les deux cas. Notons que le résidu obtenu à la suite de ce chauffage de ces deux phases est ZnO, identifié par diffraction des rayons X et la fiche technique PDF 75-0576. Les premiers pics enregistrés vers 324°C (phase 1) et 352°C (phase 2) correspondent à la condensation des groupements hydroxyyles. Les deuxièmes pics, respectivement 440°C et 437°C pour la phase 1 et la phase 2, représentent la perte de masse due à la combustion de la partie organique du produit.

A partir de ces enregistrements, de la formule de base  $Zn(OH)_x(C_8H_4O_4)_y$ , puisqu'il n'y a aucune eau de constitution, et de la loi de l'électroneutralité :  $x + 2y = 2$ , les formules des composés formant les phases 1 et 2 vont être déterminées par le calcul et rapprochées des

compositions chimiques déterminées lors de l'affinement des données DRX. Les résultats calculés sont donnés dans le Tableau 41.

**Tableau 41 : Mesures ATG, pertes de masse observées et calculées dans les phases 1 et 2**

	Composition	$(\frac{\Delta m}{m})_{\text{obs}}^{\text{tot}} \%$	$(\frac{\Delta m}{m})_{\text{calc}}^{\text{tot}} \%$
Phase 1	$\text{Zn}_2(\text{OH})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)$	53,5	50,5
Phase 2	$\text{Zn}_3(\text{OH})_4(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)$	37,6	42,3
	$\text{Zn}_3(\text{OH})_4(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4) + \text{Zn}(\text{OH})_2$		38,3

### 5.6.2. Analyse chimique élémentaire

L'analyse chimique (CNRS, Vernaison) a été effectuée sur un échantillon de la phase 1 et de la phase 2. Le Tableau 42 relève les valeurs mesurées et calculées pour les formules chimiques les plus probables pour les deux phases.

**Tableau 42 : Analyses chimiques élémentaires des phases 1 et 2, valeurs observées et calculées**

	Formule		C	H	Zn	O
Phase 1		obs (wt %)	31,32	2,16	35,23	31,29
		obs (at %)	35,95	29,75	7,43	26,86
	$\text{Zn}_2(\text{OH})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)$	calc (at %)	36,36	27,27	9,09	27,27
Phase 2		obs (wt %)	19,34	1,69	50,23	28,74
		obs (at %)	27,44	28,80	13,09	30,67
	$\text{Zn}_3(\text{OH})_4(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4) + \text{Zn}(\text{OH})_2$	calc (at %)	25,0	31,25	12,5	31,25
	$\text{Zn}_3(\text{OH})_4(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)$	calc (at %)	29,63	29,63	11,11	29,63

**Remarque :** Une analyse microsonde a été effectuée sur les cristaux de la phase 2, mais les cristaux sont fragiles sous le faisceau, ce qui entraîne de grandes variations entre les mesures qui, de ce fait, deviennent incohérentes, et ne sont donc pas présentées ici.

### 5.6.3. Discussion des résultats

La formule de la phase 1 est  $Zn_2(OH)_2(C_8H_4O_4)$ , déterminée par l'affinement du diagramme de poudre du composé. Cette formule correspond à une perte de masse, lors de la transformation en ZnO du produit de 50,5 %, elle s'écarte peu de la valeur observée de 53,5 %. De même, les mesures effectuées lors de l'analyse élémentaire restent proches de celles calculées pour  $Zn_2(OH)_2(C_8H_4O_4)$ . Ces écarts peuvent être dus à une phase parasite non détectée par les rayons X. Comme le résidu final n'est composé que de ZnO, la meilleure hypothèse serait de penser que cette impureté serait  $Zn(OH)_2$ , qui a une tendance marquée à précipiter sous forme amorphe. Il est donc indétectable par mesure aux rayons X.

La mesure effectuée sur la phase 2 révèle une perte de masse de l'échantillon de 37,6 %. Or, les calculs effectués sur la formule  $Zn_3(OH)_4(tp)$  conduisent à une perte de masse de 42,3 %. Il existe donc, de même que dans le cas de la phase 1, une phase parasite. Ceci pourrait notamment expliquer la présence des deux pics enregistrés à  $3621\text{ cm}^{-1}$  et  $3564\text{ cm}^{-1}$  (Figure 52b), lors de la mesure IR : le premier correspondant aux groupements OH liés à ZnOHtp et le deuxième à ceux formant l'hydroxyde amorphe. Les forces des liaisons chimiques étant plus faible dans ZnOHtp que dans  $Zn(OH)_2$ , la position des pics varie d'un produit à l'autre.

Cette hypothèse est vérifiée lors de l'analyse élémentaire. En effet, les calculs effectués sur la formule  $Zn_3(OH)_4(tp)$  ne correspondent pas aux valeurs mesurées, alors que les calculs prenant en compte la présence d'une mole de  $Zn(OH)_2$  pour une mole de  $Zn_3(OH)_4(tp)$  s'approchent bien mieux des résultats de l'analyse chimique.

## 5.7. Discussion sur les relations structurales

### 5.7.1. Comparaison des structures des phases 1 et 2

La phase 2  $Zn_3(OH)_4tp$  est dérivée de la phase 1  $Zn_2(OH)_2tp$  qui est métastable et qui apparaît en premier lors de la synthèse. Cette structure subit un réarrangement au sein des feuillets d'hydroxyde avec un passage de  $3 \times "ZnO_5"$  à  $"[Zn(1)O_5][Zn(2)O_4][Zn(3)O_6]"$  pour

s'arranger dans la structure de la phase 2. Les coordinations 4 et 6 sont plus stables pour les atomes de zinc que la bipyramide à base triangulaire moins courante.

Les sites des atomes Zn(3) ne sont pas beaucoup modifiés pour passer de la coordination 5 à 6. Un groupement OH est "rapproché" au niveau de la base et ses sommets sont toujours constitués par des atomes d'oxygène appartenant à COO<sup>-</sup>. En revanche, les bipyramides de Zn<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>tp ne sont pas exactement conservées puisque celles de Zn<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub>tp n'ont qu'un seul sommet occupé par un groupement carboxylate. Ces modifications dans l'organisation des polyèdres de coordination ont aussi entraîné le fait que les feuillets d'hydroxydes ne sont plus plans dans la phase 2 mais en forme d'escalier.

Toutefois, les molécules de tp sont toujours situées dans l'espace interfeuillelet pontant deux plans d'hydroxydes adjacents tout en participant à la coordination des atomes de Zn.

### 5.7.2. Comparaison de la phase 1 avec les composés de type

#### M(II)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>tp

La structure de la phase 1 est apparentée à celle de la famille M(II)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>tp. Toutefois, dans ces dernières, les deux sites cristallographiques pour les atomes M(II) sont de géométrie octaédrique (plus ou moins déformés selon le type de cation), alors que celui du composé au zinc est une bipyramide à base triangulaire. La Figure 62 montre en quoi ces deux structures sont proches et que, de coordination octaédrique les structures M(II)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>tp peuvent être décrites de façon similaire à Zn<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>tp.

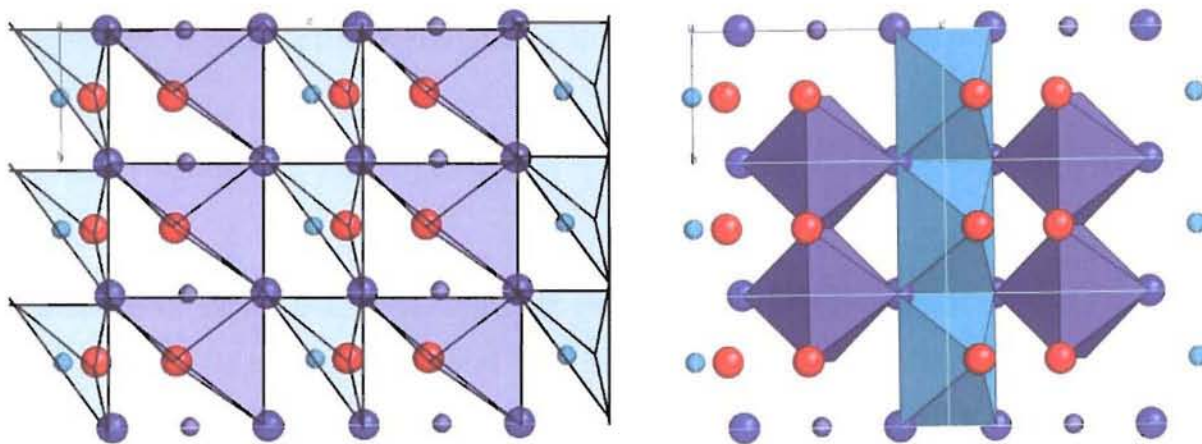


Figure 62 : Sites bipyramidaux dans M(II)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>tp

On voit que l'on peut déterminer des sites bipyramidaux à base triangulaire très déformés pour chaque atome M(II) dans le plan d'hydroxyde "M(II)O<sub>6</sub>", de façon à l'apparenter plus clairement au plan de "ZnO<sub>5</sub>".

### 5.7.3. Comparaison de la phase 2 avec les structures apparentées de la littérature

La structure de  $Zn_3(OH)_4(tp)$  est très similaire à celle de  $Zn_3(OH)_4(bpdc)$  (bpdc : biphenyl-dicarboxylate) déterminée par Kongshaug (voir chapitre II et [KON04]). Cette dernière cristallise dans le même groupe d'espace  $C2/c$  avec comme paramètres de maille :  $a = 35,220(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 6,2658(8) \text{ \AA}$ ,  $c = 14,8888(7) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 112,580(4)^\circ$  et  $V = 3033,8(6) \text{ \AA}^3$ . La maille est plus allongée dans le sens du paramètre  $a$ , car c'est la molécule de diphenyldicarboxylate (bpdc) qui constitue la partie organique greffée entre les feuillets d'hydroxyde de zinc, et elle est plus longue que celle de  $tp$  ( $\ell_{bpdc} = 10,6 \text{ \AA}$  et  $\ell_{tp} = 7,1 \text{ \AA}$ ). En effet, c'est suivant (100) que les feuillets s'empilent et, dans cette direction, que sont alignées les molécules de dicarboxylates. Les paramètres  $b$  et  $c$  sont comparables à ceux de  $ZnOHtp$  et l'organisation des feuillets d'hydroxydes est, quant à elle, identique entre les deux structures. On retrouve dans  $ZnOHbpdc$  les trois positions cristallographiquement indépendantes pour les atomes de Zn avec leurs trois types de polyèdres de coordination.

Un autre hydroxy-téréphthalate de zinc a été recensé dans la littérature :  $Zn_3(OH)_2tp_2 \cdot 2DEF$  (DEF : N,N'-diéthylformamide) (voir chapitre II et [LOI04]). Il présente lui aussi plusieurs types de coordination pour les atomes de zinc (tétraédrique et octaédrique). Cependant, ces polyèdres se lient de manière à former des chaînes infinies le long de  $c$  et non plus des plans comme dans notre cas. Ces chaînes sont reliées entre elles par l'intermédiaire des molécules de  $tp$  dans deux directions orthogonales afin de recréer un réseau 3D de tunnels occupé par les molécules du solvant DEF.

## 5.8. Conclusion

Deux nouvelles structures à base d'hydroxy-téréphthalate de zinc ont été déterminées, avec des coordinations originales des atomes de zinc au sein de feuillets d'hydroxyde, en bipyramide à base triangulaire. D'autre part, on a vu par l'exemple de  $Zn_3(OH)_4tp$  que les propriétés dans les matériaux hybrides ne sont pas toujours additives. En effet, ici les propriétés de luminescence de la molécule de  $tp$  sont masquées par la partie organique.



## Chapitre VI : Les hydroxy-dicarboxylates linéaires

Après les composés à base de téréphthalate présentés dans les chapitres précédents, celui-ci regroupe les structures établies sur la base de dicarboxylates linéaires et des hydroxydes des métaux de transition déjà employés lors des précédentes synthèses. Nous ne présenterons ici que les produits les plus aboutis. En effet, les synthèses à base de manganèse et de fer, par exemple, n'ont conduit qu'à des mélanges de phases comprenant notamment une partie des oxydes ou d'hydroxydes de ces métaux ce qui empêche une étude approfondie. Les composés décrits ici sont à base de nickel et de cobalt.

### 6.1. La structure $M(II)_5(OH)_6(C_nH_{2n-4}O_4)_2$ ( $M = Ni$ ou $Co$ et $n = 6$ ou $8$ )

Il est apparu lors de l'étude que trois des composés à base de nickel ou de cobalt et d'acide adipique ou subérique cristallisaient sous la forme  $M(II)_5(OH)_6(C_nH_{2n-4}O_4)_2$  où  $M(II) = Ni, Co$  et  $n = 6$  ou  $8$ . Les propriétés de ces produits nommés Ni-C6 ( $Ni_5(OH)_6(C_6H_8O_4)_2$ ), Ni-C8 ( $Ni_5(OH)_6(C_8H_{12}O_4)_2$ ) et Co-C8 ( $Co_5(OH)_6(C_8H_{12}O_4)_2$ ) seront discutées après que leur structure cristallographique aura été présentée.

#### 6.1.1. Synthèses

Les trois composés ont été synthétisés par la méthode hydrothermale à partir d'un mélange de sel de nitrate de nickel ou de cobalt et d'acide adipique ou subérique (2:3), dissous dans de l'eau distillée, puis ajusté à pH 8 à l'aide d'une solution de soude 4N. Le volume final du mélange est de 20 mL. La bombe dans laquelle le mélange réactionnel est introduit est placée dans une étuve chauffée à 150°C pendant 3 jours. Après refroidissement, la poudre ainsi obtenue est lavée à l'aide d'un mélange d'eau et d'éthanol (1:1), puis séchée à l'air avant d'effectuer les analyses thermogravimétriques, infrarouge et magnétiques, ainsi que les mesures de diffraction aux rayons X.

### 6.1.2. Ni-C6 et Ni-C8

Les deux poudres vert-clair ainsi synthétisées sont formées de petites plaquettes agglomérées en forme de rose des sables, comme le montre la Figure 63. Ces amas polycristallins ne permettent pas la collecte sur monocristal des données de diffraction.

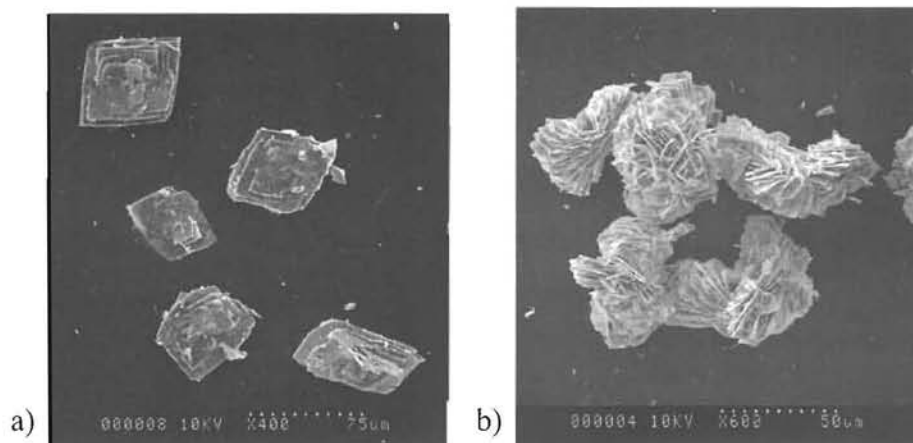


Figure 63 : Photographie MEB de a) Ni-C6 et b) Ni-C8

L'étude concerne, dans cette partie, les deux composés à base de nickel, Ni-C6 et Ni-C8, qui possèdent des longueurs de chaînes carbonées différentes. Cette différence sera discutée au regard des propriétés magnétiques des deux produits.

#### 6.1.2.1. Analyse thermogravimétrique

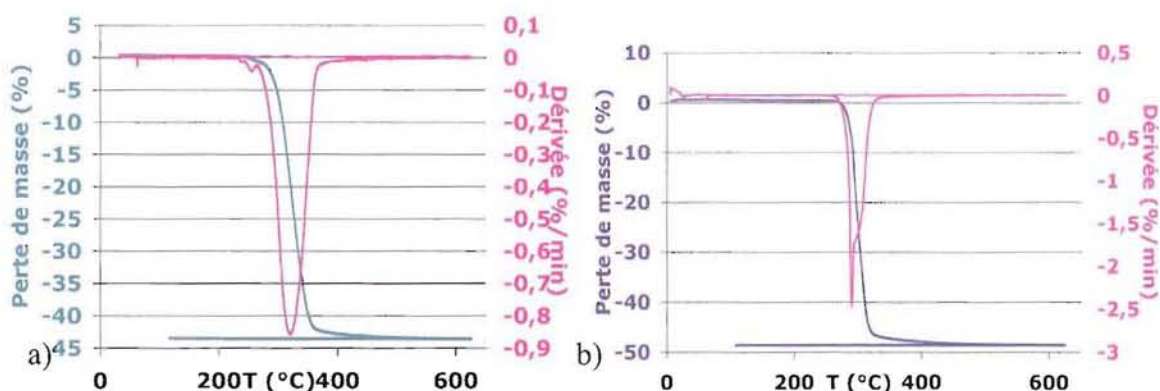


Figure 64 : Thermogrammes des composés a) Ni-C6 et b) Ni-C8

La Figure 64 montre les thermogrammes enregistrés sur les composés Ni-C6 et Ni-C8. La perte de masse s'effectue en une seule étape vers 320°C pour Ni-C6 et vers 300°C dans le cas de Ni-C8. Ces composés n'ont donc aucune eau de constitution, dont le départ serait visible sur les courbes aux alentours de 150-170°C. Les formules présentées dans le Tableau 43, qui résume les résultats, découlent de l'analyse de ces thermogrammes. D'autre part,

comme les mesures ont été effectuées avec un balayage d'air, le résidu obtenu, dans le cas des deux poudres, est de l'oxyde de nickel NiO (PDF : 44-1159).

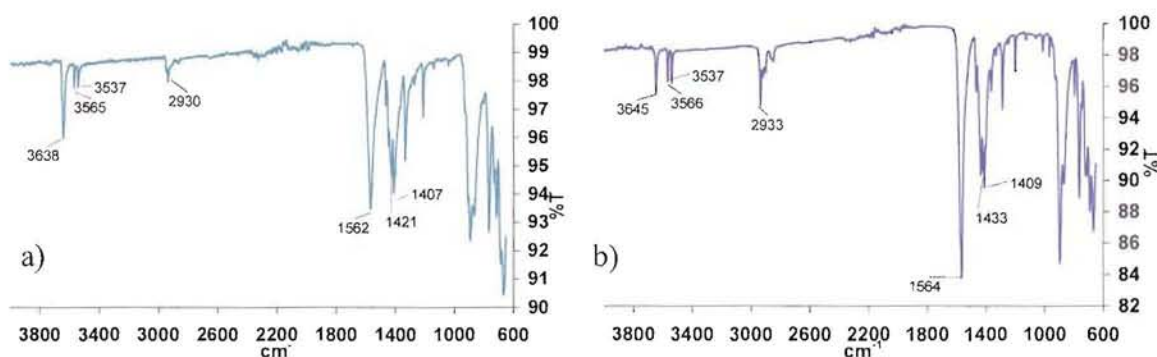
**Tableau 43 : Analyse des thermogrammes de Ni-C6 et Ni-C8**

	$(\frac{\Delta m}{m})_{\text{obs}}^{\text{tot}} \%$	Composition calculée	$(\frac{\Delta m}{m})_{\text{calc}}^{\text{tot}} \%$	Formule du produit
Ni-C6	43,5	$\text{Ni}(\text{OH})_{1,24}(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4)_{0,37}$	45,5	$\text{Ni}_5(\text{OH})_6(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4)_2$
Ni-C8	48,5	$\text{Ni}(\text{OH})_{1,19}(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4)_{0,41}$	47,5	$\text{Ni}_5(\text{OH})_6(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4)_2$

La perte de masse de 48,5 % mesurée lors du chauffage de la poudre de Ni-C8 correspond assez bien à celle calculée à partir de la formule  $\text{Ni}_5(\text{OH})_6(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4)_2$  (47,5 %). Dans le cas du composé Ni-C6, l'écart entre la valeur calculée et celle mesurée est un peu plus conséquent. Cependant, l'affinement de la structure (présenté plus loin) confirme que la formule pour ce produit est bien  $\text{Ni}_5(\text{OH})_6(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4)_2$ .

Les deux formules établies et les diagrammes de rayons X (voir plus loin) conduisent à penser que Ni-C6 et Ni-C8 ont la même structure cristallographique.

### 6.1.2.2. Analyse Infra-rouge



**Figure 65 : Spectres IR des composés a) Ni-C6 et b) Ni-C8**

Les spectres infrarouge de Ni-C6 et de Ni-C8 de la Figure 65, sont fortement comparables. Les deux bandes caractéristiques des elongations asymétriques et symétriques du groupement  $\text{COO}^-$  à  $1562 \text{ cm}^{-1}$  et  $1407 \text{ cm}^{-1}$ , et  $1564 \text{ cm}^{-1}$  et  $1409 \text{ cm}^{-1}$  respectivement pour Ni-C6 et Ni-C8 assurent de la présence de molécules de dicarboxylate pontantes insérées dans la structure des composés ( $\Delta\nu = 155 \text{ cm}^{-1}$  dans les deux cas). Les massifs de trois pics,

sur les deux spectres, vers  $2930\text{ cm}^{-1}$  correspondent à trois types d'élongations du groupement H-C-H et les vibrations enregistrées à  $1421$  et  $1433\text{ cm}^{-1}$  à leurs déformations. Les multiples raies enregistrées dans le domaine  $3600$  et  $3500\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux élongations des groupements hydroxydes. Nous verrons lors de la description de la structure qu'il existe trois environnements différents pour ces OH<sup>-</sup> ce qui explique la présence de ces trois pics pour chacun des produits.

### 6.1.2.3. Résolution structurale

Les diffractogrammes de poudre de Ni-C6 et Ni-C8 ont été enregistrés à l'ESRF. Le modèle structural de Ni-C8 a été établi à l'aide du logiciel FOX [FAV05] d'après une maille déterminée suite à l'indexation du diffractogramme en utilisant le programme d'indexation X-Cell et en considérant la formule  $\text{Ni}_5(\text{OH})_6(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4)_2$  précisée par la mesure thermogravimétrique. D'autre part, la comparaison des diffractogrammes de Ni-C6 et Ni-C8 montre qu'ils sont isotypes. Notons que la position de la première raie caractéristique de l'espace intereuillet est de  $11,43\text{ \AA}$  pour Ni-C6 et  $13,93\text{ \AA}$  pour Ni-C8. Les résultats des affinements Rietveld des deux composés sont présentés à la Figure 66.

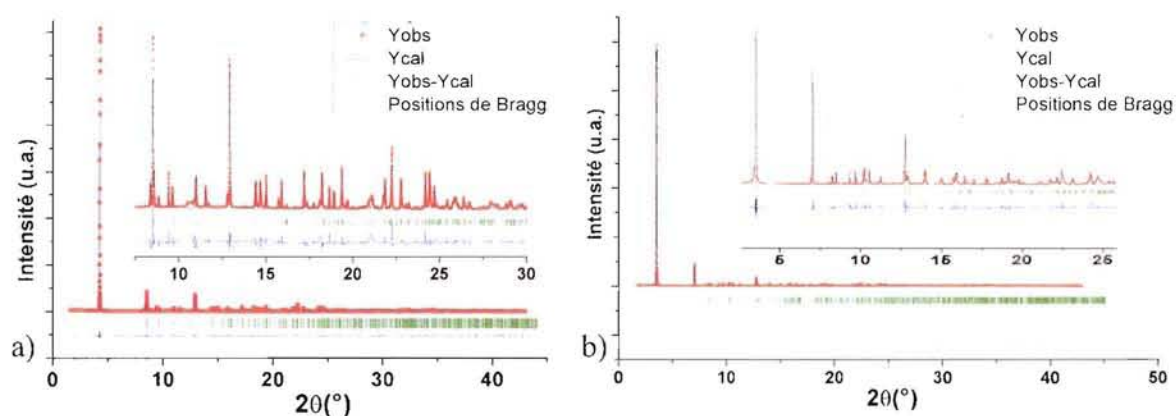


Figure 66 : Affinements Rietveld de a) Ni-C6 et b) Ni-C8 (données enregistrés à l'ESRF :  $\lambda = 0,851243\text{ \AA}$ )

Tableau 44 : Paramètres des affinements effectués sur Ni-C6 et Ni-C8

Nom	Ni-C6	Ni-C8
Formule	$\text{Ni}_5(\text{OH})_6(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4)_2$	$\text{Ni}_5(\text{OH})_6(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4)_2$
Masse molaire ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	685,09	741,20
Système	Triclinique	Triclinique
Groupe d'espace	P-1	P-1

<b>a (Å)</b>	11,6528(3)	13,9349(1)
<b>b (Å)</b>	6,8029(2)	6,7913(1)
<b>c (Å)</b>	6,3611(1)	6,3548(2)
<b><math>\alpha</math> (°)</b>	73,522(1)	73,631 (2)
<b><math>\beta</math> (°)</b>	99,687(2)	95,143(1)
<b><math>\gamma</math> (°)</b>	96,151(1)	91,832(1)
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	475,69(2)	574,69(3)
<b>Z</b>	1	1
<b>Densité (g.cm<sup>-3</sup>)</b>	2,387	2,137
<b>Longueur d'onde (Å)</b>	0,851243	0,851243
<b>Coefficient d'absorption (<math>\mu \times r</math>)</b>	3,87	3,21
<b>Gamme des 2<math>\theta</math> (°)</b>	1,599 -42,963	1,713-42,963
<b>Nombre de points observés</b>	13789	13751
<b>N<sub>ref</sub></b>	877	877
<b>R<sub>p</sub></b>	0,093	0,080
<b>R<sub>wp</sub></b>	0,146	0,117
<b><math>\chi^2</math></b>	8,36	10,2
<b>R<sub>Bragg</sub></b>	0,079	0,056
<b>R<sub>F</sub></b>	0,085	0,070
<b>Nombre de paramètres affinés</b>	15	15
<b>Nombres de paramètres dépendents de l'intensité</b>	46	52

Ces deux produits cristallisent tous les deux dans une maille triclinique P-1 dont les paramètres sont présentés dans le Tableau 44. Les positions atomiques affinées sont reportées dans le Tableau 45.

**Tableau 45 Coordonnées atomiques de Ni-C6 et Ni-C8**

<b>Ni-C6</b>	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>	<b>Occ.</b>
<b>Ni(1)</b>	0,0465(3)	0,1970(6)	0,3484(7)	1
<b>Ni(2)</b>	0,9171(3)	0,5978(6)	0,2879(6)	1
<b>Ni(3)</b>	0	0	0	0,5
<b>OH1</b>	0,1012(11)	0,2579(14)	0,0415(12)	1
<b>OH2</b>	0,9168(7)	0,4982(12)	0,6242(13)	1
<b>OH3</b>	0,0051(12)	-0,11986(11)	0,3396(10)	1
<b>O11</b>	0,1171(8)	0,6982(15)	-0,24099(19)	1
<b>O12</b>	0,1550(8)	0,8640(19)	0,0264(22)	1



O61	0,7473(8)	0,6727(24)	0,2810(24)	1
O62	0,7791(8)	0,8444(22)	0,5410(21)	1
C1	0,179(1)	0,745(3)	-0,076(3)	1
C2	0,310(1)	0,693(3)	-0,028(3)	1
C3	0,382(0)	0,784(3)	0,153(3)	1
C4	0,502(1)	0,693(3)	0,218(3)	1
C5	0,579(1)	0,822(3)	0,364(3)	1
C6	0,7106(0)	0,776(4)	0,393(3)	1

Ni-C8	x	y	z	Occ
Ni(1)	0,0425(3)	0,2041(6)	0,3461(6)	1
Ni(2)	0,0682(3)	0,3861(5)	0,6963(5)	1
Ni(3)	0	0	0	0,5
OH1	0,0790(9)	0,2460(14)	0,0299(11)	1
OH2	0,0619(6)	0,4958(12)	0,3621(13)	1
OH3	-0,0043(11)	-0,1025(13)	0,3342(10)	1
O12	0,1226(7)	0,8400(18)	0,011(2)	1
O11	0,0921(6)	0,6779(14)	-0,2542(19)	1
O82	0,8166(6)	0,863(2)	0,575(2)	1
O81	0,2080(6)	0,310(2)	0,685(2)	1
C1	0,1506(7)	0,725(3)	-0,104(3)	1
C2	0,2586(7)	0,661(3)	-0,059(3)	1
C3	0,3197(8)	0,755(3)	0,102(3)	1
C4	0,4229(7)	0,666(3)	0,148(3)	1
C5	0,4884(7)	0,795(3)	0,266(4)	1
C6	0,5945(6)	0,726(3)	0,299(4)	1
C7	0,6564(6)	0,865(3)	0,412(4)	1
C8	0,7639(7)	0,805(3)	0,429(3)	1

#### 6.1.2.4. Propriétés optiques

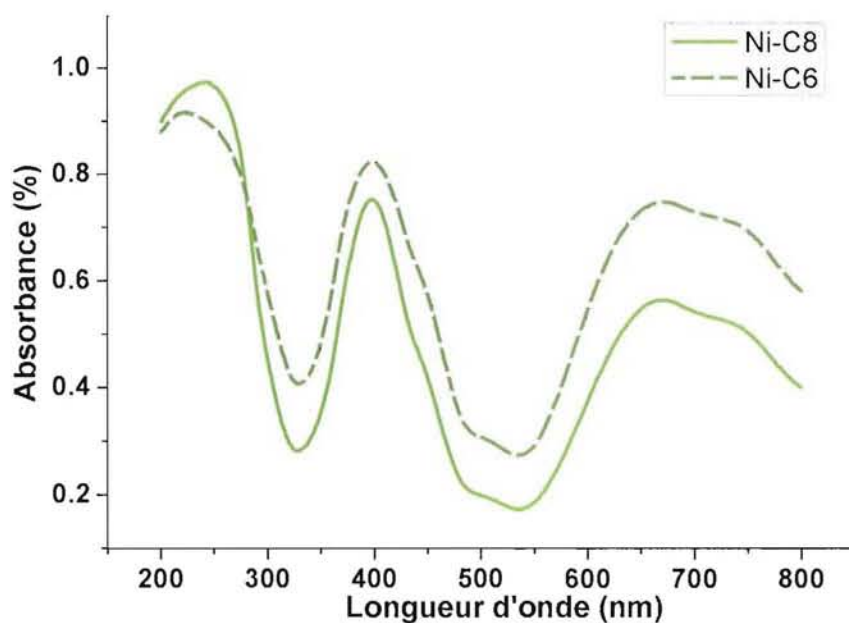


Figure 67 : Absorbance de Ni-C6 et Ni-C8 mesuré en réflectance



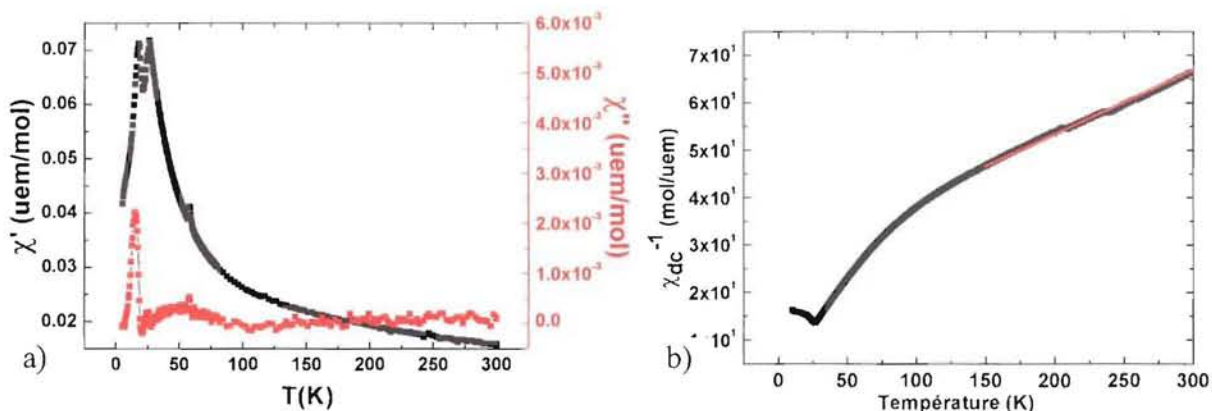
La Figure 67 montre la mesure de l'absorbance des composés Ni-C6 et Ni-C8. Les courbes sont très semblables. Elles présentent tout comme le composé NiOHtp, deux bandes à 650 nm et à 400 nm qui correspondent aux transitions de l'état fondamental  $A_{2g}(F)$  vers les états excités  ${}^3T_{1g}(F)$  et  ${}^3T_{1g}(P)$  dans le cas où  $Ni^{2+}$  est en coordination octaédrique. De même la bande à 280 nm correspond à la présence de l'anion tp au sein du composé.

### 6.1.2.5. Propriétés magnétiques

Les deux composés, de structures très semblables, présentent des propriétés magnétiques peu différentes, probablement dues à l'organisation identique des atomes de Ni au sein des feuillets.

#### 6.1.2.5.1. Cas de Ni-C6

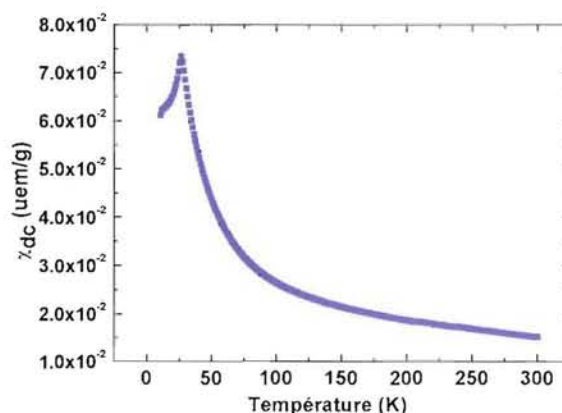
Le produit à base d'adipate est paramagnétique au-dessus de 30 K. Le fit de l'inverse de la susceptibilité montre qu'il suit une loi de type Curie-Weiss. Les valeurs de constante de Curie  $C = 7,0 \text{ K.uem.mol}^{-1}$ ,  $\theta_p = -227,8 \text{ K}$  et  $\mu_{\text{eff}} = 3,34 \mu_B/\text{atome}$ , sont issues de cette modélisation. Cette dernière valeur correspond à la valeur classique du nombre de magnéton de Bohr pour un atome de  $Ni^{2+}$  ( $\mu_{\text{eff}} = 3,2 \mu_B$ ). Il faut noter la valeur absolue très élevée de  $\theta_p$  montrant des interactions antiferromagnétiques prédominantes dans ce composé.



**Figure 68 : Susceptibilité AC (gauche) (10 000 Hz) et courbe  $1/\chi_{DC}$  (droite) (1 Tesla) en fonction de la température du composé Ni-C6**

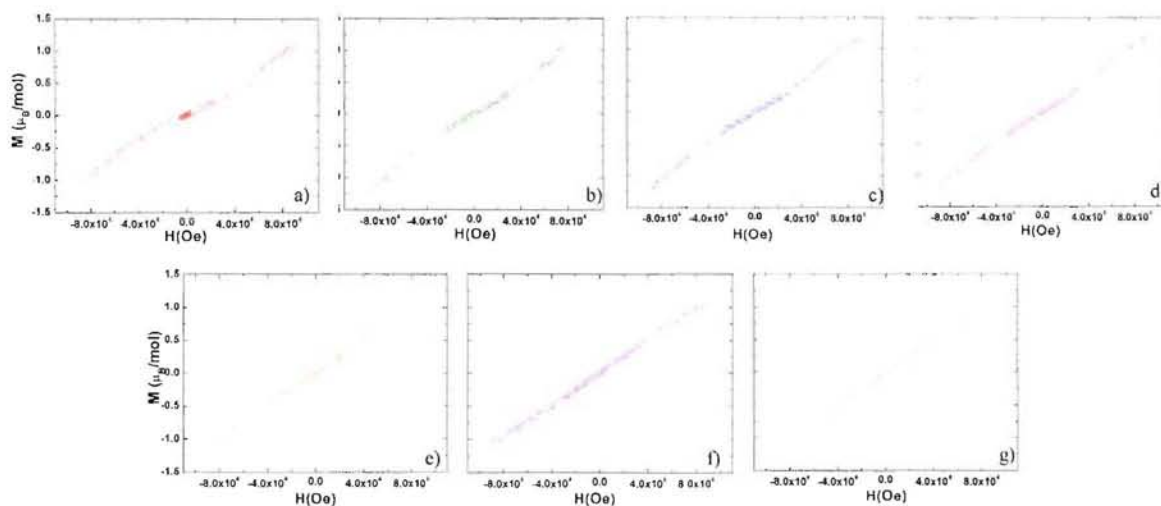
La courbe de la susceptibilité alternative présente deux températures de transition magnétiques distinctes à 27 K et 18 (Figure 68). La première température de mise en ordre magnétique, lorsque l'on diminue la température, s'effectue à 27 K. Cette transition est de type anti-ferromagnétique ; en effet, l'absence de pic à cette température dans la partie imaginaire

au niveau de la partie imaginaire de la susceptibilité ainsi que l'allure linéaire de la courbe d'aimantation (Figure 70) indique l'établissement de ce type d'interaction. La deuxième transition, à 18 K, serait plutôt de type ferromagnétique comme l'indique la présence d'un pic en  $\chi''$ . La mesure de  $\chi_{DC}$  sous un champ de 1 Tesla (Figure 69) ne présente qu'une seule transition antiferromagnétique à 27 K. La transition à 18 K n'apparaît plus. En réalité, celle-ci est due à l'impureté ferromagnétique  $Ni(OH)_2$  (PDF : 14-117,  $T_C = 15 - 19$  K [DES 71]), présente au sein de l'échantillon en très faible quantité, et dont le comportement est masqué par celui de Ni-C6 plus important sous le champ de 1 Tesla.



**Figure 69 : Mesure de  $\chi_{DC}$  à 1 Tesla de Ni-C6**

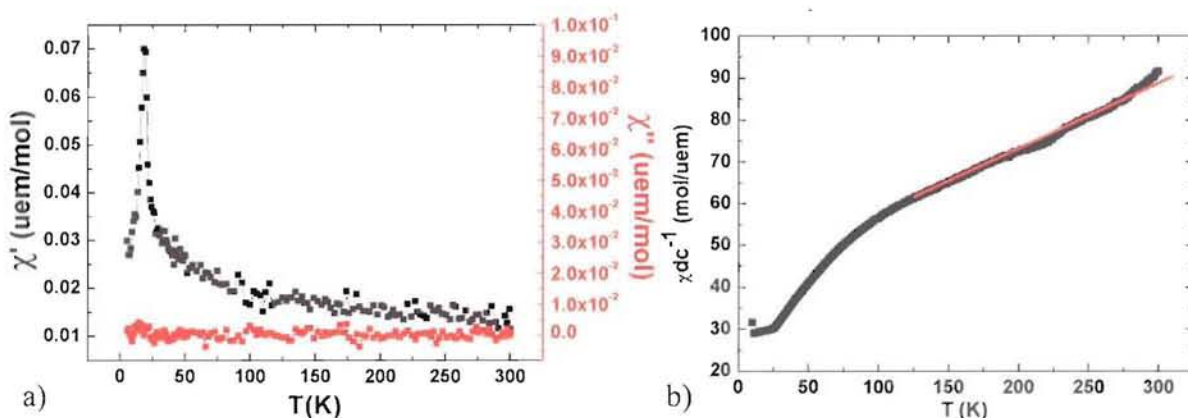
Les cycles d'aimantation mesurés entre -9 et 9 Tesla sont reportés à la Figure 70. Ils montrent une cassure vers 5 T, ce qui indique que le matériau présente une tendance au métamagnétisme à champ fort, métamagnétisme d'autant moins marqué que la température augmente.



**Figure 70 : Mesures de l'aimantation de Ni-C6 à  $T = 2$  K (a), 5 K (b), 10 K (c), 15 K (d), 20 K (e), 25 K (f), 27 K (g)**

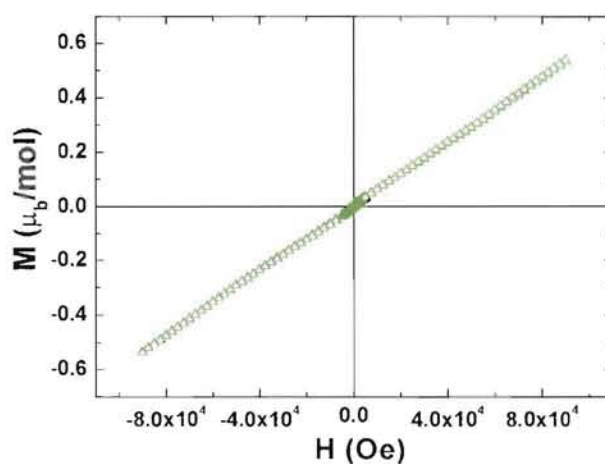
### 6.1.2.5.2. Cas de Ni-C8

L'inverse de la susceptibilité de Ni-C8 est linéaire au-dessus de 125 K. Son fit permet l'extraction de données comme la constante de Curie  $C = 6,08 \text{ K.uem.mol}^{-1}$ ,  $\theta_p = -249 \text{ K}$  et  $\mu_{\text{effNi}^{2+}} = 3,12 \mu_B$ . Cette valeur de  $\mu_{\text{eff}}$  est proche de celle déterminée pour Ni-C6 et classique pour un atome de  $\text{Ni}^{2+}$  ( $\mu_{\text{eff}} = 3,2 \mu_B$ ). Notons comme pour Ni-C6 la valeur absolue très élevée de  $\theta_p$ .



**Figure 71 : Susceptibilité AC (a) (100 Hz) et inverse de  $\chi_{\text{DC}}$  (b) (1 Tesla) en fonction de la température du composé Ni-C8**

Dans la gamme de températures du domaine de mise en ordre magnétique, le cas du composé Ni-C8 est plus simple, il ne possède qu'une seule température de mise en ordre magnétique à  $T = 19 \text{ K}$ , visible par l'apparition d'un pic sur la courbe de la susceptibilité AC (Figure 71a). L'étude de la courbe d'aimantation à  $2 \text{ K}$  (Figure 72) indique un comportement antiferromagnétique de l'échantillon ; en effet, elle est linéaire, et les valeurs de  $M$  à  $9 \text{ Tesla}$  sont de l'ordre de  $0,55 \mu_B/\text{mol}$ , soit très faibles, ce qui est caractéristique du comportement antiferromagnétique.



**Figure 72 : Mesure de l'aimantation de l'échantillon Ni-C8 à  $2 \text{ K}$**

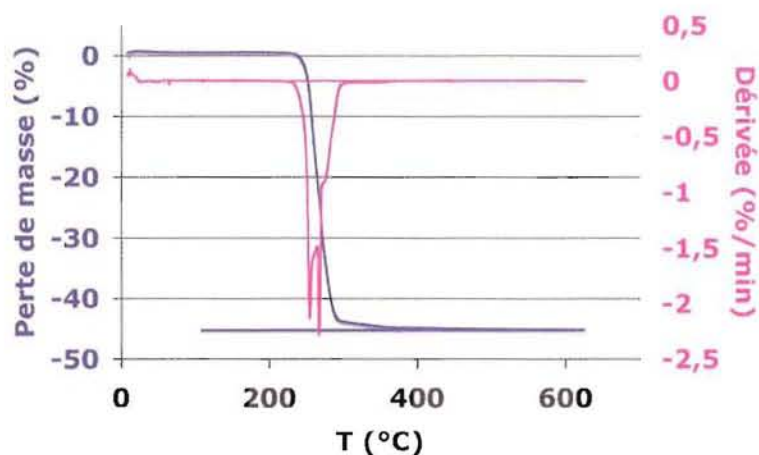


### 6.1.3. Co-C8 : $\text{Co}_5(\text{OH})_6(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4)_2$

Ce produit Co-C8 a été synthétisé dans les mêmes conditions que Ni-C6 et Ni-C8. Il cristallise lui aussi suivant la structure décrite pour ces deux produits. Sont détaillés dans cette partie la détermination de la formule chimique à partir du thermogramme, sa confirmation par la mesure infrarouge et la résolution de la structure à partir de DRXP, ainsi que son comportement magnétique.

#### 6.1.3.1. Analyse thermogravimétrique et chimique

Le thermogramme de la Figure 73 a été enregistré lors du chauffage à  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  d'un échantillon de Co-C8 sous air.



**Figure 73 : Thermogramme du composé Co-C8 enregistré sous air**

De même que dans les deux cas précédents, l'enregistrement de la dégradation du matériau montre qu'il n'y a aucune perte de molécules d'eau vers  $150^\circ\text{C}$ , et que la perte de masse s'effectue en une seule étape à  $300^\circ\text{C}$ . La masse du produit diminue de 45,3 % (obs.), valeur qui correspond exactement à la dégradation de  $\text{Co}_5(\text{OH})_6(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4)_2$  en CoO (calc. : 45,3%), oxyde identifié par sa fiche PDF : 75-0533.

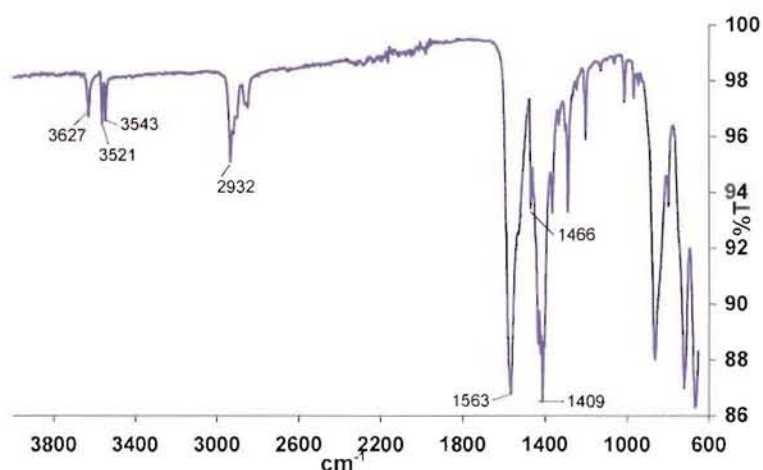
Le Tableau 46 donne les résultats mesurés en pourcentage massique par l'analyse chimique. Ces valeurs semblent bien correspondre à la formule déterminée à l'aide du thermogramme :  $\text{Co}_5(\text{OH})_6(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4)_2$ , avec, toutefois, une surestimation de la teneur en O et au contraire une sous-estimation de celle en Co.

**Tableau 46 : Valeurs mesurées lors de l'analyse chimique et calculées pour Co-C8**

Eléments	% massiques mesurés	% massiques calculés sur la base de $\text{Co}_5(\text{OH})_6(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4)_2$
C	26,20	25,92
H	4,08	4,05
Co	36,02	39,75
O (calculé par différence)	33,52	30,24

### 6.1.3.2. Analyse Infra-rouge

Le spectre IR enregistré sur le produit Co-C8 (Figure 74) est exactement identique à celui observé dans le cas de Ni-C8 à la Figure 65 b. On y relève les mêmes types d'élongation des groupements  $\text{COO}^-$  :  $\nu_{\text{asCOO}^-} = 1563 \text{ cm}^{-1}$  et  $\nu_{\text{sCOO}^-} = 1409 \text{ cm}^{-1}$  ( $\Delta\nu = 155 \text{ cm}^{-1}$ ). Pour les groupements  $\text{CH}_2$  de la chaîne carbonée, une des bandes due à une déformation est située à  $1466 \text{ cm}^{-1}$  et celles correspondant aux élongations sont visibles au niveau du massif vers  $2930 \text{ cm}^{-1}$ . Les trois pics vers  $3600 \text{ cm}^{-1}$  concernent les élongations des groupements hydroxydes  $\text{OH}^-$  coordonnés aux atomes métalliques.

**Figure 74 : Spectre infrarouge de Co-C8**

### 6.1.3.3. Résolution structurale

Puisque la formule chimique de Co-C8 correspond à celle de Ni-C8, que la première raie enregistrée à bas angle est située à  $d_0 = 13,86 \text{ \AA}$  (à comparer à  $13,93 \text{ \AA}$  pour Ni-C8), le modèle structural qui a été envisagé pour résoudre la structure de  $\text{Co}_5(\text{OH})_6(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4)_2$  est le

même que celui déterminé dans le cas du composé au nickel  $\text{Ni}_5(\text{OH})_6(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4)_2$ . Le résultat de l'affinement des données enregistrées à l'ESRF ( $\lambda = 0,851243 \text{ \AA}$ ) sur ce modèle est donné à la Figure 75, et les paramètres obtenus sont résumés dans le Tableau 47. Le composé cristallise dans le même groupe d'espace P-1 avec les paramètres de maille très proches suivants :  $a = 13,9678(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 6,9552(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 6,3924(2) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 73,052(3)^\circ$ ,  $\beta = 94,490(5)^\circ$ ,  $\gamma = 91,184(4)^\circ$  et  $V = 592,15(3) \text{ \AA}^3$ .

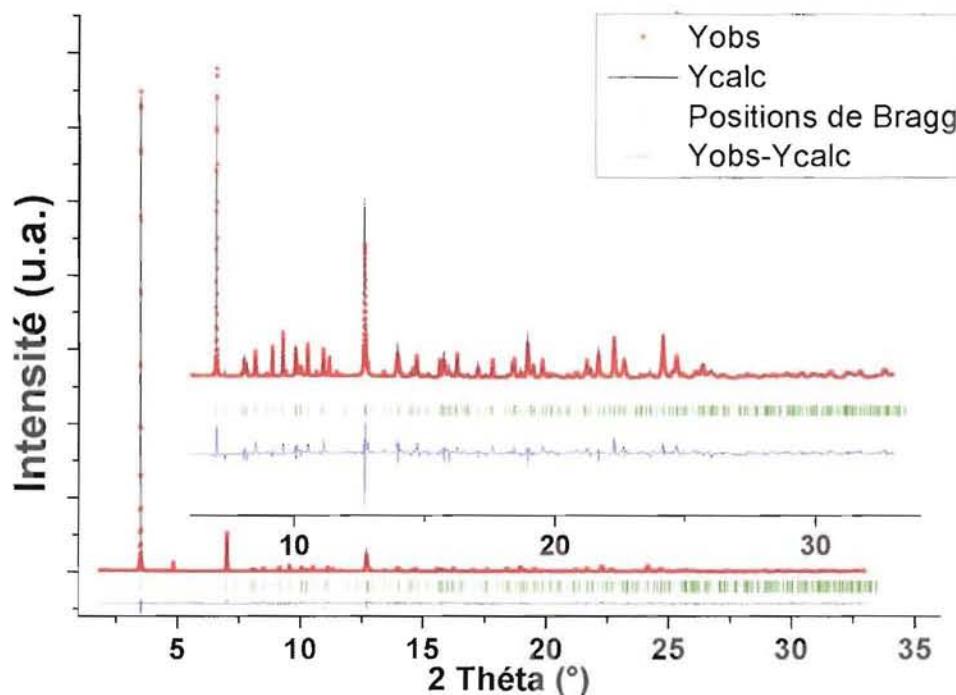


Figure 75 : Affinement du diffractogramme de Co-C8 par la méthode Rietveld

Tableau 47 : Paramètres de l'affinement de Co-C8

Nom	Co-C8
Formule	$\text{Co}_5(\text{OH})_6(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4)_2$
Masse molaire ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	740,65
Système	Triclinique
Groupe d'espace	P-1
a (Å)	13,9678(2)
b (Å)	6,9552(2)
c (Å)	6,3924(2)
$\alpha$ (°)	73,052(3)
$\beta$ (°)	94,490(5)
$\gamma$ (°)	91,184(4)



V (Å <sup>3</sup> )	592,15(3)
Z	1
Densité (g.cm <sup>-3</sup> )	2,078
Longueur d'onde (Å)	0,851243
Coefficient d'absorption (μ x r)	3,21
Gamme des 2θ (°)	1,833-32,983
Nombre de points observés	10384
N <sub>ref</sub>	406
R <sub>p</sub>	11,5
R <sub>wp</sub>	16,2
χ <sup>2</sup>	30,9
R <sub>bragg</sub>	6,66
R <sub>F</sub>	9,98
Nombre de paramètres affinés	52
Nombres de paramètres de profiles	8
Nombres de paramètres dépendents de l'intensité	55

Tableau 48 : Coordonnées atomiques de Co<sub>5</sub>(OH)<sub>6</sub>(C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>)

Atome	x	y	z
Co1	0,0238(4)	0,1909(8)	0,3337(9)
Co2	0,9283(4)	0,5844(7)	0,3086(8)
Co3	0	0	0
OH1	0,9160(11)	0,7431(16)	-0,0255(13)
OH2	1,0708(7)	0,4844(14)	0,3428(15)
OH3	0,9915(18)	0,8705(15)	0,3380(11)
O12	-0,2054(9)	0,692(3)	0,357(3)
O11	-0,1689(7)	0,877(2)	0,584(4)
O81	-0,8605(7)	0,901(3)	0,023(4)
O82	-0,8855(10)	0,680(2)	-0,195(3)
C1	-0,2320(3)	0,781(2)	0,494(2)
C2	-0,3373(7)	0,849(4)	0,463(5)
C3	-0,3961(3)	0,743(5)	0,312(5)
C4	-0,5058(4)	0,768(6)	0,320(3)
C5	-0,5615(10)	0,730(5)	0,117(4)
C6	-0,6642(6)	0,815(4)	0,086(7)
C7	-0,7340(8)	0,672(3)	0,005(7)
C8	-0,8365(14)	0,760(6)	-0,057(7)

### 6.1.3.4. Propriétés magnétiques

Contrairement à Ni-C6 et Ni-C8 qui sont antiferromagnétiques, le composé Co-C8 s'ordonne ferromagnétiquement en dessous de  $T_C = 16$  K. Il présente un léger canting qui se révèle par le décalage du pic en  $\chi''$  qui sort vers 10 K (Figure 76).

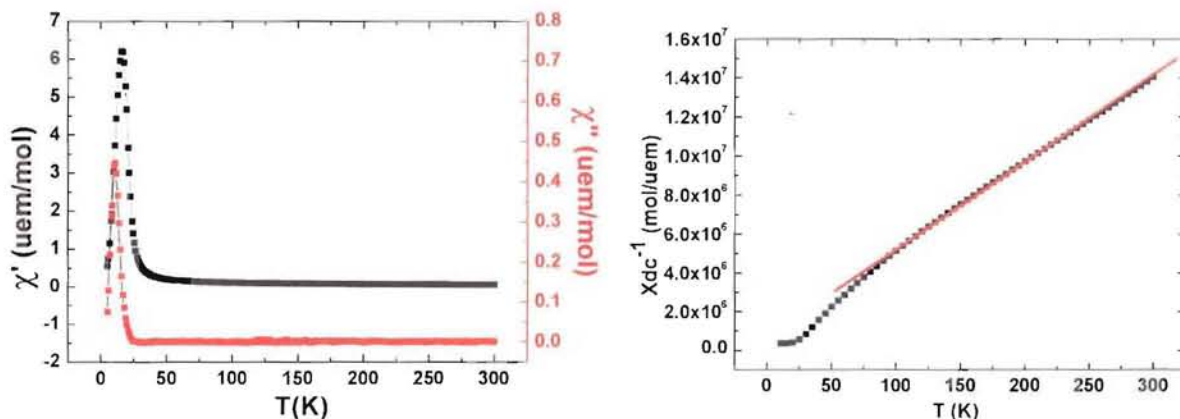


Figure 76 : Susceptibilité alternative de Co-C8 (gauche) à 100 Hz et inverse de  $\chi_{DC}$  (droite) (1 Tesla)

Dans le domaine paramagnétique au-dessus de 50 K, le composé suit une loi de Curie-Weiss telle que  $C = 12,42$  K.ueem.mol<sup>-1</sup>,  $\theta_p = -14,9$  K (déterminés à partir du fit en rouge de la courbe de la Figure 76). Le moment effectif calculé à partir de C donne une valeur de  $4,42 \mu_B$  pour un atome de cobalt, valeur proche des moments effectifs classiques mesurés dans les structures contenant Co.

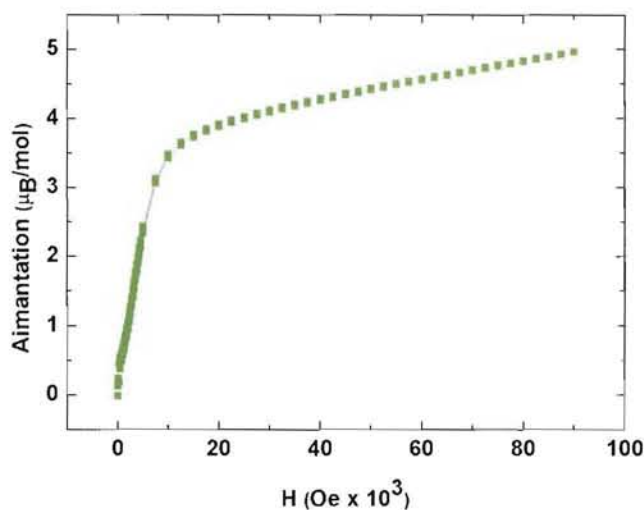


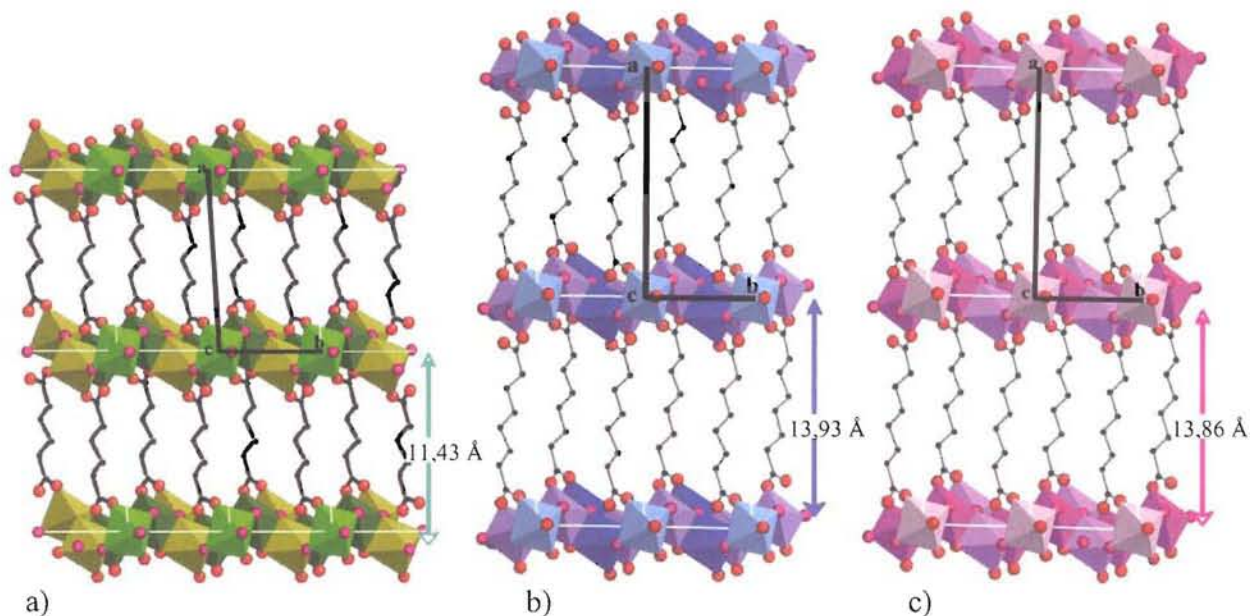
Figure 77 : Aimantation du composé  $Co_5(OH)_6(C8)_2$  à 5 K de 0 à 9 Tesla

Le demi-cycle d'aimantation de la Figure 77 ne tend pas à la saturation rapidement, la croissance semble se faire de façon linéaire au-dessus de 1,5 Tesla et à 9 Tesla. La valeur qui

est atteinte est de  $5 \mu_B/\text{mol}$ , ce qui est un peu faible pour 5 atomes de cobalt par unité formulaire. Ce fait est sans doute la signature d'un magnétisme frustré.

#### 6.1.4. Discussion sur les structures $M(\text{II})_5(\text{OH})_6(\text{C}_n\text{H}_{2n-4}\text{O}_4)_2$ ( $M(\text{II}) = \text{Ni}$ ou $\text{Co}$ et $n = 6$ ou $8$ )

##### 6.1.4.1. Description générale de la structure



**Figure 78 :** Structures de a) Ni-C6 b) Ni-C8 et c) Co-C8

La Figure 78 montre les structures de Ni-C6, Ni-C8 et Co-C8 qui diffèrent essentiellement par l'espace interfeuillet géré par les molécules de dicarboxylate, pontantes entre les feuillets d'hydroxyde de nickel dans le cas de Ni-C6 et Ni-C8 ou par la nature du cation magnétogène pour Ni-C8 et Co-C8. Cet espace interfeuillet correspond à une distance  $d_0 = 11,43 \text{ \AA}$  dans le cas de Ni-C6, de  $d_0 = 13,93 \text{ \AA}$  pour Ni-C8 et de  $d_0 = 13,86 \text{ \AA}$  pour Co-C8. Cette différence s'illustre au niveau de la valeur de  $a$  lorsque l'on passe de Ni-C6 à Ni-C8, alors que les autres paramètres de maille restent très comparables (voir les Tableau 44 et Tableau 47).

Le Tableau 49, qui contient les distances interatomiques et les valeurs des angles, va permettre la description de la structure commune aux trois composés. Les distances C-C ( $\approx 1,55 \text{ \AA}$ ) et C-O ( $\approx 1,25 \text{ \AA}$ ) ainsi que les valeurs des angles C-C-C ( $\approx 110^\circ$ ) et C-O-C ( $\approx 122^\circ$ ) sont très proches des valeurs classiques de la géométrie des deux molécules  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4^{2-}$  et

$C_8H_{12}O_4^{2-}$ , ce qui nous indique que les deux anions sont très peu contraints au sein de la structure.

Les atomes d'oxygène appartenant aux groupements carboxylates participent à la coordination octaédrique des atomes de M (M = Ni, Co). En effet, les trois sites cristallographiques du nickel sont de même géométrie. Le site M(1) est située au centre d'un octaèdre relativement régulier (distance moyenne : Ni(1)C6-O : 2,091 Å, Ni(1)C8-O 2,062 Å et Co(1)-O : 2,135 Å) avec une seule distance M-O un peu plus longue de Ni(1)C6-O3 : 2,172 Å, Ni(1)C8-O3 : 2,182 Å et Co(1)-O : 2,244 Å). Dans le cas de M(2), les distances M-O varient dans une petite fourchette [1,96 – 2,21 Å]. L'octaèdre de coordination de M(3) est situé sur un centre de symétrie et il est de ce fait très régulier (distance moyenne : Ni(1)C6-O : 2,071 Å, Ni(1)C8-O 2,034 Å et Co(1)-O : 2,102 Å).

**Tableau 49 : Distances interatomiques et angles dans Ni-C6, Ni-C8 et Co-C8**

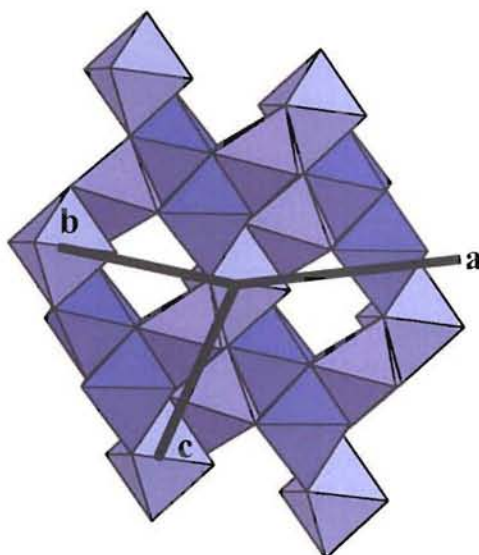
Ni-C6		Atome	Atome	Distance (Å)	Atome	Atome	Distance (Å)		
Ni(1)	O11			2,046(10)	O11	C1	1,269(22)		
	O62			2,056(10)	O12	C1	1,257(25)		
	OH1			2,072(9)	C1	C2	1,563(17)		
	OH2			2,121(9)	C2	C3	1,545(27)		
	OH3			2,172(9)	C3	C4	1,538(19)		
	OH3			2,078(9)	C4	C5	1,557(27)		
	moy.			2,091	C5	C6	1,564(15)		
	Ni(2)	O11			2,106(11)	C6	O61	1,280(26)	
		O61			2,085(11)	C6	O62	1,285(24)	
		OH1			2,032(8)				
		OH2			2,053(8)				
		OH2			2,045(9)	Atome	Atome	Atome	Angle (°)
		OH3			2,161(9)	O11	C1	O12	126,4(12)
	moy.			2,062	O61	C6	O62	121,95(23)	
	Ni(3)	O12			2 x 2,077(10)	C1	C2	C3	112,7(0)
OH1				2 x 2,074(6)	C2	C3	C4	108,5(1)	
OH3				2 x 2,063(10)	C3	C4	C5	106,8(7)	
moy.				2,071	C4	C5	C6	110,7(3)	

Ni-C8		Atome	Atome	Distance (Å)	Atome	Atome	Distance (Å)	
Ni(1)	O11			2,034(9)	O11	C1	1,30(2)	
	O82			2,016(9)	O12	C1	1,30(3)	
	OH1			2,056(9)	C1	C2	1,559(15)	
	OH2			2,020(10)	C2	C3	1,54(3)	
	OH3			2,182(10)	C3	C4	1,549(17)	
	OH3			2,066(9)	C4	C5	1,54(3)	
	moy.			2,062	C5	C6	1,544(15)	
	Ni(2)	O11			2,104(11)	C6	C7	1,54(3)
		O81			2,044(10)	C7	C8	1,551(15)
		OH1			2,058(7)	C8	O81	1,30(3)
OH2				2,038(8)	C8	O82	1,27(2)	
OH2				1,968(9)				
OH3				2,147(11)	Atome	Atome	Atome	Angle (°)
moy.			2,060	O11	C1	O12	121(2)	
Ni(3)	O12			2 x 2,039(11)	O81	C8	O82	125(2)
	OH1			2 x 2,016(10)	C1	C2	C3	115,9(16)
	OH3			2 x 2,046(6)	C2	C3	C4	110,9(16)
	moy.			2,034	C3	C4	C5	109,7(17)
					C4	C5	C6	112,4(16)
				C5	C6	C7	109,7(17)	
				C6	C7	C8	109,4(16)	

## Co-C8

Atome	Atome	Distance (Å)	Atome	Atome	Distance (Å)	
Co(1)	O11	2,090(12)	O11	C1	1,29(2)	
	O82	2,173(15)	O12	C1	1,29(3)	
	O1	2,122(12)	C1	C2	1,54(1)	
	O2	2,136(12)	C2	C3	1,55(4)	
	O3	2,244(13)	C3	C4	1,55(2)	
	O3	2,043(10)	C4	C5	1,54(4)	
	moy	2,135	C5	C6	1,55(4)	
Co(2)	O11	2,116(17)	C6	C7	1,53(4)	
	O81	2,212(18)	C7	C8	1,55(3)	
	O1	2,096(9)	C8	O81	1,30(5)	
	O2	2,108(11)	C8	O82	1,31(5)	
	O2	2,139(11)				
	O3	2,198(14)				
moy	2,145					
Co(3)	O12	2 x 2,071(12)	Atome	Atome	Atome	Angle (°)
	O1	2 x 2,139(12)	O11	C1	O12	119(3)
	O3	2 x 2,096(7)	O81	C8	O82	129(4)
moy	2,102	C1	C2	C3	110(2)	
		C2	C3	C4	111(2)	
		C3	C4	C5	111(2)	
		C4	C5	C6	111(2)	
		C5	C6	C7	109(2)	
		C6	C7	C8	112(3)	

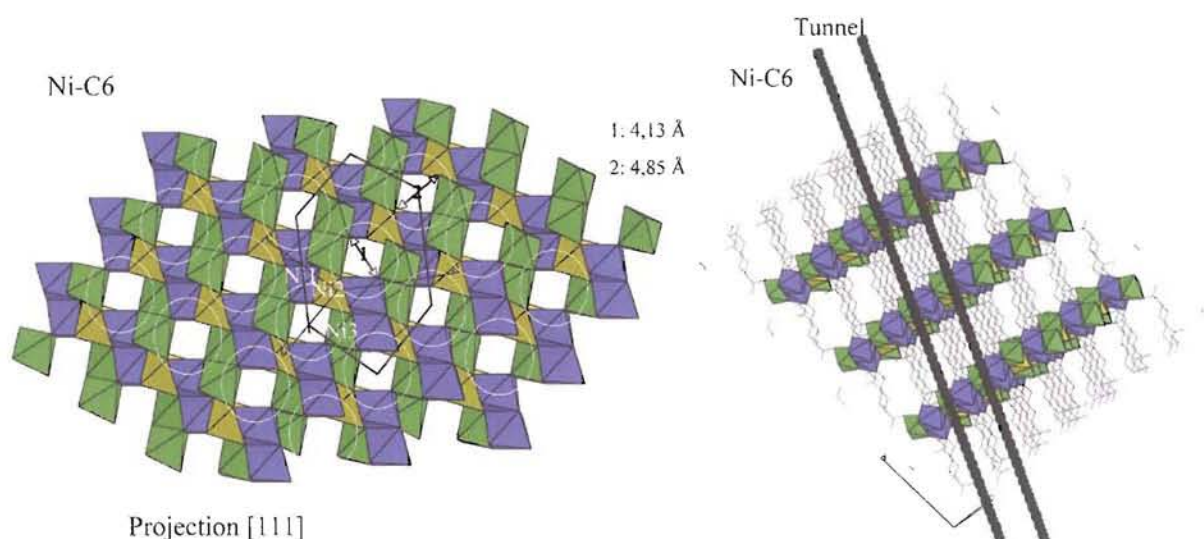
L'enchaînement de ces trois octaèdres de coordination, pour former les plans de "MO<sub>6</sub>", est relativement complexe. La description la plus simple consiste à le décrire comme un assemblage d'anneaux formés par 8 octaèdres de M comme le montre la projection du feuillet "MO<sub>6</sub>" suivant (111) (Figure 79).



**Figure 79 : Projection du feuillet selon [111]**



Le centre de l'anneau est situé sur un centre de symétrie. Pour former ces anneaux chacun des polyèdres "MO<sub>6</sub>" est connecté uniquement par 4 arêtes à ses voisins sans qu'aucune face ne soit commune. On a un dimère d'octaèdres "M(1)-O<sub>6</sub>"-"M(2)O<sub>6</sub>" liés par une arête  $\mu_3$ -OH –  $\mu_2$ -O qui est lié à un dimère symétrique par l'intermédiaire de deux sommets  $\mu_3$ -OH, ces quatre octaèdres étant situés dans le même plan. Un octaèdre "M(2)O<sub>6</sub>" se lie par une arête à chacun des deux octaèdres du doublet "M(1)-O<sub>6</sub>"-"M(2)O<sub>6</sub>" ( $\mu_4$ -OH –  $\mu_3$ -OH et  $\mu_2$ -O –  $\mu_3$ -OH). Un polyèdre "M(3)O<sub>6</sub>" est lié, lui aussi, par deux de ses arêtes à ces deux octaèdres ( $\mu_4$ -OH –  $\mu_2$ -O et  $\mu_4$ -OH –  $\mu_3$ -OH). Chaque anneau s'assemble par l'intermédiaire du groupement  $\mu_4$ -OH à chacun des 4 anneaux adjacents pour former les plans d'hydroxyde.



**Figure 80 : Projection de la structure Ni-C6 suivant [111] (gauche) et orientation montrant les tunnels (droite)**

Les feuillets présentent donc une structure microporeuse comme le montre la Figure 80. Les pores forment des tunnels le long de [111]. Ces pores ont une dimension moyenne de 4,5 Å (voir Figure 80) ce qui représente la limite inférieure de ce qui peut être trouvé dans ce type de matériaux en terme de taille de pores (les tailles peuvent s'échelonner de 4 à plusieurs dizaines d'Å dans les MOF's [FER05, RAO04]). Les micropores forment un réseau à peu près hexagonal. La densité surfacique des pores de cette structure est de 40% environ.

Cependant, la taille des pores semble trop faible pour envisager le stockage d'un gaz comme l'hydrogène. En effet, en consultant le web sur le stockage de l'hydrogène (mots clés "stockage de l'hydrogène"), on constate que de nombreux travaux sont réalisés sur des nanotubes de carbone d'un diamètre de 6,5 Å ou 0,65 nm. Ce diamètre représente en fait la

taille de 1,04 Å de la molécule d'hydrogène plus deux fois le rayon de Van der Waals qui est approximativement de 2,7 Å.

Même s'il est difficile d'envisager l'utilisation de ces matériaux pour le stockage ou l'adsorption des gaz, la régularité dans la disposition des pores et le fait que ces matériaux sont relativement stables, résistants jusqu'à des températures de 300°C, pourraient donner à ces matériaux des propriétés catalytiques.

#### 6.1.4.2. Propriétés magnétiques et structures locales

Le Tableau 50 résume les propriétés magnétiques des composés Ni-C6, Ni-C8 et Co-C8. Elles vont être expliquées au regard des structures locales décrites par la Figure 81.

**Tableau 50 : Résumé des propriétés magnétiques des composés M-Cn**

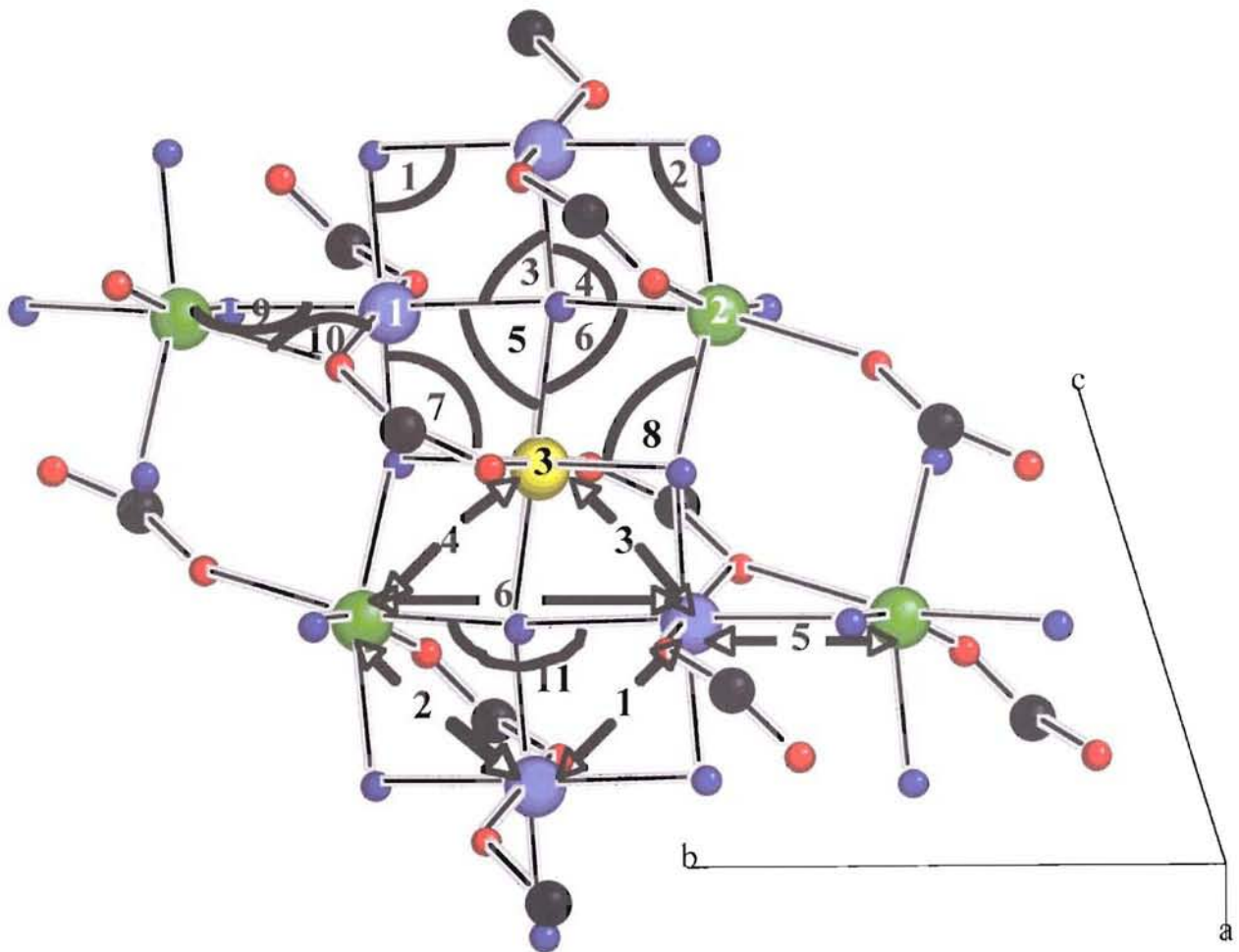
M-Cn	Comportement	Données
Ni-C6	Antiferromagnétique	$T_N = 27$ K $\theta_p = -227$ K
Ni-C8	Antiferromagnétique	$T_N = 18$ K $\theta_p = -249$ K
Co-C8	Ferromagnétique	$T_C = 16$ K $\theta_p = -14,9$ K

La structure locale des composés Ni-C6, Ni-C8 et Co-C8 est représentée sur la Figure 81. Elle est relativement complexe, compte tenu de l'existence de trois sites métalliques différents, ce qui augmente le nombre de chemins d'échange possibles par rapport aux structures de type  $M(II)_2OH_2tp$  qui ne contiennent que deux sites métalliques. Onze chemins M-O-M ont été identifiés et sont définis par les angles M-O-M reportés dans le Tableau 51. Les distances M-M sont également indiquées. On voit immédiatement que la plupart des angles M-O-M sont proches de 90° et que les distances M-M sont situées autour de 3 Å et conduiraient donc à des interactions ferromagnétiques. Sauf dans le cas du chemin **11** où l'angle est de l'ordre de 170° ce qui conduirait à une interaction antiferromagnétique. Pour les deux composés Ni-C6 et Ni-C8, on déduit, d'après la règle empirique énoncée au chapitre II (voir § 2.3.2), que ce sont les interactions ferromagnétiques (F) qui devraient prédominer dans les feuillets de la structure. Or, les valeurs très élevées et négatives de  $\theta_p$  pour Ni-C6 et Ni-C8 indiquent le contraire. Cela nous amène à émettre l'hypothèse que d'autres chemins

d'échange existent et sont en compétition avec ces derniers. Ils conduisent des interactions antiferromagnétiques (AF) qui semblent donc prédominantes. Ces interactions antiferromagnétiques passent par deux chemins, M-OH-M (selon Goodenough [GOO63] et M-COO-M (selon notre hypothèse).

- M-OH-M : il s'agit de M(1)- $\mu_4$ OH-M(2) et M(1)- $\mu_4$ OH-M(3) où l'angle est proche de 180° et les distances M-M proche de 4 Å (selon la règle de Goodenough, chapitre II)

- M-OCO-M : il s'agit de M(1)-OCO-M(3), M(1)-OCO-M(2) où les distances M-M sont de l'ordre de 3 Å (notons qu'il n'existe pas M(2)-OCO-M(3)) (selon notre hypothèse).



**Figure 81 : Angles et distances influençant le superéchange dans les structures locales M-Cn**

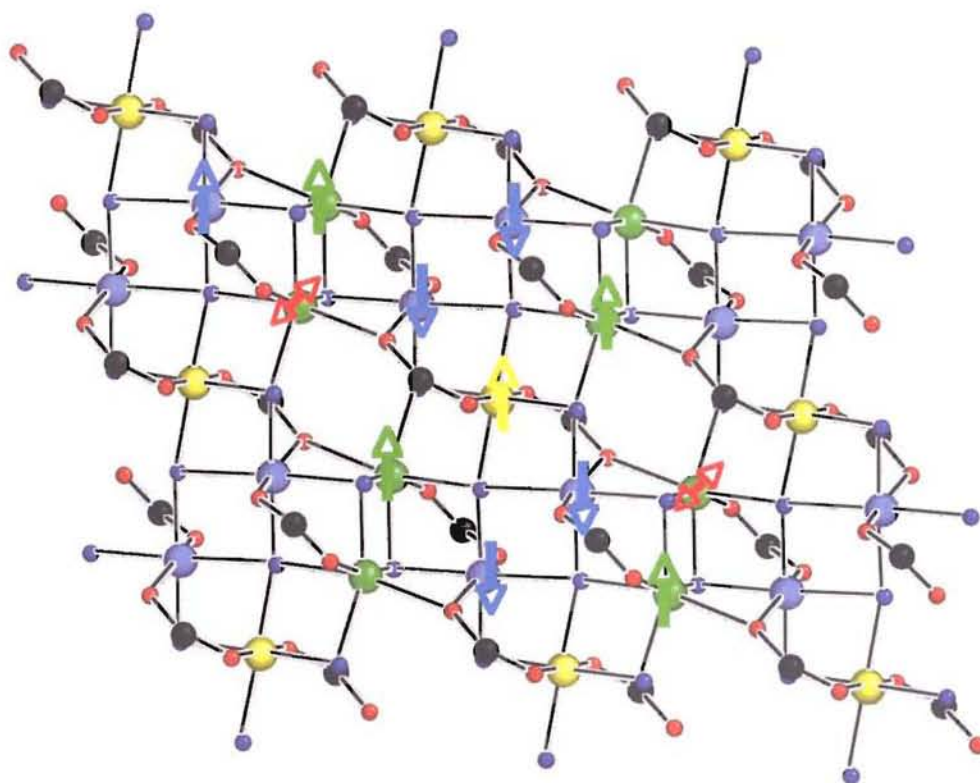
**Tableau 51 : Distances M-M et angles M-O-M dans NiC6, NiC8 et CoC8**

			NiC6	NiC8	CoC8
Distances (Å)	<b>1</b>	M1-M1	3,04	3,18	2,98
	<b>2</b>	M1-M2	2,98	2,83	3,15
	<b>3</b>	M1-M3	2,85	2,93	2,83
	<b>4</b>	M3-M2	2,99	2,97	3,18
	<b>5</b>	M2-M1	3,15	3,16	3,03
	<b>6</b>	M2-M1	4,29	4,32	4,44
Angles (°)	<b>1</b>	M1- $\mu_2$ OH-M1	91,2	96,7	87,5
	<b>2</b>	M1- $\mu_2$ OH-M2	91,1	88,3	94,6
	<b>3</b>	M1- $\mu_4$ OH-M1	91,2	96,7	87,5
	<b>4</b>	M1- $\mu_4$ OH-M2	89,2	84,2	95,4
	<b>5</b>	M1- $\mu_4$ OH-M3	84,2	87,6	80,7
	<b>6</b>	M2- $\mu_4$ OH-M3	89,9	89,9	94,9
	<b>7</b>	M1- $\mu_3$ OH-M3	87,1	91,8	82,4
	<b>8</b>	M3- $\mu_3$ OH-M2	93,9	93,6	97,1
	<b>9</b>	M2- $\mu_3$ OH-M1	98,2	104,8	90,9
	<b>10</b>	M2- $\mu_2$ O-M1	99,1	99,5	87,4
	<b>11</b>	M2- $\mu_4$ OH-M1	164,0	172,0	163,3

En prenant en considération les règles énoncées ci-dessus, que nous rappelons encore une fois ici : M-O-M  $\approx 90^\circ$  (Ferro), M-O-M  $\approx 180^\circ$  (antiferro) et M-OCO-M (antiferro), les diverses interactions possibles sont représentées par des flèches parallèles pour indiquer les interactions ferromagnétiques et antiparallèles pour les interactions antiferromagnétiques sur la Figure 82.

Il est donc possible de rendre compte d'interactions ferromagnétiques et antiferromagnétiques dans la structure. Cependant, l'application de ces règles mène à des incompatibilités dans l'orientation des moments, et ainsi, le magnétisme dans ces matériaux est probablement frustré. Les doubles flèches en rouge sur la Figure 82 indiquent l'endroit où l'orientation de l'interaction est impossible à déterminer (frustration). Ce constat pourrait être en accord avec les valeurs très négatives obtenues pour  $\theta_p$  dans Ni-C6 et Ni-C8. En effet, même si cela n'est pas une explication, une valeur de  $\theta_p$  de -101 K ont été obtenue sur le composé  $[\text{Ni}_7(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  et a été attribuée à du magnétisme frustré [GUI03] (voir le Tableau 6 du chapitre II).





**Figure 82 : Structure locale dans M-Cn**

Les interactions antiferromagnétiques sont plus faibles, ou de manière équivalente les interactions ferrimagnétiques sont plus fortes, dans Co-C8 ( $\theta_p = -14,9$  K) que dans les isotypes Ni-C6 ( $\theta_p -227,8$  K) ou Ni-C8 ( $\theta_p -243$  K). Les mesures magnétiques de Co-C8 montrent l'existence d'interactions antiferromagnétiques au sein d'un feuillet où il existe une mise en ordre ferrimagnétique (moments non compensés) 2D à basse température et à un couplage ferromagnétique entre les plans grâce à l'interaction dipolaire prédominante entre les feuillets magnétiques. Rappelons que le moment mesuré à 9 Tesla pour  $\text{Co}_5(\text{OH})_6(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4)$  vaut  $5 \mu_B$  ce qui pourrait correspondre à l'existence de deux sous-réseaux au sein des feuillets se couplant antiferromagnétiquement, où deux atomes de cobalt dans l'unité formulaire se compenseraient mutuellement. Dans ce cas, la valeur de l'aimantation à saturation pour  $\text{Co(II)} d^7$  devrait être de  $3 \times 3 \mu_B$  soit  $9 \mu_B$  ce qui est élevé par rapport aux  $5 \mu_B$  mesurés. La différence pourrait être attribuée au phénomène de frustration magnétique discuté plus haut.

En ce qui concerne la différence entre les  $T_N$  de Ni-C6 et Ni-C8, respectivement 27 K et 19 K, elle peut s'expliquer par la différence de la distance interfeuillet qui passe de 11,43 Å à 13,93 Å de Ni-C6 à Ni-C8. De plus, si cette interaction s'établit par l'intermédiaire de la chaîne carbonée, l'augmentation de 6 à 8 carbones au sein de cette dernière doit encore diminuer l'interaction.

## 6.2. La structure $\text{Co}_5(\text{OH})_8(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4)\cdot 5\text{H}_2\text{O}$

### 6.2.1. Synthèse

De même que les deux composés au nickel décrits précédemment, ce produit résulte de la cuisson, en bombe hydrothermale, d'un mélange coprécipité par de la soude. Ce mélange est constitué par un sel de nitrate de cobalt et d'acide subérique (2:3) à pH 8,2. Après trois jours à 150°C, la poudre bleu foncé obtenue est lavée dans un mélange eau : éthanol (1:1) et séchée à l'air. L'échantillon est ensuite analysé par thermogravimétrie et passé aux rayonnements infrarouges ainsi qu'au rayonnement synchrotron. Son comportement magnétique a ensuite été déterminé au regard des mesures enregistrées.

### 6.2.2. Analyse chimique et thermogravimétrique

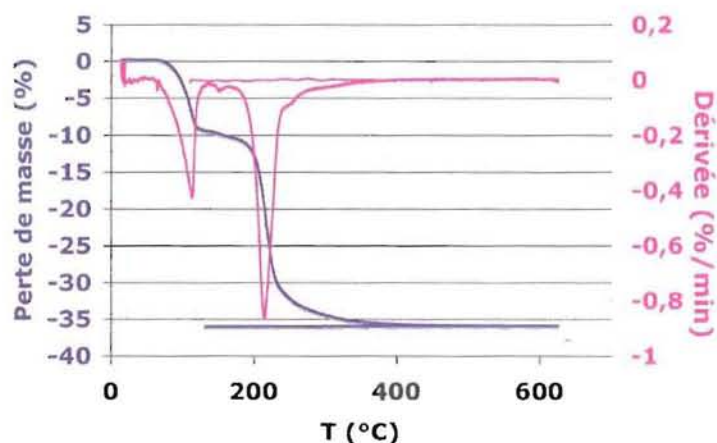
Une analyse chimique a été effectuée sur le composé Co-C6. Les résultats sont donnés dans le Tableau 52.

Tableau 52 : Analyse chimique et formule calculée pour Co-C6

Eléments	% massique mesuré	% massique calculé pour $\text{Co}_5(\text{OH})_8(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4)\cdot 5\text{H}_2\text{O}$
C	10,86	10,84
H	3,49	3,91
Co	44,09	44,32
O (obtenu par différence)	41,56	40,93

Les résultats expérimentaux sont très bien corrélés à la formule  $\text{Co}_5(\text{OH})_8(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4)\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , composé déjà synthétisé par Kurmoo en 1999 [KUR99a] mais dont la structure n'a pu être résolue. Le composé du Tableau 5 qui correspond au mieux à cette formule et dont on pourrait rapprocher la structure est celle proposée pour  $\text{Co}_5(\text{OH})_8(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (ou CDCC.4H<sub>2</sub>O) [KUR03].

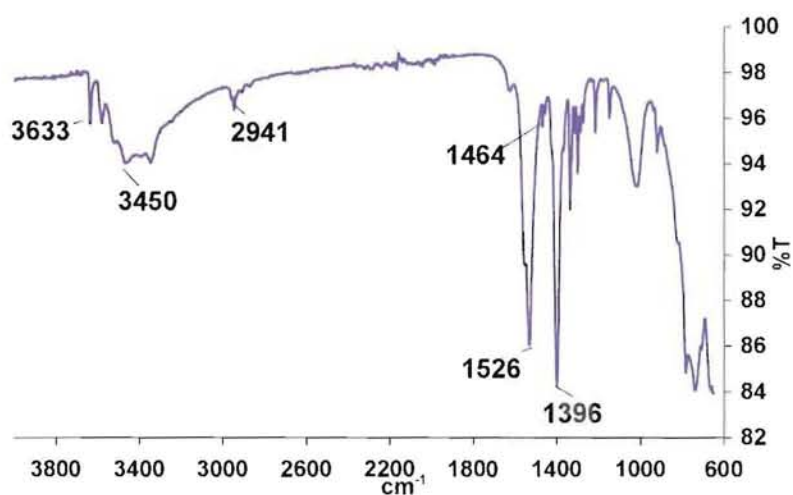




**Figure 83 : Enregistrement de la perte de masse lors du chauffage de Co-C6**

Le thermogramme de la Figure 83 a été enregistré sous air lors d'une augmentation de la température à la vitesse de 1°C/min. Le résidu a été identifié par DRX et sa fiche PDF : 42-1300 comme étant uniquement de l'oxyde de cobalt CoO. Une première perte de masse de 9,3 % est observée aux alentours de 120°C, ce qui représente la déshydratation du produit par le départ des molécules d'eau de solvatation, mais qui ne correspond pas à la perte de masse théorique calculée sur la base de  $\text{Co}_5(\text{OH})_8(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (13,5 % calc.). Puis, la dégradation du reste du composé a lieu vers 230°C. De même, la perte de masse totale mesurée de façon expérimentale est inférieure à celle qui aurait dû être obtenue dans le cas d'un produit pur (% obs. : 36,8 ; % calc. : 43,6). Cependant, ce thermogramme apporte le renseignement que le produit est bien hydraté comme dans la formule déterminée par l'analyse chimique.

### 6.2.3. Analyse infrarouge



**Figure 84 : Spectre infrarouge enregistré sur Co-C6**

Le spectre infrarouge mesuré sur le composé Co-C6 est montré à la Figure 84. On y retrouve la bande fine à  $3633\text{ cm}^{-1}$  qui indique les élongations de OH. La bande large à  $3450\text{ cm}^{-1}$  est due à la présence des molécules d'eau de solvatation au sein de la structure. Les raies caractéristiques des élongations des groupements carboxylates de la molécule d'adipate se situent à  $1526\text{ cm}^{-1}$  et  $1396\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{as}$  et  $\nu_s$ ). Cependant, contrairement à tous les composés présentés lors des chapitres précédents, le  $\Delta\nu$  est égal  $130\text{ cm}^{-1}$ , ce qui indique que, dans le cas de Co-C6, les molécules de dicarboxylates sont seulement ioniques [NAK63]. La présence de la chaîne carbonée est révélée par les élongations HCH et les déformations  $\text{CH}_2$  à  $2941\text{ cm}^{-1}$  et  $1464\text{ cm}^{-1}$ .

#### 6.2.4. Mesure UV-visible

La couleur de la poudre de Co-C6 est bleu marine, contrairement aux autres échantillons contenant du cobalt qui sont de couleur violette ou rose. Ceci laisse présager que les atomes de Co ne sont pas tous en sites octaédriques au sein de la structure, mais qu'il remplissent aussi des sites tétraédriques. Pour confirmer cette hypothèse, une mesure UV-Visible (Figure 85) a été effectuée.

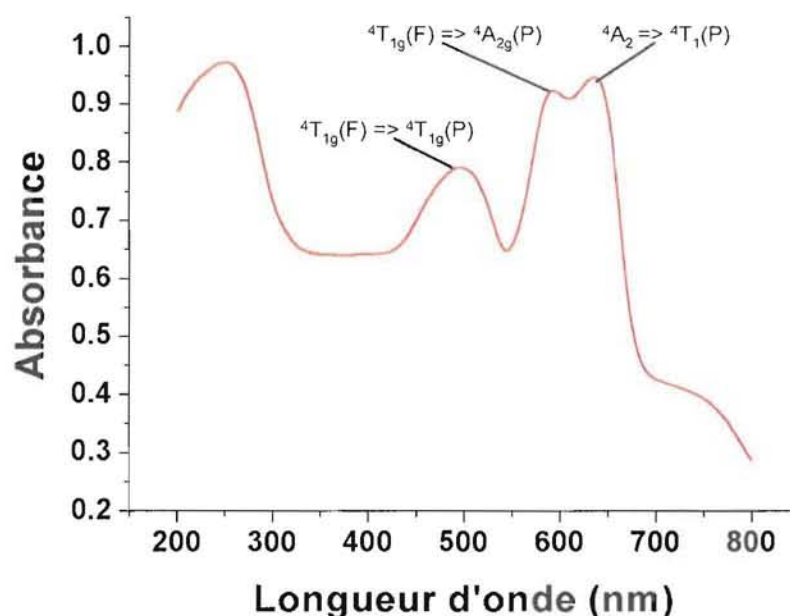
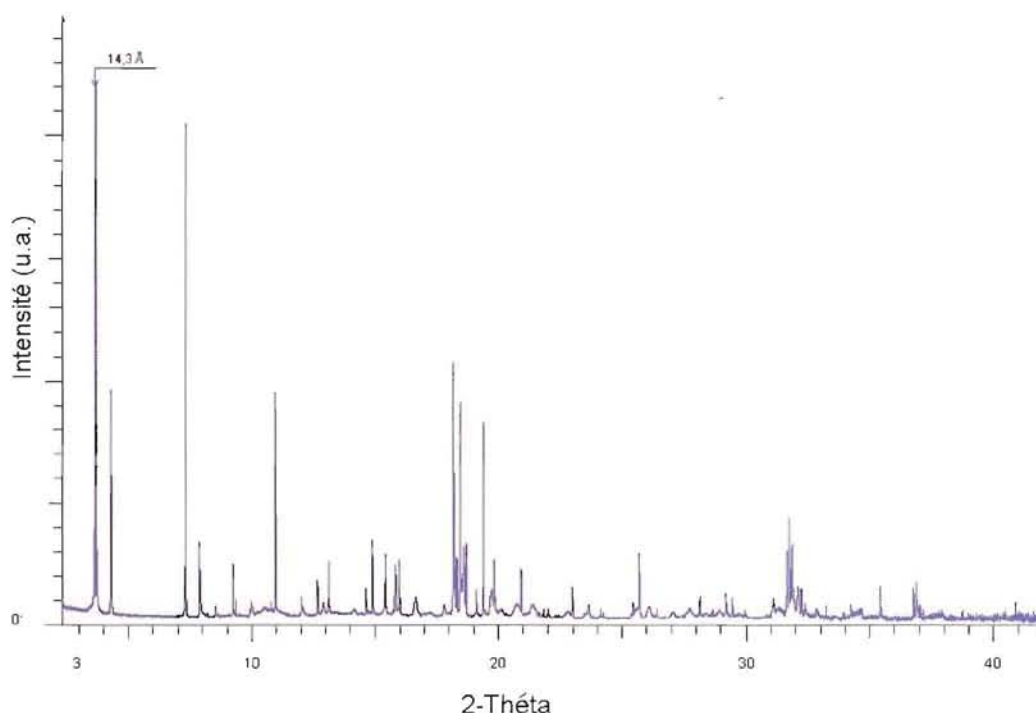


Figure 85 : Mesure des propriétés optiques de Co-C6

Le spectre de la Figure 85 permet d'affirmer que les atomes de cobalt se trouvent dans les sites octaédriques mais aussi tétraédriques, car, si l'on enregistre bien les bandes à 595 nm et 495 nm qui correspondent à la transition de l'état fondamental du Co en site octaédrique

( ${}^4T_{1g}(F)$ ) vers les états excités  ${}^4A_{2g}(P)$  et  ${}^4T_{1g}(P)$ , respectivement, la bande à 640 nm correspond à la transition  $d-d$   ${}^4A_2 \Rightarrow {}^4T_1(P)$  de l'état fondamental du Co en site tétraédrique.

### 6.2.5. Description du modèle structural



**Figure 86 : Diagramme DRX de Co-C6 enregistré à l'ESRF ( $\lambda = 0,851243\text{Å}$ )**

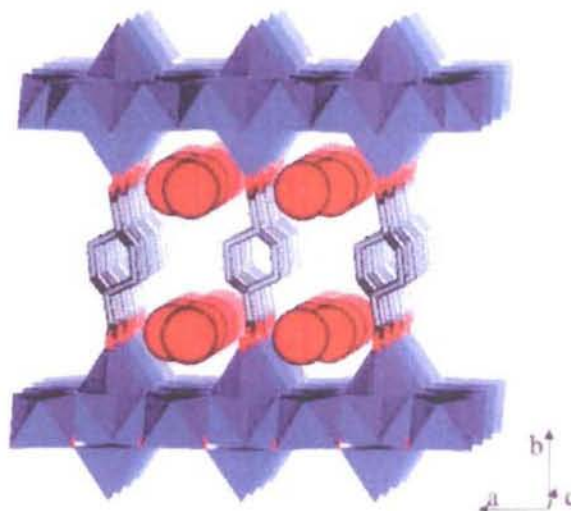
Le modèle structural envisagé pour décrire cette structure s'inspire du modèle de l'hydrozincite de formule  $Zn_5(OH)_8(CO_3)_2$  [GHO64]. Kurmoo a aussi synthétisé un composé à base de Co(II) et d'adipate [KUR99b] et de subérate [KUR99a] avec une structure possédant des atomes de Co en sites octaédriques et tétraédriques à la fois, ce modèle s'approche de la structure désordonnée définie pour  $CDCC.4H_2O$  (Figure 87) [KUR03].

Ce qui fait penser que la structure de notre composé Co-C6 soit issu de ce modèle est qu'il possède une première raie à bas angle anormalement élevée pour un produit à base d'adipate :  $d_0 = 14,3 \text{ Å}$  (Figure 86). Alors que dans le cas de Ni-C6, par comparaison, elle correspond à une distance interfeuille de  $11,4 \text{ Å}$ , structure au sein de laquelle la molécule d'adipate est perpendiculaire aux feuillets auxquels elle est greffée.

Ce modèle de base hydrozincite [GHO64] peut être décrit comme une succession de couches de différentes natures. Le feuillet est constitué d'une couche d'octaèdres de coordination des atomes de cobalt encadrée de part et d'autre par deux feuillets de tétraèdres de coordination. Ces feuillets ainsi formés sont séparés les uns des autres par les molécules



organiques de dicarboxylate unidentates qui se lient par un seul oxygène du groupement  $\text{COO}^-$  à un tétraèdre de Co, de part et d'autre de l'espace interfeuillelet (Figure 87 d'après [KUR03]). Du fait de l'organisation des feuillettes en tri-couche, ce dernier est plus large ce qui entraîne une augmentation de la distance  $d_0$  qui n'est alors pas de l'ordre de la longueur de  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4^{2-}$ .



**Figure 87 : Structure de  $\text{Co}_5(\text{OH})_8(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4).4\text{H}_2\text{O}$  d'après [KUR03] modèle hypothétique pour Co-C6 (voir aussi chapitre II Figure 7)**

Cependant, ces liaisons semblent être très désordonnées, ce qui modifie la géométrie de l'espace interfeuillelet et qui empêche la détermination précise de la structure cristallographique, malgré un enregistrement du diffractogramme RX de très bonne qualité. L'indexation par X-Cell a cependant permis de déterminer plusieurs modèles de mailles (Tableau 53) proches de la maille déterminée pour  $\text{Co}_5(\text{OH})_8(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4).4\text{H}_2\text{O}$  aussi appelé CDCC. $4\text{H}_2\text{O}$  dans [KUR03] (voir Chapitre II, Tableau 5). La résolution structurale est en cours.

**Tableau 53 : Modèles de mailles pour Co-C6 et modèle de Co CDCC. $4\text{H}_2\text{O}$**

Modèle	Groupe d'espace	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha^\circ$	$\beta^\circ$	$\gamma^\circ$
[KUR03]	Imma	12,456	29,027	5,3996	90	90	90
<b>1</b>	P-1	13,756	6,640	6,188	65,375	101,622	100,750
<b>2</b>	P-1	13,80	12,46	6,75	78,40	103,82	95,63
<b>3</b>	P 2/c	5,384	6,229	27,129	90	99,31	90

## 6.2.6. Propriétés magnétiques

La mesure de la susceptibilité alternative indique que le composé est de nature ferrimagnétique en dessous de 57 K. En effet, les courbes enregistrées  $\chi'$  et  $\chi''$ , montrées à la Figure 88, présentent un pic fin à cette même température qui représente la température de mise en ordre de type ferromagnétique de Co-C6.

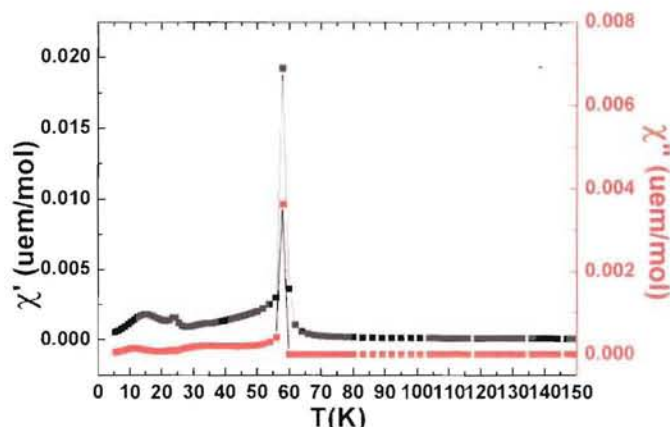


Figure 88 : Susceptibilité AC en fonction de la température de Co-C6 à 100 Hz

Les courbes de  $\chi_{DC}$  en fonction de la température et son inverse sont reportées à la Figure 89. Lors de la diminution de la température, la susceptibilité augmente lentement de 300 K à 75 K de  $0,5 \cdot 10^{-4}$  uem/g à  $2,6 \cdot 10^{-4}$  uem/g, puis elle grimpe rapidement à la valeur de  $1,27 \cdot 10^{-3}$  à 47 K pour s'y stabiliser jusqu'à 33 K, température où  $\chi_{DC}$  se remet à augmenter.

La Figure 88 est aussi à comparer avec la figure 9 dans [KUR03]. Deux transitions sont également signalées sur la courbe du  $\chi'$ , dont une anomalie vers 23 K. D'après une étude sur des monocristaux orientés de la phase  $\text{Co}_5(\text{OH})_8(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , cette anomalie dépend de l'orientation. Les auteurs concluent qu'elle est intrinsèque au composé, et qu'elle n'est donc pas due à une impureté. Il est très probable qu'il en soit de même pour  $\text{Co}_5(\text{OH})_8(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

L'évolution de  $\chi_{DC}$  avec l'anomalie vers 25 K est comparable à celle du composé CCDC.4H<sub>2</sub>O (Figure 89).

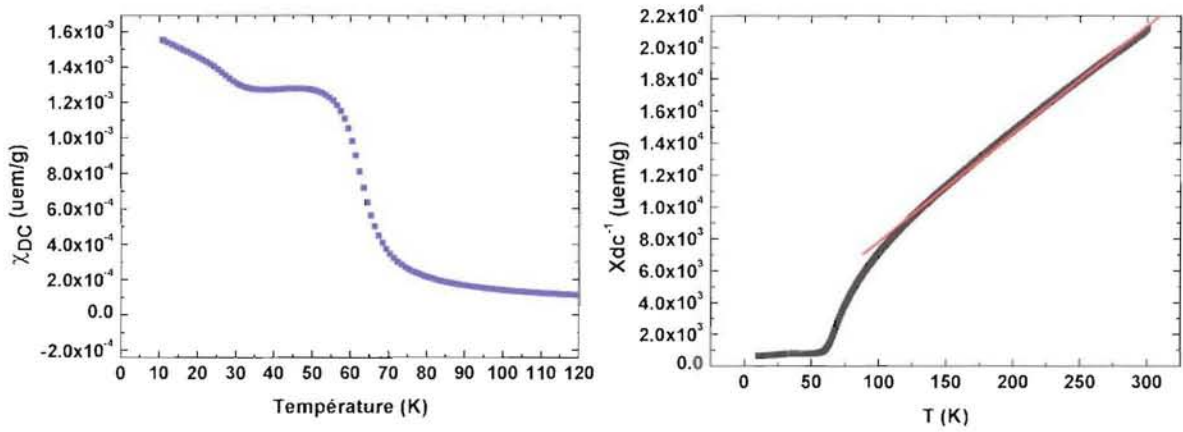


Figure 89 :  $\chi_{DC} = f(T)$  et  $1/\chi_{DC} = f(T)$  à 1 Tesla avec le fit de la courbe

La courbe  $1/\chi_{DC} = f(T)$  a été modélisée afin de déterminer sa pente et ainsi d'accéder aux valeurs suivantes :  $\mu_{\text{effCo}^{2+}} = 3,9 \mu_B$  et  $\theta_P = -16,3 \text{ K}$ . Cette valeur de  $3,9 \mu_B$  par atome de Co été calculée sur la base de la formule la plus probable  $\text{Co}_5(\text{OH})_8(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , elle correspond à un moment magnétique de Co(II) où la contribution orbitale est totalement éteinte.

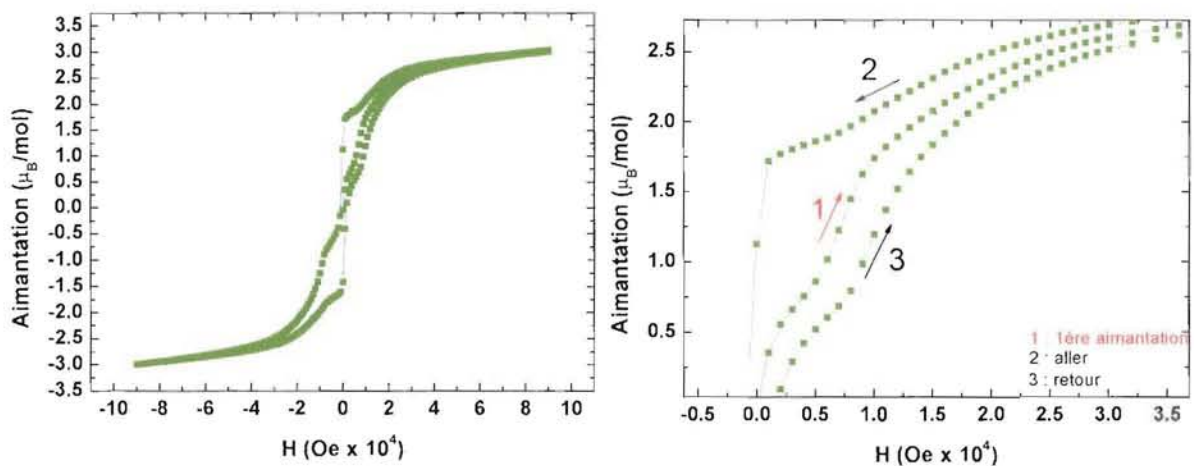


Figure 90 : Cycle d'aimantation de Co-C6 à 5 K(gauche)

et zoom sur la partie encadrée (droite)

Le cycle d'aimantation mesuré à 5 K est montré à la Figure 90. Son allure est relativement complexe. Il montre une chute brutale (ou un saut selon le sens) lors du changement de signe du champ appliqué et ceci seulement après une première aimantation. On peut observer une rémanence assez importante de  $1,7 \mu_B$  et un champ coercitif quasiment nul.



### 6.2.7. Discussion

Le composé  $\text{Co}_5(\text{OH})_8(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  présente des similitudes et des différences avec le composé  $\text{Co}_5(\text{OH})_8(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Leurs structures cristallographiques sont probablement très proches. En effet, les mesures UV réalisées sur Co-C6 permettent de confirmer la double coordination des atomes de Co : tétraédrique et octaédrique, qui est une des particularités de la structure de type hydrozincite qui a été déterminée pour CCDC.4H<sub>2</sub>O. D'autre part, l'indexation du diffractogramme de Co-C6 par le logiciel X-Cell conduit à la détermination de modèles de mailles proches ou apparentées. De plus, les propriétés magnétiques sont comparables. Les ions magnétogènes se présentent sous la forme de deux sous-réseaux au sein des deux composés (octaèdres et tétraèdres couplés de façon antiferromagnétique) ce qui entraîne pour les deux produits un comportement global ferrimagnétique dont le moment à saturation  $M_s = 2,6 \mu_B$  est la différence entre les deux sous-réseaux au lieu de  $3 \mu_B$  dans la théorie). D'autre part, malgré la partie organique différente (adipate dans Co-C6 et trans 1,4-cyclohexanedicarboxylate dans CDCC.4H<sub>2</sub>O), la distance interfeuille reste très proche avec  $d_0 = 14,3 \text{ \AA}$  et  $d_0 = 14,5 \text{ \AA}$  pour Co-C6 et CDCC.4H<sub>2</sub>O respectivement. Mais la différence la plus prononcée est visible grâce aux courbes d'aimantation des composés : si Co-C6 présente un champ coercitif quasiment nul, il est de l'ordre de 2 Tesla pour CCDC.4H<sub>2</sub>O.

D'autre part, la différence  $\Delta\nu$  entre les bandes d'élongations du groupement  $\text{COO}^-$  lors de la mesure infrarouge est de l'ordre de  $130 \text{ cm}^{-1}$  dans Co-C6, ce qui est une valeur inférieure à toutes celles que l'on a déterminé dans les composés répertoriés dans ce mémoire. D'après [NAK63], ceci laisse à penser que le mode de coordination des molécules de dicarboxylates est plutôt ionique et non unidentate comme le propose Kurmoo et al. pour CDCC.4H<sub>2</sub>O.

### 6.3. Résumé

Les principaux résultats sont résumés dans le tableau 54. Les propriétés magnétiques de quatre nouveaux composés au nickel et au cobalt à base d'adipate et de subérate ont pu être analysés à la lumière des structures locales montrant les chemins de superéchange. Cependant, le composé à base de cobalt et d'adipate n'a pas la formule  $M_5(\text{OH})_6(\text{C}_n\text{H}_{2n-4}\text{O}_4)_2$  comme avec  $M = \text{Ni}$  et  $n = 6$  et  $8$  ou  $M = \text{Co}$  et  $n = 6$ , mais cristallise suivant  $\text{Co}_5(\text{OH})_8(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . La structure de ce dernier est probablement dérivée de la structure hydrozincite, mais cela reste à vérifier.

**Tableau 54 : Propriétés magnétiques des composés M-Cn**

Formule	M(g)	Coord.	T <sub>m</sub> (K)	C (uem.K/mol)	θ <sub>p</sub> (K)	μ <sub>eff</sub> (μ <sub>B</sub> )	Ms (à 9T) en μ <sub>B</sub> /u.f.	Comport.
Ni <sub>5</sub> (OH) <sub>6</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	685,09	Octa	26,5	7,0	- 227,8	3,56	1,07	A.F. méta
Ni <sub>5</sub> (OH) <sub>6</sub> (C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	741,20	Octa	19,3	6,08	- 243	3,12	0,55	A.F.
Co <sub>5</sub> (OH) <sub>6</sub> (C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	740,65	Octa	16,2 et 10,7	12,42	- 14,9	4,42	4,95	Ferro
Co <sub>5</sub> (OH) <sub>8</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> ). 5H <sub>2</sub> O (incertain)	660,65	Octa et tétra	57	9,78	- 16,3	3,9	3,9	Ferro

## Conclusion générale

L'objectif de cette thèse à caractère fondamental était avant tout d'apporter une contribution au domaine des composés hybrides de type hydroxydicarboxylates de métaux de transition (MT) et de mettre en lumière leurs propriétés cristallographiques. De nouveaux composés ont été élaborés, par voie hydrothermale le plus souvent, et leurs propriétés structurales et magnétiques, dans le cas d'ions métalliques magnétogènes (Mn, Fe, Co, Ni, Cu), ont été établies. Il faut savoir qu'assez peu de structures cristallographiques d'hydroxycarboxylate de MT ont été élucidées. Dans le chapitre bibliographique, tout au plus une quinzaine a pu être répertoriée. Par contre, beaucoup de travaux sur les propriétés magnétiques, notamment pour les composés de métaux divalents tels que Cu(II), Ni(II), Co(II) existent. Mais, souvent, les structures associées aux propriétés sont seulement hypothétiques et les données structurales précises (positions atomiques, distances interatomiques, angles de liaison) font défaut, le lien entre structure et propriétés est donc difficile à établir avec certitude.

Cet objectif d'établir ce lien entre structure et propriétés a pu être réalisé par la synthèse des composés modèles présentés dans ces travaux. Les anions organiques ayant été choisis pour l'élaboration de ces matériaux sont des molécules simples, telles que les anions aromatiques téréphthalates ( $\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2$ )<sup>2-</sup> et les anions linéaires subérates ( $\text{O}_2\text{CC}_4\text{H}_8\text{CO}_2$ )<sup>2-</sup> et adipates ( $\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_{12}\text{CO}_2$ )<sup>2-</sup>. Le choix des dicarboxylates (plutôt que des monocarboxylates) était dicté par le souci d'obtenir des composés bien organisés grâce au caractère structurant de telles molécules. Les structures ont été résolues par les méthodes de résolution structurale *ab-initio* à partir des données de diffraction sur poudre des rayons X, concept novateur pour le laboratoire, ou sur monocristal.

Le chapitre I était la partie expérimentale où les techniques utilisées pour caractériser de manière systématiques les matériaux synthétisés (DRX, analyse thermique, analyse optique, spectrométrie IR et UV, analyse chimique) sont brièvement décrites, ainsi que les divers logiciels de résolution structurale et les interfaces graphiques. Il faut noter cependant 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 utilisée avec succès.

Dans le Chapitre II, les quinze types structuraux déterminés sur poudre ou sur monocristal entre 1998 et 2005, ont été répertoriés afin que les structures déjà établies et leurs propriétés viennent étayer les résultats des composés présentés les chapitres suivants. Avec un classement simple par dimensionnalité et les caractéristiques de base des composés, telles que la représentation des polyèdres de coordination des métaux et le mode de connexion de ces polyèdres, puisque cet aspect cristallographique est crucial pour la compréhension des propriétés magnétiques dans le cas de composés à cations métalliques magnétogènes, on a ainsi une idée claire des composés de la famille des composés du titre.

Dans les chapitres III à VI sont relatés les nouveaux composés découverts lors de ses travaux.

Le chapitre III concernait les composés de formule générale  $M(II)_2(OH)_2(C_8H_4O_4)$  avec  $M(II) = Cu, Co, Fe, Mn$ . Tous ces composés ont des structures cristallographiques très semblables dont le représentant type est  $Co(II)_2(OH)_2tp$  ( $tp = C_8H_4O_4^{2-}$ ) de symétrie monoclinique. Ce sont des composés lamellaires, c'est-à-dire bidimensionnels, définis par la structure en feuillets des hydroxydes métalliques. Il a été clairement établi par analyse Rietveld que les composés au Fe et au Mn sont des isotypies. Par les méthodes de résolution structurale ab-initio, il a été montré que le représentant au cuivre présentait une forte distorsion triclinique due à l'effet Jahn-Teller.

D'autre part, alors que les composés monocliniques à base de Fe ( $T_N = 65$  K) et de Mn sont antiferromagnétiques, tout comme le composé au cobalt ( $T_N = 48$  K), celui au cuivre est ferromagnétique avec une température de transition de 4,5 K. Les structures cristallographiques locales ont permis d'établir les chemins des interactions magnétiques et ainsi d'explicitier ces comportements magnétiques.

Une autre étude intéressante incluse dans ce chapitre concerne l'étude de composés bimétalliques Cu-Co. Elle montre que l'incorporation de cuivre dans la phase au cobalt et de cobalt dans la phase au cuivre est possible, mais limitée à 15% environ en raison des contraintes apportées par la déformation Jahn-Teller. Ces faibles taux de dopages ont suffi à modifier les propriétés magnétiques des composés homométalliques.

Le chapitre IV traitait du composé nommé aqua-hydroxytéraphthalate de nickel. Comme le composé  $\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{tp}$  n'a pu être élaboré car il est probablement instable thermodynamiquement, un nouveau composé de formule  $[\text{Ni}_3(\text{OH})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a été synthétisé et sa structure entièrement résolue à partir des méthodes ab-initio sur poudre. Sa structure est différente des composés précédents avec un caractère 1D, car formés de chaînes d'octaèdres plutôt que de feuillets. Le composé ne présente pas d'ordre magnétique, contrairement à un composé voisin et ferrimagnétique, trouvé dans la littérature et signalé au chapitre II, le composé  $[\text{Ni}_3(\text{OH})_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (l'aqua-fumarate de nickel). La comparaison de leur structure cristallographique a permis de comprendre leur comportement magnétique différent.

Dans le chapitre V, l'étude porte sur les composés à base de zinc dans le système  $\text{ZnOHtp}$ . Deux nouvelles phases très originales ont été mises en évidence, une phase "cinétique" de composition  $\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{tp}$  et une phase thermodynamiquement stable de composition  $\text{Zn}_3(\text{OH})_4(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)$ . L'originalité de ces structures, déterminées par les méthodes ab-initio sur poudre et sur monocristal respectivement, est la coordination des atomes de zinc. Elle est pentaédrique dans la première phase et non plus octaédrique comme les composés au cobalt, cuivre ou manganèse de composition similaire, et pentaédrique, tétraédrique et octaédrique à la fois dans la deuxième phase.

Dans le chapitre VI, les molécules organiques utilisées cette fois-ci pour être greffées aux feuillets d'hydroxydes étaient des dicarboxylates linéaires. Dans les systèmes  $\text{M(II)-OH-C}_6\text{H}_8\text{O}_4$  et  $\text{M(II)-OH-C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$  avec  $\text{M(II)} = \text{Ni}$  et  $\text{Co}$ , quatre nouvelles phases ont été identifiées. Les trois premiers  $\text{Ni}_5(\text{OH})_6(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4)$ ,  $\text{Ni}_5(\text{OH})_6(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4)$ ,  $\text{Co}_5(\text{OH})_6(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4)$  sont des structures cristallographiques identiques et originales et  $\text{Co}_5(\text{OH})_8(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  de structure apparentée à celle de l'hydrozincite  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{CO}_3)_2$ .

La structure cristallographique des trois premiers composés, établie par DRXP a un caractère 2D avec des feuillets d'hydroxydes métalliques constitués par la connexion d'octaèdres joints par les arêtes. Il faut noter que les feuillets y présentent des lacunes ou micropores de quatre angstroms de diamètre. Le comportement magnétique des composés à base de nickel est antiferromagnétique avec des  $T_N = 27$  K et 19 K. Le comportement magnétique de  $\text{Ni}_5(\text{OH})_6(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4)$  sous champ montre l'apparition d'une transition métamagnétique vers 5 Tesla à 2 K. Le composé au cobalt de composition et de structure identique a un comportement ferromagnétique en dessous de  $T_C = 16$  K. Les propriétés de ces

composés ont été analysées au regard des structures locales et des chemins d'échange afin d'expliquer leurs différences.

Le comportement magnétique de  $\text{Co}_5(\text{OH})_8(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  est ferrimagnétique avec  $T_C = 57 \text{ K}$ . Un comportement magnétique complexe est observé sous champ. L'interprétation des propriétés magnétiques est réalisée sur la base d'une structure de type hydrozincite où deux sous réseaux de cobalt octaédrique et tétraédrique se couplent antiferromagnétiquement, et par analogie à la structure de  $\text{Co}_5(\text{OH})_8(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [KUR03].

En annexe, est présentée la structure d'un composé de type dicarboxylate métallique obtenu sous forme de monocristal ainsi que ses propriétés magnétiques.

Pour résumer, dans ce mémoire, six structures nouvelles dont quatre ont été résolues par les méthodes sur poudre et deux sur monocristal. Il a été déterminé par analyse Rietveld les isotopies, et les propriétés magnétiques de ces composés ont été mesurées. A chaque fois que cela était possible le lien entre la structure et les propriétés a été démontré.

Un certain nombre de perspectives découlent de ces différents résultats. Les conclusions apportées par l'étude de la solution solide de type  $\text{M}_5(\text{OH})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_4$  [KIM01] laissent à penser que, contrairement au système bimétallique  $(\text{Co}_{(1-x)}\text{Cu}_x)_2(\text{OH})_2\text{-tp}$ , les systèmes Co-Mn, Co-Fe et Mn-Fe pourraient exister de bout en bout. L'étude reste à faire.

La structure de  $\text{Co}_5(\text{OH})_8(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  doit être résolue par les méthodes de résolution à partir des données de diffraction des rayons X sur poudre.

Comme les structures des composés Ni-C6, Ni-C8 et Co-C8 sont poreuses, il serait intéressant de compléter leur étude par des mesures d'adsorption.

Les mesures magnétiques des hydroxydicarboxylates à chaînes linéaires pourraient sans doute 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 interactions d'échange.

Enfin, dans l'optique de la recherche de nouveaux composés hybrides, il est envisagé d'utiliser des porphirines carboxylatées comme composante organique.



## Bibliographie

- [ABD02] S. Abdelouhab, Mémoire de DEA (2002)
- [ABD05] S. Abdelouhab, M. François, E. Elkaim, P. Rabu, *Solid State Sciences* 7 (2005) 227-232
- [ACC03] <http://www.accelrys.com/products/mstudio/modeling/crystallization/reflex.html>
- [ALT99] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, B. Carrozzini, C. Giacovazzo, A. Guaguiardi, A.G.G. Moliterni, G. Polidori, R. Rizzi, *EXPO, J. Appl. Cryst.* 32 (1999) 339-340
- [BIR72] M. J. Bird, T. R. Lomer, *Acta Cryst.* B28 (1972) 242-246
- [BLE95] R. H. Blessing, Programm SORTAV, *Acta Cryst.* A51 (1995) 33
- [BOR57] A. S. Borovik-Romanov, M. P. Orlava, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 32 (1957) 1255
- [BOU89] C. Boudias, D. Monceau, *CaRIne* 4.0 et 3.1, 1989-2003  
<http://pro.wanadoo.fr/carine.crystallography/>
- [BRU01] <http://www.brucker-axs.de>
- [BUR03] M.C. Burla, M. Camalli, B. Coarozzini, G.L. Cascarano, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagna, *SIR2002, J. Appl. Cryst.* 36 (2003) 1103
- [CAN97] J. Cano, G. De Munno, J.-L. Sanz, R. Ruiz, J. Faus, F. Lloret, M. Julve, A. Caneschi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1997) 1923
- [CAR86] R. L. Carlin, *Magnetochemistry*, Springer-Verlag, Berlin (1986)
- [CAR06] A. Carton, S. Abdelouhab, G. Renaudin, P. Rabu, M. François, *Solid State Sciences* (on line since may 2006)
- [CHO03] C. R. Choudhury, A. Datta, V. Gramlich, G. M. G. Hossain, K. M. A. Malik, S. Mitra, *Inorganic Chemistry Communications* 6 (2003) 790-793
- [CLE94] R. Clément, P. G. Lacroix, D. O'Hare, J. Evans, *Adv. Mater.* 6 10 (1994) 794-797
- [DES71] J. Desportes, P. Mollard, J. Penelon, S. Le Bihan, M. Figlantz, *Comptes Rendus des Séances de l'Accadémie des Sciences, Série B : Sciences Physiques* 272(8) (1971) 449-52
- [DRI98] M. Drillon, P. Panissod, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 188 (1998) 93-99
- [FAR97] L. J. Farrugia, Ortep for Windows, *J. Appl. Cryst.* 30 (1997) 565
- [FAR99] L. J. Farrugia, SHELX97, *J. Appl. Cryst.* 32 (1999) 837-838

- [FAV04] V. Favre-Nicolin, R. Cerny, Z. Krystallogr. 219 (2004) 847-856
- [FER05] G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, Acc. Chem. Res. 38 (2005) 217-225
- [FEY03] R. Feyerherm, A. Loose, P. Rabu, M. Drillon, Solid State Sciences 5 (2003) 321-326
- [FOR02] P. M. Forster, A. K. Cheetham, Angew. Chem. Int. Ed. 41 3 (2002) 457-459
- [FOR04] P. M. Forster, A. R. Burbank, C. Livage, G. Férey, A. K. Cheetham, Chem. Commun. (2004) 368-369
- [FUJ96] W. Fujita, K. Agawa, Inorg. Chem. 35 (1996) 1915
- [FUJ99] W. Fujita, K. Awaga, T. Yokoama, Appl. Clay Sci. 15 (1999) 281
- [HOR00] C. Hornick, P. Rabu, M. Drillon, Polyedron 19 (2000) 259
- [GHE94] N.-E. Ghermani, C. Lecomte, C. Rapin, P. Steinmetz, J. Steinmetz, B. Malaman, Acta Cryst. B50 (1994) 157-160
- [GHO64] S. Ghose, Acta Cryst. 17 (1964) 1051-1057
- [GOO63] J. B. Goodenough, "Magnetism and chemical bond", Wiley and Sons : New-York (1963)
- [GUI02] N. Guillou, S. Pastre, C. Livage, G. Férey, Chem. Commun. (2002) 2358-2359
- [GUI03] N. Guillou, C. Livage, W. von Beek, M. Noguès, G. Férey, Angew. Chem. Int. Ed. 42 6 (2003) 644-647
- [HOR00] C. Hornick, P. Rabu, M. Drillon, Polyhedron 19 (2000) 259-266
- [HUA00] Z.-L. Huang, M. Drillon, N. Masciocchi, A. Sironi, J.-T. Zhao, P. Rabu, P. Pannissod, Chem. Mater. 12 (2000) 2805-2812
- [KIM99] Y. Kim, D.-Y Jung, Bull. Korean Chem. Soc. 20 7 (1999) 827-830
- [KIM01] Y. Kim, D.-Y Jung, K.-P. Hong, G. Demazeau, Solid State Sciences 3 (2001) 837-846
- [KON04] K. O. Kongshaug, H. Fjellvag, Solid State Chemistry 117 (2004) 1852-1857
- [KUM02] H. Kumagai, Y. Oka, M. Akita-Tanaka, K. Inoue, Inorganica Chimica Acta 332 (2002) 176-180
- [KUM04] H. Kumagai, Y. Oka, S. Kawata, M. Ohba, K. Inoue, M. Kurmoo, H. Okawa, Polyedron 22 (2004) 1917-1920
- [KUR99a] M. Kurmoo, J. Mater. Chem. 9 (1999) 2595-2598
- [KUR99b] M. Kurmoo, Chem. Mater. 11 (1999) 3370-3378
- [KUR01] M. Kurmoo, H. Kumagai, M. A. Green, B. W. Lovett, S. J. Blundell, A.

- Arzhang, J. Singleton, *Journal of Solid State Chemistry* 159 (2001) 343-351
- [KUR03] M. Kurmoo, H. Kumagai, S. M. Hughes, C. J. Kepert, *Inorganic Chemistry* 42 (2003) 6709-6722
- [LAG95] V. Laget, S. Rouba, P. Rabu, C. Hornick, M. Drillon, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 154 (1996) L1-L7
- [LAG99] V. Laget, C. Hornick, P. Rabu, M. Drillon, *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 169
- [LIV98] C. Livage, C. Egger, M. Nogues, G. Férey, *J. Mater. Chem.* 8 (1998) 2743-2747
- [LIV99] C. Livage, C. Egger, G. Férey, *Chem. Mater.* 11 (1999) 1546-1550
- [LOI05] T. Loiseau, H. Muguerra, G. Férey, M. Haouas, F. Tautelle, *Journal of Solid State Chemistry*, 178 (2005) 612-628
- [LOV01] B. W. Lovett, S. J. Blundell, H. Kumagai, M. Kurmoo, *Synthetic Metals* 121 (2001) 1814-1815
- [MA03] A.-Q. Ma, L.-G. Zhu, *Inorganic Chemistry Communications* 7 (2004) 186-188
- [MAR00] D. Martien, *Introduction to: AC Susceptibility* (2000) Quantum Design, [www.qdusa.com](http://www.qdusa.com)
- [MIN01] D. Min, S. Soo Yoon, C. Lee, C. Yeon Lee, M. Suh, Y.-J. Hwang, W. Seok Han, S. W. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2001, 22, n°5, 531
- [NAK63] K. Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", Wiley and Sons : New-York (1963) 2<sup>ème</sup> éd.
- [NON98] NONIUS BV, Programme COLLECT Nonius BV, Delft. (1998)
- [OGA00] S. Ogata, H. Tagaya, M. Karasu, J.-I. Kadokawa, *J. Mater. Chem.* 10 (2000) 321-327
- [OTW97] Z. Otwinowski, W. Minor, *Methods Enzymol.*, 1997, 276, 307-326
- [PRI03] D. J. Price, S. R. Batten, B. Moubaraki, K. S. Murray, *Polyedron* 22 (2003) 2161-2167
- [QDU06] <http://www.qdusa.com>
- [RAB96] P. Rabu, S. Rouba, V. Laget, C. Hornick, M. Drillon, *Chem. Comm.* (1996) 1107
- [RAB99] P. Rabu, C. Hornick, M. Drillon, *Lettre des Sciences Physiques* 68 (Nov-Déc 1998-Jan 1999), 31-34
- [RAB01] P. Rabu, Z.-L. Huang, C. Hornick, M. Drillon, *Synthetic Metals* 122 (2001) 509-515
- [RAO04] C. N. R. Rao, S. Natarajan, R. Vaidhyanathan, *Angew. Chem. Int. Ed.* 43 (2004)

1466-1496

- [RAP01] J.-P. Rapin, Thèse de l'Université H. Poincaré, Nancy I (2001)
- [REN98] G. Renaudin, Thèse de l'Université H. Poincaré, Nancy I (1998)
- [ROD01] J. Rodriguez-Carvajal, Programme Fullprof (2001)
- [ROU 94] F. Rouessac, A. Rouessac, "Analyse Chimique : Methodes et Techniques Instrumentales Modernes (2ème Edition), Masson, Paris (1994)
- [RUE02] J.-M. Rueff, N. Masciocchi, P. Rabu, A. Sironi, A. Skoulios, Chem. Eur. J. 8 8 (2002) 1813-1820
- [SER02] C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Noguès, G. Marsolier, D. Louër, G. Férey, J. Am. Chem. Soc. 124 (2002) 13519-13526
- [SHA76] R. D. Shannon, Acta Cryst. A32 (1976) 751-767
- [SHE70] F. G. Sherif, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop. 9 (1970) 408-413
- [TAI03] M. Taibi, thèse de l'Université D. Diderot, Paris 7 (2003)
- [TRA05] D. T. Tran, X. Fan, D. P. Brennan, P. Y. Zavalij, S. R. J. Oliver, Inorganic Chemistry, 44 18 (2005) 6192-6196
- [VAI02] R. Vaidyanathan, S. Natarajan, C. N. R. Rao, Inorganic Chemistry 41-20 (2002) 5226-5234
- [ZHE03] Y.-Q. Zheng, H.-Z. Xie, Solid State Sciences 177 (2004) 1352-1358

## Annexe

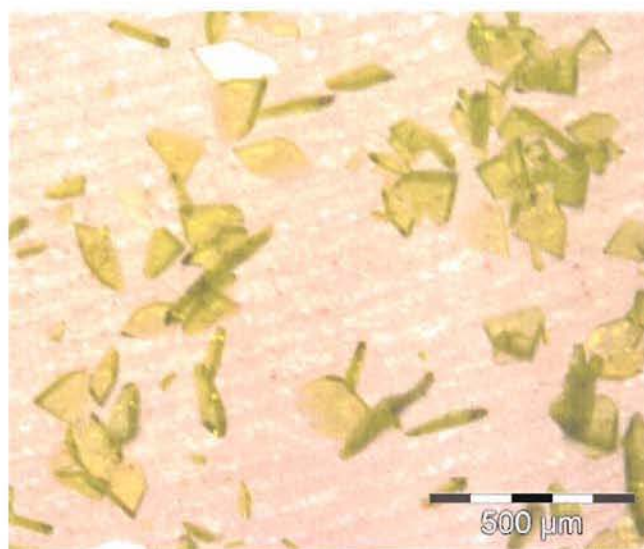
Le composé présenté dans cette dernière partie est un produit cristallisé qui a été synthétisé lors de ces travaux. Le fait qu'il ait été obtenu sous forme de cristaux a permis une analyse plus aisée que s'il avait été obtenu sous forme de poudre. Cependant, la résolution de sa structure a montré qu'il ne faisait pas partie de la famille des hydroxy-dicarboxylates, c'est un dicarboxylate métallique :  $\text{Ni}(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{10})(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)$  (ou Ni-pip-tp).

### **A. Le téréphthalate-piperazine de nickel**

#### **A.1. Synthèse**

Après de nombreux essais infructueux pour synthétiser la phase  $\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{tp}$ , des molécules structurantes de type diamine ont été ajoutées au mélange réactionnel. Dans le cas présent, le mélange constitué de sel de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et de téréphthalate de sodium (2:3) est dissous, dans un premier temps, dans 10 mL d'eau distillée. A cette solution est ensuite ajouté 1 équivalent de piperazine par atome de nickel. Le pH augmente alors jusqu'à 10, puis le volume de la solution est ajusté à 20 mL lors de la mise en bombe. Cette dernière est placée pendant 3 jours dans une étuve à 150°C.

A la sortie de l'étuve, lors de l'ouverture de la bombe après son refroidissement, des cristaux sont présents sur les parois du bécher en téflon.



**Figure 91 : Photographie des cristaux de Ni-pip-tp**

La photographie de la Figure 91 prise à l'aide d'un microscope optique montre les cristaux observés sur le couvercle. Ils sont de la forme de petites plaquettes translucides vert-jaune hexagonales de 150 à 200  $\mu\text{m}$  de long et de 100  $\mu\text{m}$  de large pour une épaisseur de 40  $\mu\text{m}$ .

## A.2. Résolution sur monocristal

Un de ces cristaux ainsi synthétisé est collé sur une tige de silice, puis placé dans le diffractomètre Kappa CCD du service commun de diffractométrie. Les différents paramètres de la collecte sont donnés dans le Tableau 55.

**Tableau 55 : Résultats de la collecte effectuée sur Ni-pip-tp**

Composé	Ni-pip-tp
<b>Formule</b>	$\text{Ni}(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{10})(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)$
<b>M</b>	308,96 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
<b>Température</b>	293(2) K
<b>Longueur d'onde</b>	0,71073 Å
<b>Groupe d'espace</b>	C2/c
<b>a</b>	19,1197(5) Å
<b>b</b>	6,81818(3) Å
<b>c</b>	10,3123(5) Å
<b><math>\beta</math></b>	109,599(2)°
<b>Volume/Z/Densité calculée</b>	1265,8 Å <sup>3</sup> /4/1,621 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
<b>Coefficient d'absorption</b>	1,544 $\text{mm}^{-1}$
<b>F(000)</b>	640
<b><math>\theta</math> balayé</b>	4,04° à 30,47°
<b>Indices limitants</b>	$1 \leq h \leq 27, 0 \leq k \leq 9, -14 \leq l \leq 13$
<b>Réflexions collectées/uniques</b>	14181/1847 [ $R_{\text{int}} = 5,13\%$ ]
<b>Complétion à <math>\theta = 30,47^\circ</math></b>	95,7 %
<b>Méthode d'affinement</b>	Moindre carré
<b>Données/contraintes/paramètres</b>	1847/0/115
<b>Qualité de l'affinement</b>	1,057
<b>Facteur de confiance</b>	$R_1 = 0,0255, wR_2 = 0,0611$
<b><math>[I &gt; 2\sigma(I)]</math></b>	



<b>R indices</b>	R <sub>1</sub> = 0,0329, wR <sub>2</sub> = 0,0628
<b>Résidus</b>	

Etant donné le très faible rendement de la réaction (environ 1 %), il n'a pas été possible de mesurer le thermogramme du produit ce qui aurait permis de donner une piste sur la composition chimique de la structure.

Cependant, à partir de la maille donnée par DENZO, un modèle logique a été déterminé à l'aide d'hypothèses sur la formule chimique probable des cristaux (notamment la présence de piperazine dans le milieu de synthèse) et du logiciel FOX. Les positions atomiques des éléments, affinées par Fullprof sont données dans le Tableau 56.

**Tableau 56 : Positions atomiques, occupation et déplacement thermique du composé**

Atome	x	y	z	Occ	U <sub>eq</sub>
Ni	0	0,1519(1)	0,7500	0,500	0,01533(9)
N	-0,0028(1)	0,3340(2)	0,9085(1)	1,000	0,01746(23)
O1	-0,1104(1)	0,0922(2)	0,7126(1)	1,000	0,02700(24)
O2	0,0565(1)	-0,0757(2)	0,9085(1)	1,000	0,02498(23)
C1	-0,1841(1)	-0,1476(2)	0,5591(2)	1,000	0,02004(27)
C2	-0,1128(1)	-0,0383(2)	0,6243(1)	1,000	0,01909(26)
C3	0,0679(1)	0,3998(2)	0,10113(2)	1,000	0,02228(29)
C4	-0,0553(1)	0,5008(2)	0,8664(2)	1,000	0,02076(28)
C5	-0,2029(1)	-0,2157(2)	0,4250(2)	1,000	0,02325(29)
C6	-0,2317(1)	0,1813(2)	0,6342(2)	1,000	0,02482(31)

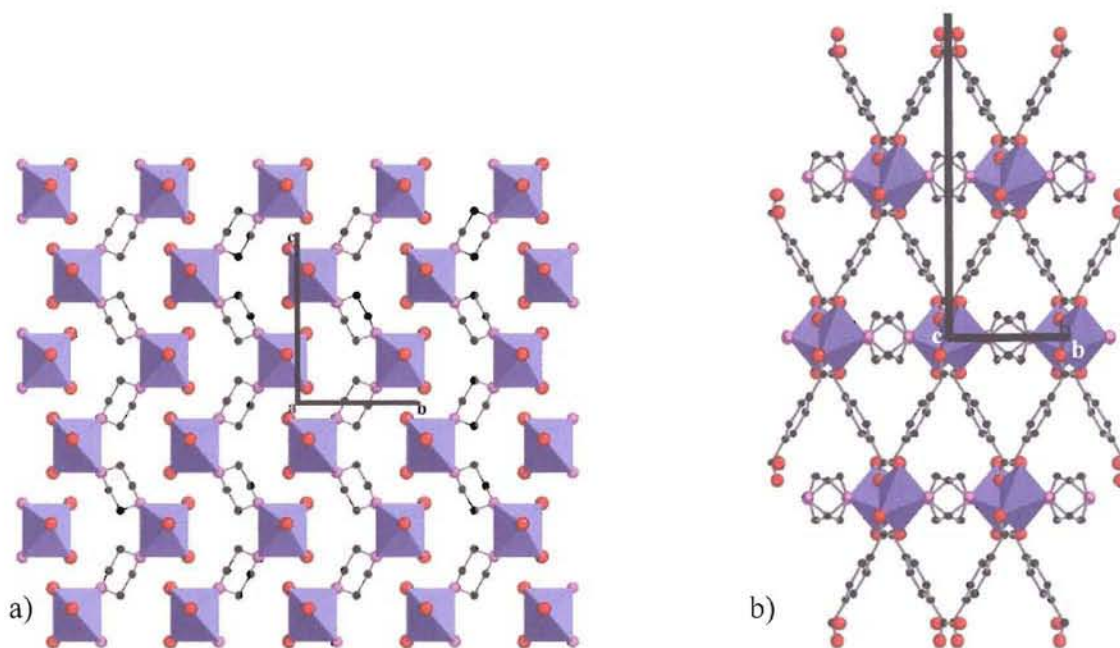
Les distances interatomiques et les angles, répertoriés dans le Tableau 57, seront discutés lors de la description de la structure.

**Tableau 57 : Longueurs de liaisons et valeurs angulaires dans la structure de Ni-pip-tp**

Atome	Atome	Distance(Å)	Atome	Atome	Atome	Angle (°)
Ni	O1	2x2,0531(10)	C6	C1	C5	119,94(0,13)
Ni	O2	2x2,2487(10)	C2	C1	C5	120,34(0,12)
Ni	N	2x2,0682(11)	C2	C1	C6	119,72(0,13)
Ni	Ni	5,5590(17)	C1	C2	O2	120,70(0,12)
C3	N	1,4800(18)	C1	C2	O1	118,80(0,12)
C4	N	1,4811(18)	C4	C3	N	111,6(0,12)
C2	O1	1,2626(17)	C1	C5	C6	120,17(0,13)
C2	O2	1,2586(16)	C1	C6	C5	119,89(0,14)

C1	C2	1,4988(18)
C1	C6	1,3963(20)
C1	C5	1,3882(21)
C5	C6	1,3842(20)
C3	C4	1,5221(20)

Dans cette structure, tous les atomes de nickel sont isolés (Figure 92) . Le site cristallographique de l'atome de Ni est situé au centre d'un octaèdre légèrement allongé formé par quatre atomes d'oxygènes (Ni-O4 :  $2 \times 2,0531 \text{ \AA}$  et Ni-O5 :  $2 \times 2,2487 \text{ \AA}$ ) provenant des groupements  $\text{COO}^-$  terminaux des molécules de tp et de deux atomes d'azote (Ni-N :  $2 \times 2,0682 \text{ \AA}$ ) appartenant à la molécule de piperazine.



**Figure 92 : Organisation dans a) le plan (100) et b) le plan (001)**

L'arrangement dans le plan (100) montre que les octaèdres et les molécules de piperazine forment des chaînes en zig-zag dans la direction globale de **a**. En effet, les deux atomes N (en rose sur la figure) sont présents sur la même arête, ce qui implique cet angle d'environ  $100^\circ$  au sein de la chaîne Ni-pip-Ni. La Figure 92 montre que deux chaînes adjacentes sont indépendantes l'une de l'autre dans le plan de la projection.

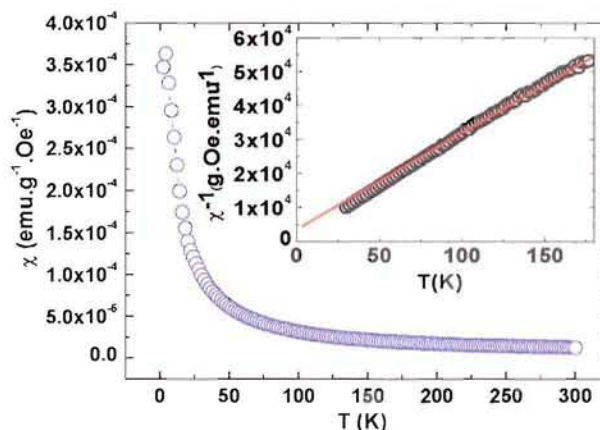
Dans le plan (001), ce sont les chaînes Ni-tp-Ni qui sont indépendantes les unes des autres. Elles forment elles aussi un zig-zag mais d'un angle plus ouvert que Ni-pip-Ni, de l'ordre de  $120^\circ$ . Il coexiste en réalité deux sous-réseaux de ces chaînes, chacune occupant en alternance un plan parallèle à **ab** sur deux, avec une distance interplanaire de  $c/2$ . De plus, chaque sous-réseau est inversé par rapport à celui occupant le plan adjacent. La projection dans le plan (001) (Figure 92b) montre cet entrecroisement qui forme comme un grillage.

### A.3. Mesures magnétiques

Des mesures magnétiques ont été effectuées sur un échantillon de Ni-pip-tp. Ces mesures montrent que le comportement magnétique de ce composé est entièrement paramagnétique. La Figure 93 montre la mesure de la susceptibilité en fonction de la température. Le fit de la courbe de  $1/\chi$  de 0 K à 200 K (en insert), indique que le comportement magnétique suit une loi de Curie-Weiss telle que :

$$1/\chi = 0,9177 T + 1,0977$$

La constante de Curie calculée à partir de cette équation est de  $1,1 \text{ uem.K.mol}^{-1}$  avec  $\theta_p = -3,5 \text{ K}$ . La valeur de  $\mu_{\text{eff}}$  de  $2,95 \mu_B$ , mesurée pour l'atome de  $\text{Ni}^{2+}$  en coordination octaédrique est proche de celle de  $2,83 \mu_B$ , valeur calculée dans le cas où le champ cristallin masque totalement le moment orbital.



**Figure 93 : Susceptibilité magnétique de Ni-pip-tp en fonction de T (100 Hz) et fit de la courbe  $1/\chi=f(T)$  (en insert)**

Ce comportement paramagnétique de Ni-pip-tp n'est pas très étonnant étant donné la structure du produit où tous les atomes de nickel sont indépendants. Il n'y a pas de recouvrement orbitalaire possible entre les atomes de Ni par l'intermédiaire des orbitales p de l'azote étant donné que les octaèdres sont isolés par les molécules organiques.

### A.4. Discussion

Il a été montré par cet exemple que la présence d'additifs dans le milieu réactionnel n'est pas toujours bénéfique, puisque, ici, ils s'insèrent à part entière dans la structure au lieu de jouer un seul effet structurant.

Cette structure est plus à rapprocher des structures des polymères en raison de la présence en son sein de deux types de molécules organiques ainsi que de l'absence des hydroxydes.



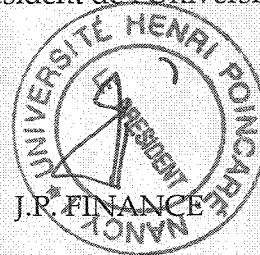
Mademoiselle CARTON Anne

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE HENRI POINCARÉ, NANCY 1  
en PHYSIQUE & CHIMIE DE LA MATIERE & DES MATERIAUX

VU, APPROUVÉ ET PERMIS D'IMPRIMER *N° 1262*

Nancy, le *30/10/06*

Le Président de l'Université



## Cristallochimie de composés hybrides de type hydroxydicarboxylate de métaux de la première série de transition et magnétisme

**Résumé :** Les matériaux hybrides présentent l'avantage d'associer les propriétés des parties organique et minérale afin de présenter des caractères multifonctionnelles. Le choix des matériaux synthétisés ici par la méthode hydrothermale, s'est porté sur les hydroxydicarboxylates de métaux de la 1<sup>ère</sup> série de transition au degré + II afin de pouvoir étudier leurs propriétés magnétiques.

Dans la série  $M(II)_2(OH)_2(C_8H_4O_4)$  avec  $M = Mn, Fe, Co, Cu$ , les composés cristallisent suivant le même modèle qui a pu être déterminé à l'aide des mesures de diffractions des rayons X sur poudre. Les chemins de superéchange sont modifiés dans le cas de Cu en raison de l'effet Yahn-Teller, ce qui entraîne un passage du comportement magnétique d'antiferro à ferro pour ce dernier. Dans la solution solide Co-Cu, la  $T_N$  ou la  $T_C$  (pour les composés base Co ou base Cu respectivement) varie selon le taux de substitution avant d'atteindre une limite qui est elle-aussi due au champ cristallin.

Les structures des composés  $[Ni_3(OH)_2(C_8H_4O_4)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ ,  $Zn_2(OH)_2(C_8H_4O_4)$  et  $Zn_3(OH)_4(C_8H_4O_4)$  ont pu être résolues *ab initio* par la DRX sur poudre pour les deux premiers et sur monocristal pour le dernier.

La dernière famille étudiée est  $M_5(OH)_6(C_nH_{2n-4}O_4)_2$  ( $= M-C_n$ ) avec  $M = Co, Ni$  et  $n = 6, 8$ . Les mesures des propriétés magnétiques des composés Co-C8, Ni-C6 et Ni-C8, qui cristallisent selon la même maille, montre leur évolution selon le type d'ion magnétogène (comportement ferro pour le Co et antiferro pour le Ni) ou la longueur de la chaîne carbonée (évolution de  $T_N$ ). Le modèle du composé Co-C6 proposé dans la littérature est discuté suite à des mesures effectuées sur un échantillon obtenu par la méthode hydrothermale.

**Mots-clés :** Matériaux hybrides, composés lamellaires, relation structure-propriétés, magnétisme, structures locales

## Cristallochemistry and magnetism of hybrid compounds: hydroxydicarboxylate of first transition metal series

**Abstract:** Hybrid compounds afford the advantage to associate the properties of the organic and mineral part in order to present multifunctional behaviours. The compounds synthesized by the hydrothermal way are the first transition metal series (oxidation degree: 2+) hydroxydicarboxylates to study their magnetic properties.

In the  $M(II)_2(OH)_2(C_8H_4O_4)$  series where  $M = Mn, Fe, Co, Cu$ , the compounds follow the same crystallographic model determined from the X ray powder diffraction data. The super exchange ways are modified with the Cu compound because of the Yahn-Teller effect, which modified the magnetic behaviour (antiferro  $\rightarrow$  ferro). In the Cu-Co solid solution, the  $T_N$  or the  $T_C$  (for the base Co or Cu respectively) vary according to the substitution rate. This is in order to reach a limit due to the crystalline field.

The structures of  $[Ni_3(OH)_2(C_8H_4O_4)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ ,  $Zn_2(OH)_2(C_8H_4O_4)$  and  $Zn_3(OH)_4(C_8H_4O_4)$  compounds were been solved *ab initio* with the X Ray powder diffraction for both the firsts compounds and with single crystal data for the third one.

The last studied compound family is  $M_5(OH)_6(C_nH_{2n-4}O_4)_2$  ( $= M-C_n$ ) where  $M = Co, Ni$  and  $n = 6, 8$ . The Co-C8, Ni-C6 and Ni-C8 compounds crystallize in the same structure. The magnetic property data show the evolution in relation to the magnetic cation type (ferro for cobalt and antiferro for copper) or to the carbon chain length ( $T_N$  evolution). The structural model for Co-C6, suggested in the literature, is discussed thanks to new measures recorded with a new sample obtain by the hydrothermal method.

**Keywords:** hybrid materials, lamellar compounds, structure-properties relationship, magnetism, local structures