



Mémoire de Master

Présenté par :

-DJAFRI Siham

-DJAHNINE Souhila

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Chimie des matériaux

Thème :

Elaboration et caractérisations physico-chimiques
de polymères de coordination de zinc et de cobalt
à base de ligands rigides

Soutenu le :10 /07/2019

Devant le jury composé de :

Nom&Prénom	Département d'affiliation	Qualité
SOUICI Abdelhafid	Physique	Président
BRAHMI Daouia	Chimie	Examinatrice
BENMERAD Belkacem	Chimie	Encadreur

2018-2019

Remerciement

*En préambule à ce mémoire nous remerciant **ALLAH** qui nous aide et nous donne la patience et le courage durant ces longues années d'étude.*

*Nous tenons tout particulièrement à adresser nos remerciements les plus vifs d'abord à notre promoteur **Mr B.BENMERAD**, qui nous a fait l'honneur de nous proposer ce sujet et nous guider tout au long de son élaboration, nous lui sommes très reconnaissantes, pour ses conseils, sa disponibilité, et surtout sa patience.*

*Nos sincères considérations et remerciements sont également exprimés aux membres du jury : **Mr A. SOUCI** qui nous fait honneur par sa présence en qualité de président du jury ainsi que **M^{me} D. BRAHMI** et qui a accepté d'examiner ce travail et consacré de son temps pour son évaluation.*

Enfin, Nous souhaitons adresser nos remerciements les plus sincères à tous les enseignants et aux personnes qui nous ont apporté leur aide et qui ont contribué à l'élaboration de ce mémoire ainsi qu'à la réussite de cette formidable année universitaire.

Dédicace

*Avec l'aide d'Allah, le tout puissant, j'ai pu réaliser ce travail que j'ai le grand plaisir de
dédier :*

*A ma très chère mère, qui me donne toujours l'espoir de vivre et qui n'a jamais cessé de prier
pour moi*

*A mon très cher père, pour ses encouragements, son soutien, surtout pour son amour et son
sacrifice.*

*A mes très chères sœurs Kahina et Hakima Pour leurs soutiens, leurs encouragements et les
efforts qu'elles ont entrepris afin de me voir réussir*

A mes beaux-frères Bachir et Sofiane.

A mes tantes, mes oncles, mes cousines et cousins

A tous mes amies.

A ma chère amie et ma binôme : Souhila.

À tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin dans la réalisation de ce travail.

Siham

Dédicace

*Je remercie en premier lieu Allah le tout puissant de m'avoir donné, la force et le courage
d'achever ce travail.*

Je dédie ce travail :

*A mes très chers parents pour leur soutien, leur offert et leur sacrifice pour ma réussite et mon
bonheur. Que dieu les garde et les protège.*

A mes chères sœurs Razika, Soraya, Saida, Sonia et leurs maris ainsi que leurs enfants.

A mes chers frères Salim, Djalal et leurs femmes ainsi que leurs enfants.

A toute ma famille mes oncles, tantes, cousins, cousines et à toute ma grande famille.

A ma meilleur amie, Ma binôme Siham et sa famille.

A tous mes amis(es), mes collègues chaqu'un à son nom.

*A tous les gens qui nous ont aidés pour accomplir ce
travail.*

Souhila

Table des matières

Liste des abréviations et symboles

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale 1

Chapitre I : Généralités sur les polymères de coordination, synthèse hydrothermale et les techniques de caractérisation

I.1)- Les polymères de coordination : 2

I.1.1)- Bref aperçu sur la chimie de coordination : 2

I.1.2)- Introduction : 2

I.1.3)- Définitions : 3

I.1.3.1)- Polymère de coordination : 3

I.1.3.2)- Métaux de transition : 4

I.1.3.3)- Ligand : 4

I.1.3.4)- Les ligands dicarboxylates : 4

I.1.4)- Exemple sur les polymères de coordination : 5

I.1.4.1)- Les MOFs : Solides poreux hybrides : 5

I.1.4.2)- Les MIL (Matériaux de l'Institut Lavoisier) : 6

I.2)- La synthèse hydrothermale : 7

I.2.1)- Définition : 7

I.2.2)- Principe : 8

I.2.2.1)- Procédure générale : 8

I.2.2.2)- Variation des propriétés physico-chimiques des solvants en fonction de la pression (P) et la température (T) : 8

I.2.2.3)- Contrôle des paramètres de synthèse : 8

I.2.2.4)- Matériels :	9
I.2.2.5)- Les avantages de technique hydrothermale :	10
I.3)- techniques de caractérisation :	10
I.3.1)- La spectroscopie infrarouge (IR) :	10
I.3.1.1)- Définition :	10
I.3.1.2)- Principe :	10
I.3.2)- La diffraction des rayons X (DRX) :	11
I.3.2.1)- Définition :	11
I. 3.2.2)- Principe :	12
I.3.3)- L'analyse thermogravimétrique (ATG) :	14
I.3.3.1)- Définition :	14
I.3.3.2)- principe :	14

Chapitre II : Réactifs, matériels, appareils et description des synthèses

II.1)- Introduction :	16
II.2)- Réactifs et Matériels utilisés :	16
II.2.1)- Précurseurs utilisés :	16
II.2.2)- Matériels utilisés :	17
A. Accessoires de laboratoire :	17
B. Verreries de laboratoire :	19
II.2.3)- Appareillages utilisés :	20
II.3)- Description des synthèses des complexes :	22
II.3.1)- La synthèse des complexes de phtalate et isophtalate de cobalt :	22
II.3.2)-La synthèse des complexes de phtalate et isophtalate de Cuivre :	23
II.3.3)-La synthèse des complexes de phtalate et isophtalate de zinc :	23

Chapitre III: Discussion et résultat

III.1)- Introduction	25
III.2)- Les composés d'isophtalate de zinc	25
III.2.1)- Le premier complexe obtenu à partir du nitrate de zinc et de l'acide isophtalique (TB3)	25
III.2.2)-Le deuxième complexe obtenu à partir du nitrate de zinc et l'acide isophtalique (TB3F)	29
III.2.3)- Le premier complexe obtenu à partir du chlorure de zinc et de l'acide isophtalique (OT2).....	32
III.2.4)- Le deuxième complexe obtenu à partir du chlorure de zinc et de l'acide isophtalique (OT2F)	36
III.3)- Le composé de phtalate de zinc(OT1F).....	38
III.4)- Le composé de phtalate de cobalt(CZ3).....	42
III.5)- Le composés d'isophtalate de cobalt	45
III.5.1)- Le premier composé obtenu à partir du chlorure de cobalt et l'acide isophtalique (CN1)	45
III.5.2)- Le deuxième composé obtenu à partir du chlorure de cobalt et l'acide isophtalique (CN1F)	45
Conclusion générale	48

Liste des abréviations et symboles

MOF: metal-organic framework

L'IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry

BDC : acide benzène dicarboxylique

DMF : Diméthyl Formamide

SBU : unité de base (ou Secondary Building Unit)

MIL : matériaux de l'Institut Lavoisier

IR : infrarouge

DRX : diffraction des rayons X

ATG : L'analyse thermogravimétrique

T% : transmittance

°C : degré Celsius

g : gramme

cm: centimètre

mL: millilitre

M : molarité

mmol: millimole

mol: mole

P: pression

P_c : pression critique

pH : potentiel d'hydrogène

T : Température

T_c : Température critique

P_c : pression critique

V_c : volume critique

T_e : Température d'ébullition

p : pression

atm : atmosphère

Å : Angstrom

v_s : vibration d'élongation symétrique

v_{as} : vibration d'élongation asymétrique

γ : vibration de déformation (hors du plan)

ν : fréquence

$\bar{\nu}$: nombre d'onde

λ : longueur d'onde

Cu : cuivre

Co : cobalt

Zn : zinc

CN1 : l'acide isophtalique et chlorure de Cobalt

CN2 : l'acide phtalique et chlorure de Cobalt

AG5 : l'acide isophtalique et nitrate de Cobalt

KG5 : l'acide isophtalique et nitrate de zinc

CZ3 : l'acide phtalique et nitrate de Cobalt

DR1 : l'acide phtalique et chlorure de cuivre

DR2 : l'acide isophtalique et chlorure de cuivre

DBH6 : l'acide isophtalique et chlorure de cuivre

OT1 : l'acide phtalique et chlorure de zinc

OT2 : l'acide isophtalique et chlorure de zinc

TB3 : l'acide isophtalique et nitrate de zinc

Liste des figures

Figure I.1 : Formation d'un polymère de coordination unidimensionnel .	4
Figure I.2 : Structure type d'un réseau de MOF, les ligands organiques en bleu relient entre eux les ions métalliques en vert (partie inorganique).	5
Figure I.3 : Structure des MOF-2	6
Figure I.4 : Structure des MOF-2 à base de Zn(II) avec des unités	6
Figure I.5 : structure des MIL-101(Cr).	7
Figure I.6 : Diagramme de Clapeyron de l'eau	8
Figure I.7 : Matériels nécessaires pour la synthèse hydrothermale (téflon et autoclave).	9
Figure I.8 : Schéma du principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre IR	11
Figure I.9 : Schéma de diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires (principe de la loi de Bragg).	12
Figure I.10 : Schéma d'un diffractomètre à compteur.	13
Figure I.11 : Dispositifs ATG	15
Figure II.1 : Acide phtalique	16
Figure II.2 : Acide isophtalique.	17
Figure II.3 : Agitateur magnétique	17
Figure II.4 : Etuves.	18
Figure II.5 : Balance analytique	18
Figure II.6 : pH-mètre BOECO Germany BT-675.	19
Figure II.7 : Autoclaves 23mL.	19
Figure II.8 : Spectrophotomètre IR	20
Figure II.9 : Diffractomètre à rayons X.	20
Figure II.10 : Analyseur thermogravimétrique (ATG).	21
Figure III.1 : La superposition de deux spectres IR de complexe (TB3) et l'acide isophtalique...	26
Figure III.2 : Diffractogramme du complexe isophtalate de zinc (TB3)	28
Figure III.3 : Thermogramme du complexe isophtalate de zinc(TB3)	29
Figure III.4 : La superposition des spectres IR du complexe (TB3F) et de l'acide isophtalique...	30
Figure III.5 : Diffractogramme du complexe isophtalate de zinc (TB3F).	32
Figure III. 6 : La superposition de spectre IR de OT2 et celui de l'acide isophtalique	33
Figure III. 7 : Diffractogramme de complexe isophtalate de zinc (OT2).	34
Figure III.8 : Thermogramme du complexe isophtalate de zinc(OT2)	35
Figure III.9 : Superposition des spectres IR de OT2F et de l'acide isophtalique	36

Figure III. 10 : Diffractogramme de complexe isophtalate de zinc (filtrat) OT2F	38
Figure III.11 : Superposition des spectres IR de OT1F et de l'acide phtalique	39
Figure III. 12 : Diffractogramme de complexe phtalate de zinc OT1F.....	40
Figure III. 13 : Thermogramme du complexe de phtalate de zinc (OT1F).....	41
Figure III.14 : La superposition de deux spectres IR de complexe (CZ3) et l'acide phtalique	42
Figure III.15 : Diffractogramme de complexe phtalate de cobalt (CZ3)	44
Figure III.16 : Diffractogramme théorique de complexe Hexa-aqua-cobalt(II) bis (Hydrogène phtalate).....	44
Figure III.17 : La superposition des deux spectres IR de l'acide isophtalique et du composé CN1	45
Figure III.18 : Superposition des spectres IR de CN1F et de l'acide isophtalique	46
Figure III. 19 : Diffractogramme de complexe phtalate de cobalt (CN1F).....	47

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Paramètres intervenant dans la synthèse solvo/hydrothermale.....	9
Tableau II.1 : Les masses des réactifs.....	21
Tableau III.1 : Principales bandes IR caractéristiques du complexe d'isophtalate de zinc TB3...	26
Tableau III.2 : Principales bandes IR caractéristiques du complexe d'isophtalate de zinc TB3F..	31
Tableau III.3 : Principales bandes IR caractéristiques du complexe d'isophtalate de zinc OT2 ...	33
Tableau III.4 : Principales bandes IR caractéristiques du complexe d'isophtalate de zinc OT2F.	37
Tableau III.5 : Principales bandes IR caractéristiques du complexe de phtalate de zinc (OT1F)..	39
Tableau III.6 : Principales bandes IR caractéristiques du complexe de phtalate de cobalt CZ3....	43
Tableau III.7 : Principales bandes IR caractéristiques du complexe d'isophtalate de cobalt CN1F	46

Introduction générale

Les matériaux poreux jouent un rôle majeur dans la chimie. Parmi les différentes options possibles pour la préparation de matériaux poreux, une approche récente consiste à construire des structures à base d'ions métalliques, de complexes métalliques ou d'agrégats métalliques, pontés par des ligands organiques. Ces matériaux suscitent depuis une quinzaine d'années un très fort intérêt dans les communautés scientifiques. Les composés poreux construits sont des polymères de coordination qui ont une grande porosité, une taille ajustable des pores, ainsi qu'une dynamique de certaines charpentes hybrides.

Dans le domaine de l'adsorption de gaz en particulier, les polymères de coordination sont des adsorbants performants car ils permettent de stocker de grandes quantités d'hydrogène, de CO₂, de méthane.

Parmi les nombreux polymères de coordination, nous nous sommes intéressés aux polymères de coordination à base de zinc ou de cobalt et de ligand dicarboxylates aromatiques.

Ce travail est divisé en trois chapitres :

- Le premier chapitre regroupe une recherche bibliographique sur les polymères de coordination, un aperçu des techniques de caractérisation utilisées est donné ainsi qu'un rappel sur la synthèse hydrothermale.
- Le deuxième chapitre est consacré à la description des synthèses et techniques d'analyse physico-chimiques et l'appareillage utilisés.
- Enfin, dans le dernier chapitre est consacré à l'interprétation et à la discussion des résultats des synthèses et des caractérisations.

Chapitre I : Généralités sur les polymères de coordination, synthèse hydrothermale et les techniques de caractérisation

I.1)- Les polymères de coordination

I.1.1)- Bref aperçu sur la chimie de coordination

En chimie, un complexe de coordination est un assemblage polyatomique formé d'un atome central, généralement métallique, autour duquel des atomes, ions ou molécules sont liés par coordination, ces derniers sont appelés ligands (ou coordinats). Le terme ligand est utilisé pour décrire des molécules ou des ions qui délocalisent une partie de leur densité électronique sur le cation, formant ainsi des liaisons chimiques cation-ligand. Cette définition a été donnée pour la première fois par le chimiste Alfred. Werner en 1893.[1] Depuis leur découverte, les chercheurs ont élaboré des complexes qui servent de matières premières pour la synthèse de matériaux utilisés dans différents domaines, à savoir: médical, chimique, matériaux,...etc. Aujourd'hui, les composés de coordination jouent également un rôle important en tant que matériaux poreux. Le premier exemple de composé de coordination présentant des propriétés d'inclusion date de 1897, lorsque K.A. Hofmann découvre le composé $[\text{Ni}(\text{CN})_4(\text{NH}_3)_2] \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_6)$. Hofmann a observé une inclusion des molécules au sein du réseau bidimensionnel et surtout une sélectivité de taille pour la molécule «invitée». Depuis, de nombreux composés d'inclusion piégeant des molécules dans leur structure ont été structurellement caractérisées et étudiées. Ces composés ont fait l'objet de nombreuses études pour élucider leur structure mais aussi leurs propriétés magnétiques et optiques et leurs capacités d'adsorption de CO_2 et SO_2 . Plusieurs domaines de recherche ont émergé en sciences moléculaires, comme par exemple la conception de nouveaux aimants moléculaires, de systèmes efficaces pour le stockage d'information et de dispositifs électroniques aux dimensions nanométriques.[2]

I.1.2)- Introduction

Les polymères de coordination comprennent une grande famille de composés qui sont formés par des ions métalliques liés à une variété de ligands par des liaisons de coordination. Ils ont attiré beaucoup d'attention au cours de la dernière décennie en raison de leurs structures fascinantes et, plus important encore, leurs applications potentielles dans la catalyse, le stockage de gaz, la luminescence et la détection, entre autres. Leur structure finale à l'état solide est conduite par un procédé d'auto-assemblage où, en fonction des unités de base

choisies, donne lieu à des structures mono-, bi-, ou tridimensionnelles. Les éléments constitutifs des polymères de coordination déterminent leurs propriétés physiques et chimiques. Fait intéressant, les polymères de coordination mono- ou bidimensionnels peuvent organiser leur architecture en trois dimensions au moyen d'interactions supramoléculaires, souvent une liaison hydrogène ou une liaison de Vander Waals. Cependant, la formation de grands agrégats supramoléculaires auto-assemblés est également régie par des interactions supramoléculaires impliquant des cycles aromatiques. A cet égard, les interactions C-H... π , π ...empilement, cations... π , anions... π , et doublet non liant... π sont les forces de liaisons prédominantes, qui ont été utilisées avec succès dans la construction de réseaux à l'état solide. Ce sont des interactions non-covalentes ou faibles entre atomes au sein d'une molécule ou entre molécules, au sein d'un ensemble moléculaire.

Le principe est d'utiliser des briques moléculaires qui, une fois mélangées en solution, dans des conditions contrôlées, s'auto assemblent pour donner des édifices plus complexes. La bonne compréhension de ces forces est important non seulement pour la rationalisation des architectures de l'état solide existantes de ces composés, mais aussi pour être en mesure de concevoir et de prévoir de nouvelles entités supramoléculaires à base de polymères de coordination monodimensionnels.[3]

I.1.3)- Définitions

I.1.3.1)- Polymère de coordination

Les polymères de coordination, réseaux de coordination ou encore «**metal-organic framework**» (MOF) désignent un assemblage périodique inorganique ou organométallique formé par itération de centres métalliques reliés entre eux par des ligands dans une, deux ou trois dimensions. Le terme réseau de coordination se référant généralement aux structures mono- et bidimensionnelles tandis que MOF est employé pour désigner les structures tridimensionnelles.

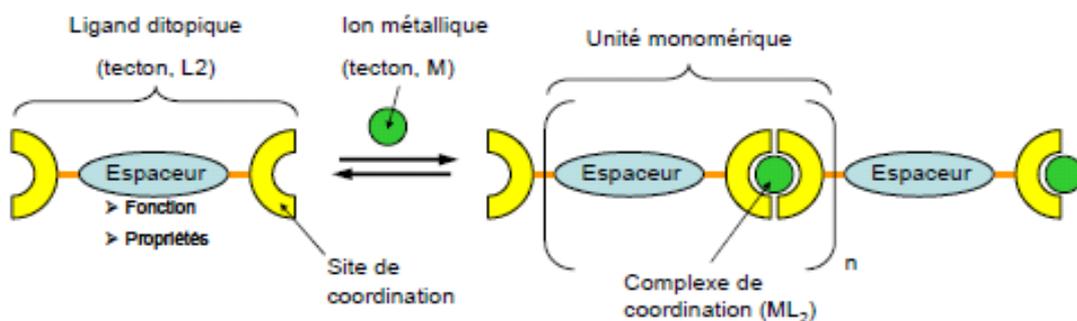


Figure I.1 : Formation d'un polymère de coordination unidimensionnel. [4]

I.1.3.2)- Métaux de transition

Un métal de transition ou élément de transition est, selon la définition de l'IUPAC, « un élément chimique dont les atomes ont une sous-couche électronique d incomplète, ou qui peuvent former des cations dont la sous-couche électronique d est incomplète ». Tous les métaux sont de bons conducteurs de la chaleur et de l'électricité. Ils sont solides dans les conditions normales de température et de pression, avec une masse volumique et une température de fusion élevées.

I.1.3.3)- Ligand

Un ligand «coordinat» est un atome, un ion ou une molécule portant des fonctions chimiques lui permettant de se lier à un ou plusieurs atomes ou ions centraux. Le terme de ligand est le plus souvent utilisé en chimie de coordination et en chimie organométallique (branches de la chimie inorganique). Les ligands peuvent être :

Des ions constitués d'un seul atome (les ions halogénures : Cl⁻, Br⁻, I⁻...).

Des espèces moléculaires neutres (l'eau H₂O, l'ammoniac NH₃...).

Des ions moléculaires organiques (l'acétate CH₃COO⁻, oxalate C₂O₄²⁻...).

I.1.3.4)- Les ligands dicarboxylates

Les acides dicarboxyliques sont des composés organiques possédant deux fonctions carboxyles. La formule moléculaire de ces composés est généralement notée HOOC-R-COOH, où R peut être un groupe alkyle, alcényle, alcynyl ou aryle. Lors de la dissolution les acides dicarboxyliques donnent les ions [OOC-R-COO]²⁻ ou à [OOC-R-COOH]⁻.

I.1.4)- Exemple sur les polymères de coordination

I.1.4.1)- Les MOFs : Solides poreux hybrides

Les polymères de coordination, appelés MOFs (Metal-Organic Frameworks), sont une nouvelle classe de matériaux solides hybrides organiques/inorganiques cristallins nanoporeux. Les premières synthèses systématiques de MOFs sont attribuées à l'équipe d'Omar Yaghi en 1999.[6]

Les Metal-Organic Frameworks sont des matériaux poreux constitués d'une charpente organique liée, via des liaisons de coordination fortes, à des unités inorganiques de base métalliques. Ces matériaux se distinguent entre eux par leur constitution, puisque leur squelette leur confère des propriétés physiques distinctes (magnétique, optique, luminescence) et par leurs tailles de pores. Les applications pour lesquelles les polymères de coordination sont les plus étudiés sont le stockage de gaz (H_2 , CO_2 , CH_4 ...), la catalyse hétérogène et la séparation de molécules d'intérêt[5].

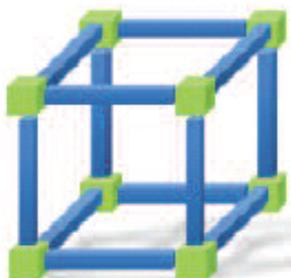


Figure I.2 : Structure type d'un réseau de MOF, les ligands organiques en bleu relient entre eux les ions métalliques en vert (partie inorganique).

- **MOF-2 : $[Zn(BDC)(H_2O)].(DMF)$**

Le premier exemple de MOF carboxylate présentant une porosité permanente est $Zn(1,4-BDC)(H_2O).DMF$, aussi appelé MOF-2, décrit par le groupe de Yaghi en 1998. Ce composé est formé d'atomes de zinc qui sont en coordination cinq (pyramide à base carrée). Les quatre sommets de la base de la pyramide sont occupés par les atomes d'oxygène appartenant à quatre fonctions carboxylate bis-monodentate pontant les deux atomes de zinc et les sommets des pyramides sont occupés par des molécules d'eau (Figure I.3). Cette SBU unité de base (ou Secondary Building Unit) contenant deux métaux et quatre fonctions carboxylates. Sa simplification topologique est un plan carré à quatre points d'extension.[6]

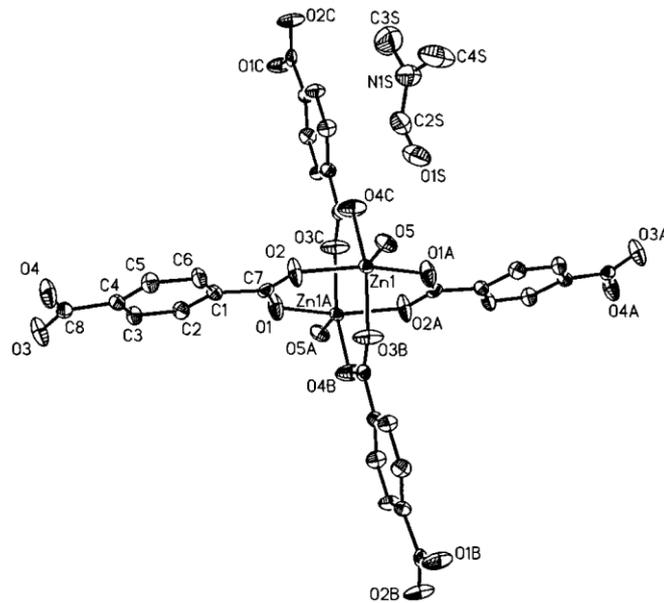


Figure I.3 : Structure des MOF-2[6].

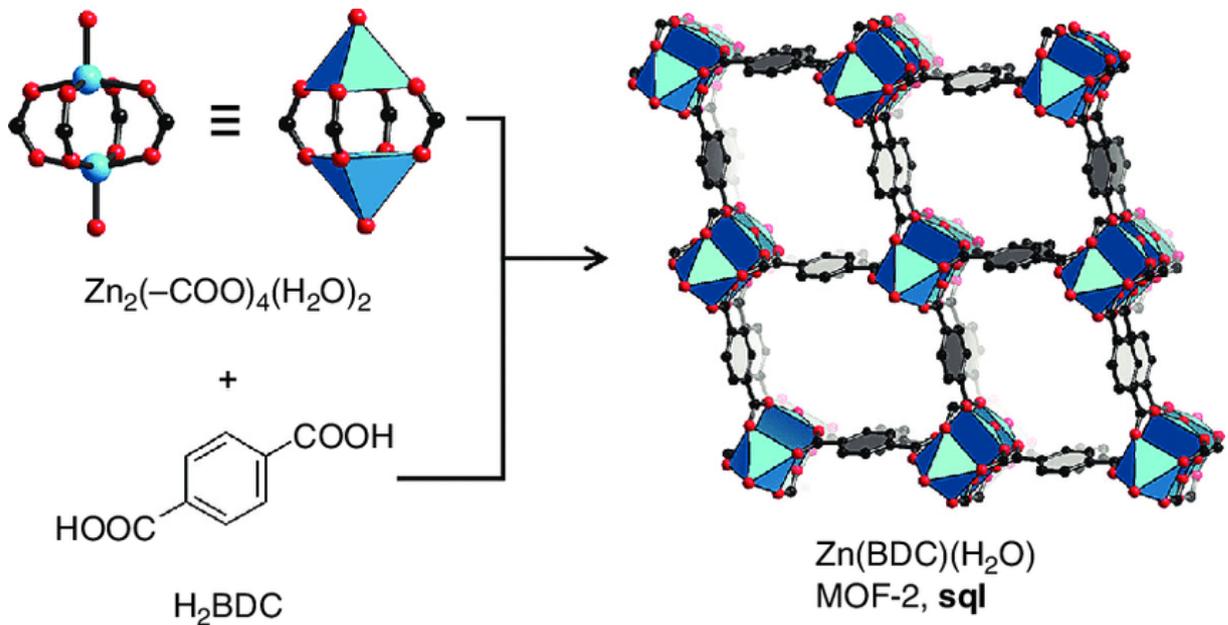


Figure I.4 : Structure des MOF-2 à base de Zn(II) avec des unités.

I.1.4.2)- Les MIL (Matériaux de l'Institut Lavoisier)

Les MIL sont des solides poreux hybrides cristallins, obtenus généralement à partir de nitrates métalliques, d'acide carboxylique et d'eau, en utilisant la synthèse solvothermale. Ils ont été développés par l'équipe de Gérard Férey de l'Institut Lavoisier à Versailles[7].

Le MIL-101 (Cr) est l'un des plus importants matériaux, il se compose d'une partie organique et inorganique reliées entre elles par des liaisons fortes. C'est donc un MOF mésoporeux constitué de chrome téréphtalate présentant de très grands pores et une surface spécifique

exceptionnelle. Il se présente sous la forme de tétraèdres qui s'assemblent pour édifier deux types de cages. Le tétraèdre lui-même présente un caractère microporeux puisqu'il possède des pores de 8,7 Å de diamètre édifié à partir de trois trimères de chromes reliés via les atomes d'oxygène pontant des ligands téréphtalates. La première cage de 29 Å de diamètre est bâtie à partir de l'assemblage de fenêtres pentagonales de 12 x 12 Å. La seconde cage, plus grande de 34 Å de diamètre, est constituée par l'arrangement alternatif de ces mêmes fenêtres pentagonales (12 x 12 Å) et d'autres hexagonales (14,7 x 16 Å)(Figure I.5)[8].

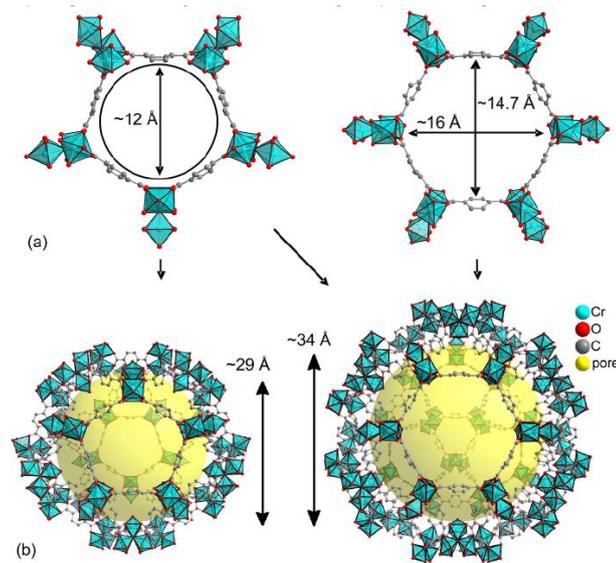


Figure I.5 : structure des MIL-101(Cr).

I.2)- La synthèse hydrothermale

I.2.1)- Définition

La synthèse hydrothermale est une réaction, où se déroule des transformations de composés chimiques dans un système fermé, en présence d'un solvant à des températures élevées.[9] Le domaine de température dans les conditions hydrothermales se situe entre, 100 et 374°C (température critique de l'eau). D'une manière générale, la synthèse hydrothermale peut se définir comme une méthode d'élaboration de fines particules de composé, dans un système fermé en présence d'un précurseur et d'un solvant (l'eau) soumis à des modifications de température(T) et de pression (P).[5]

I.2.2)- Principe

I.2.2.1)- Procédure générale

Les réactifs et le solvant sont introduits dans le corps en téflon, qui est ensuite inséré dans une enceinte métallique résistante. Le corps en téflon est utilisé car celui-ci est inerte et stable chimiquement. En outre, il résiste aux hautes températures et pressions. L'enceinte est fermée hermétiquement et placée dans une étuve à la température désirée. Une fois la réaction terminée, le dispositif est refroidi jusqu'à la température ambiante.

I.2.2.2.- Variation des propriétés physico-chimiques des solvants en fonction de la pression (P) et la température (T)

Le comportement physique des principaux solvants, tel que l'eau, en tant que corps purs, est relativement connu. Il se traduit par une équation d'état qui fait intervenir trois variables : la pression (P), le volume (V), la température (T).

A partir des diagrammes de Clapeyron $p=f(T)$, comme celui de l'eau présenté figure I.6 sachant que les synthèses hydrothermales se font généralement à plus de 378K, le solvant utilisé peut se présenter soit à l'état liquide, gaz, d'équilibre liquide-vapeur et fluide hypercritique. Des modifications de l'état physique sont observées autour d'un point appelé point critique, ce point est défini par T_c , P_c , V_c pour un solvant pur.[10]

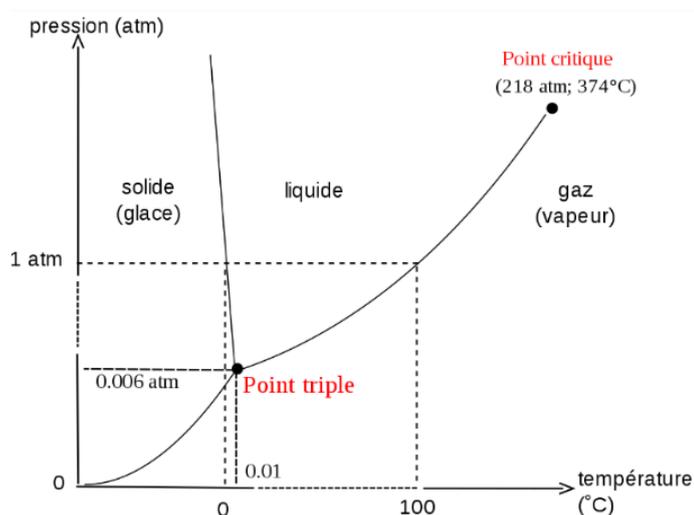


Figure I.6 : Diagramme de Clapeyron de l'eau.

I.2.2.3)- Contrôle des paramètres de synthèse :

Les paramètres intervenant dans la synthèse solvo/hydrothermale sont résumés dans le tableau suivant:

Tableau I.1 : Paramètres intervenant dans la synthèse solvo/hydrothermale

Paramètres thermodynamiques	<ul style="list-style-type: none"> - La température - La pression
Paramètres cinétiques	<ul style="list-style-type: none"> - La durée de synthèse - La cinétique de dissolution - La cinétique de transport des différentes espèces chimiques - La cinétique de recristallisation
Paramètres physico-chimiques	<ul style="list-style-type: none"> - La nature du solvant - La nature du précurseur - La nature des adjuvants au solvant - Le pH du milieu de synthèse (en milieu aqueux)

I.2.2.4)- Matériels

La synthèse est réalisée dans un autoclave composé principalement, d'un cylindre en acier inoxydable à parois épaisses avec un joint hermétique qui doit résister à des températures et des pressions élevées pendant de longues périodes de temps. Pour éviter la corrosion des parois internes de l'autoclave, des chemises de protection sont généralement utilisées. Ces chemises peuvent être, en fonction de la solution et de la température utilisée, en téflon et sont de la même forme que l'autoclave.

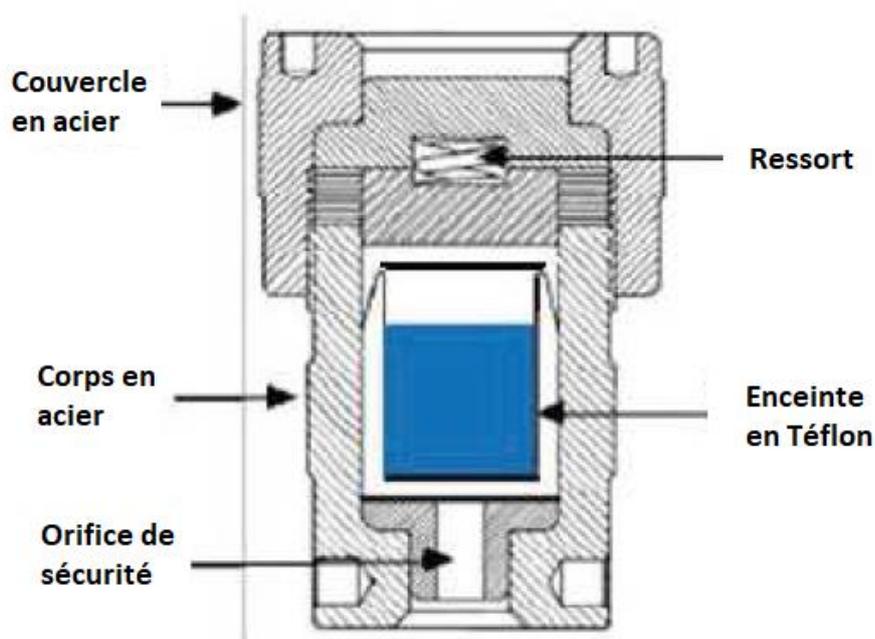


Figure I.7 : Matériels nécessaires pour la synthèse hydrothermale (téflon et autoclave).

I.2.2.5)- Les avantages de technique hydrothermale

- La sécurité durant la manipulation: l'autoclave étant scellé, il n'y a pas de dégagement de vapeurs et les risques d'explosions sont minimisés.
- La grande efficacité de ce mode de synthèse, en effet, lorsqu'on est à température et pression constantes, il y a formation et croissance de cristaux.
- Il accélère les interactions entre les espèces chimiques dans la solution.
- La cinétique de réaction peut être améliorée.[11]

I.3)- techniques de caractérisation

I.3.1)- La spectroscopie infrarouge (IR)

I.3.1.1)- Définition

La spectroscopie infrarouge (IR) est une méthode d'analyse utilisée pour la caractérisation des composés et l'identification des groupements fonctionnels dans les molécules organiques.[12] Il exprime l'interaction des radiations électromagnétiques avec les différentes parties de la molécule, les radiations font vibrer les liaisons entre les atomes de la molécule.[13] Cette méthode est basée sur l'absorption de l'énergie lumineuse par la matière, elle met en œuvre des transitions entre les niveaux vibrationnels d'une molécule. Le domaine le plus étudiée en chimie organique, se situe entre $25 \cdot 10^{-4}$ - $25 \cdot 10^{-5}$ cm en longueur d'onde (λ) et 400 - 4000 cm^{-1} en nombre d'onde ($\bar{\nu}$).

ATR est une technique en spectroscopie infrarouge, ou plus précisément spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (FTIR), permettant de déterminer les liaisons chimiques d'un échantillon. Elle est basée sur le principe optique de la réflectance, phénomène optique bien connu. Cette méthode ne nécessite que très peu de préparation de l'échantillon. L'ATR offre une pénétration limitée dans l'échantillon. Ce qui permet de ne pas atténuer le signal et d'être capable d'analyser des échantillons plus absorbant.

I.3.1.2)- Principe

Lorsqu'une molécule absorbe l'énergie fournie par une radiation électromagnétique correspond au domaine de l'IR, celle-ci sera animée de mouvement de vibration de ses liaisons, ce qui permet de passer de l'état énergétique fondamental à un état énergétique supérieur (état excité). Qui permet de nous donner un spectre IR. Cette absorption se traduit par des bandes caractéristiques, de chaque fonction présente dans le composé organique étudié, à une fréquence donnée.

Pour réaliser l'analyse, on utilise un spectrophotomètre à double faisceau, le rayon de lumière infrarouge produit est séparé en deux faisceaux. L'un passe au travers de l'échantillon, l'autre au travers d'une référence qui est parfois le composé dans lequel l'échantillon a été dissous.

Les faisceaux sont ensuite réfléchis jusqu'à un détecteur, après être passés par un séparateur qui alterne rapidement les faisceaux entrant dans le détecteur. Les deux signaux sont comparés et le spectre ainsi obtenu est tracé. Le schéma d'un spectrophotomètre IR est présenté dans la Figure I.8.

Les spectres infrarouges obtenus expérimentalement ne sont pas indexés en longueur d'onde ou en fréquence mais en nombre d'onde exprimé en cm^{-1} .

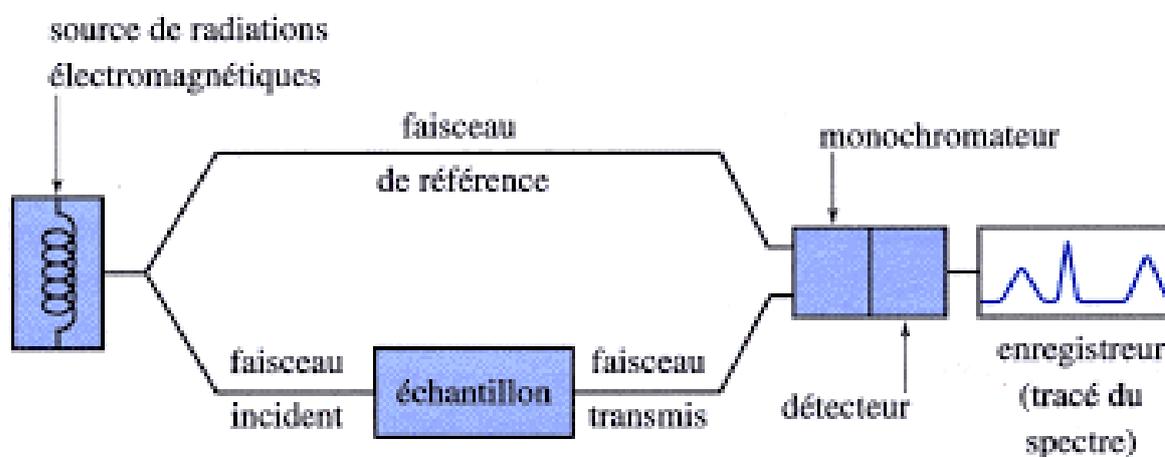


Figure I.8 : Schéma du principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre IR.

✓ Application

La spectroscopie infrarouge est utilisée pour :

- ❖ L'identification des groupements fonctionnels d'un produit inconnu.
- ❖ Le suivi du processus réactionnel par l'observation de la disparition ou de l'apparition des bandes caractérisation des groupements.

I.3.2)- La diffraction des rayons X (DRX)

I.3.2.1)- Définition

La diffraction des rayons X est une technique très puissante car elle permet d'identifier les phases présentes dans un échantillon cristallin, de déterminer leurs structures et leurs paramètres de maille. Il existe plusieurs méthodes expérimentales de la diffraction des RX sur les matériaux cristallisés, parmi elles la méthode des poudres. Cette dernière est la méthode la plus utilisée dans les laboratoires pour sa simplicité et la facilité d'obtention de l'échantillon.

Celui-ci se présente sous forme d'une poudre cristalline composée d'un grand nombre de microcristaux.

I.3.2.2)- Principe

La DRX consiste à faire diffracter des rayons X monochromatiques sur un échantillon (la poudre), la méthode générale consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X. Pour réaliser l'analyse, un faisceau de rayons X parallèles tombe sur la surface d'un cristal et pénètre profondément dans le cristal. Les nœuds du réseau cristallin, ou les atomes renvoient dans toutes les directions les rayons qui les frappent. On dit que les rayons X sont diffractés dans plusieurs directions correspondant aux différents plans réticulaires (hkl) de l'arrangement cristallin.

La technique de diffraction des rayons X est basé sur la théorie de W.L. Bragg et G. Wulff (Figure I.9), un faisceau de rayons X incident de longueur d'onde λ sera réfléchi par une famille de plan (hkl)[14], selon des angles 2θ . On obtient ainsi des pics qui vérifient la loi de Bragg:

$$n \lambda = 2d_{(hkl)} \sin \theta$$

λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X

d : distance entre deux plans réticulaires

θ : angle d'incidence des rayons X

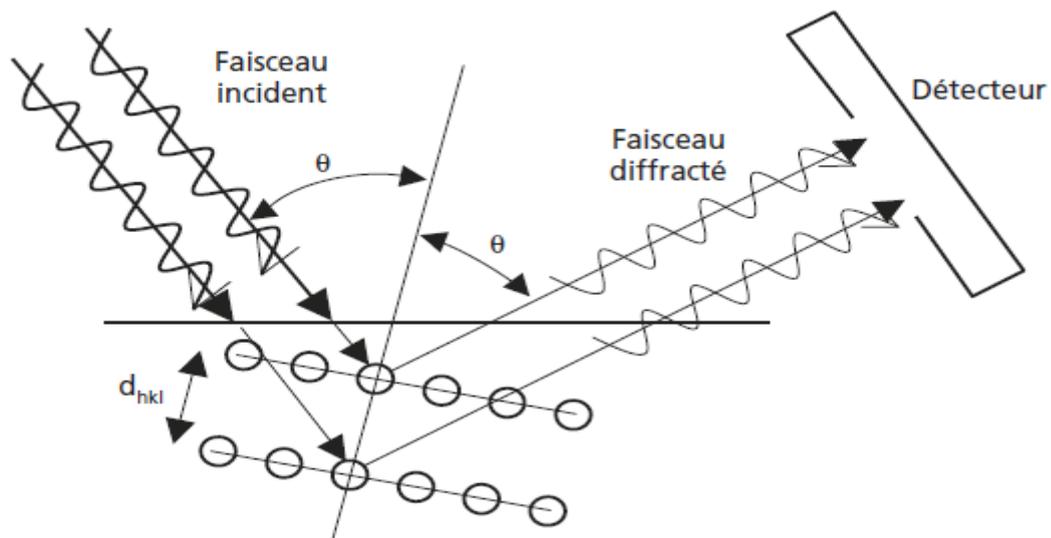


Figure I.9 : Schéma de diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires (principe de la loi de Bragg).[14]

➤ Montage :

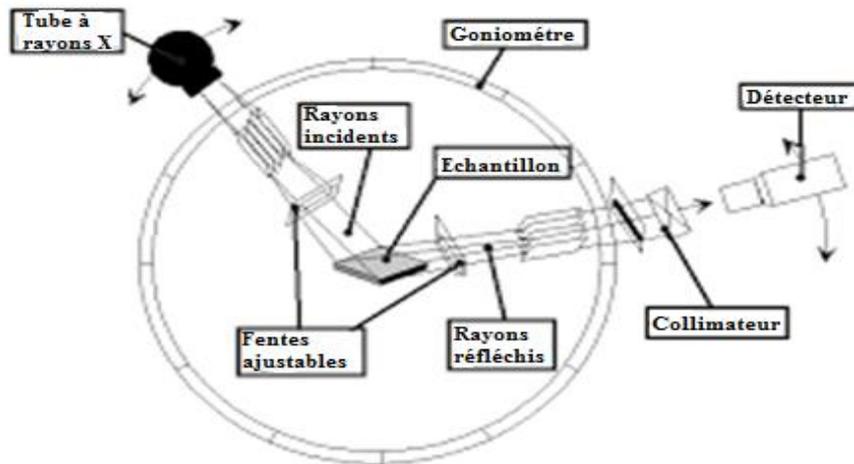


Figure I.10 : Schéma d'un diffractomètre à compteur.

Les parties principales de diffractomètre de poudre sont :

1. tube de rayon X :

Source de rayons X produits par une anticathode de cuivre

2. Un porte échantillon :

Tourne autour d'un même axe avec le détecteur, dans la même direction et avec une vitesse moitié moindre que celle de rotation du détecteur.

3. Goniométrie:

Le goniomètre positionne l'échantillon.

4. Détecteur:

Un détecteur ou compteur mesure l'intensité du rayonnement X diffracté dans certaines directions. Il tourne autour du même axe mais à une vitesse double de celle de l'échantillon.

Pour un angle d'incidence (θ) l'angle mesuré par le déplacement du compteur sera donc 2θ .

✓ Application :

La technique DRX permet de déterminer :

- ❖ Déterminer les paramètres cristallins (α , β , γ , a, b, c) et les positions atomique.
- ❖ Détermine le groupe d'espace et la composition chimique de la poudre
- ❖ Déterminer le taux de cristallinité d'un matériau.
- ❖ L'évolution en température des paramètres de l'échantillon.
- ❖ Déceler la présence d'impuretés.
- ❖ La présence d'un éventuel désordre structurale.

I.3.3)- L'analyse thermogravimétrique (ATG)

I.3.3.1)- Définition

L'ATG est une technique d'analyse thermique qui consiste à mesurer la variation de la masse de l'échantillon en fonction de la température, ou du temps lorsque l'échantillon est soumis à un programme de temps ou de température dans une atmosphère contrôlée. Au cours d'une expérience de thermogravimétrie.[15]

La variation du poids (la masse) d'un échantillon est mesurée durant un programme de température donné, Cette variation est une perte de masse le plus souvent, Cette dernière varie linéairement avec le temps (vitesse de montée en température constante) ou peut être maintenue constante en fonction du temps. Une telle analyse suppose une bonne précision pour les trois mesures: poids, température et variation de température.

Cette méthodes d'analyse (ATG) permettent d'évaluer les phénomènes de fusion, d'ébullition, condensation, cristallisation, vaporisation, décomposition, déshydratation, d'oxydation, réduction et de destruction du réseau cristallin dans les composés organiques et inorganiques artificiels et naturels.

I.3.3.2)- principe

L'appareil ATG il se compose d'une enceinte étanche permettant de contrôler l'atmosphère, d'un four assurant le chauffage de l'échantillon, d'un module de pesée ou microbalance basée sur un mécanisme à fléau et d'un thermocouple pour mesurer la température. La microbalance est balayée en continu par un flux de gaz inerte. L'appareil dispose d'un système de refroidissement à circulation d'eau. L'échantillon est placé dans une nacelle qui est accrochée à la suspenste puis chauffé selon la programmation de température choisie (figure I 11).

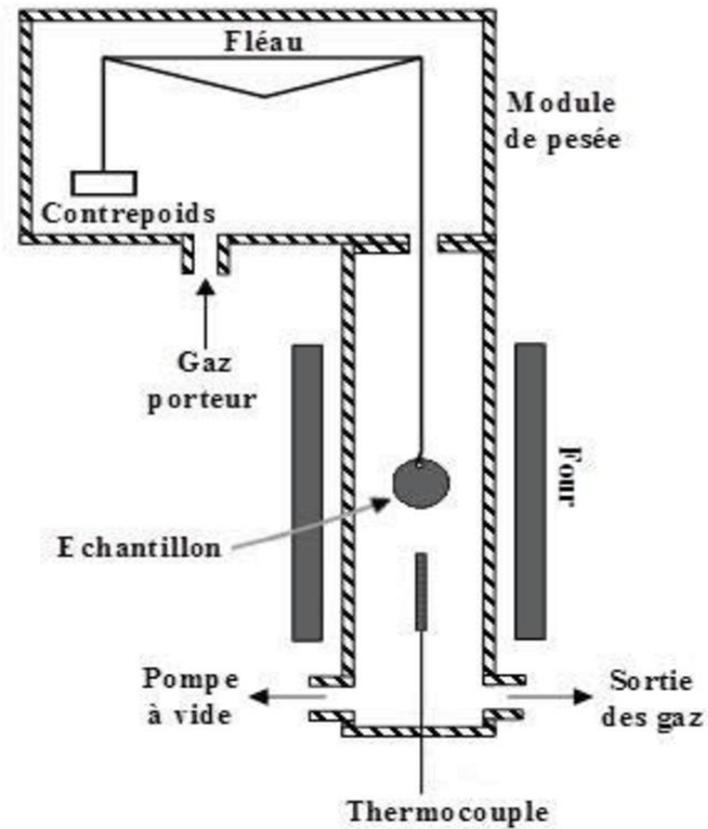


Figure I.11 : Dispositifs ATG.

✓ **Application**

- ❖ Déterminer la stabilité thermique d'un composé.
- ❖ Connaitre l'hydratation des composés.
- ❖ Déterminer la quantité de charge d'un matériau en pourcentage de poids.

Chapitre II : Réactifs, matériels, appareils et description des synthèses :

II.1)- Introduction

Après le chapitre bibliographique dans lequel, nous avons abordé des notions de base sur les polymères de coordination, la méthode hydrothermale et quelques méthodes de caractérisation (IR, DRX et ATG). Nous abordons le deuxième chapitre qui regroupe les différents travaux expérimentaux que nous avons effectués dans les laboratoires pédagogiques du département de chimie au niveau du bloc génie des procédés à l'université de Béjaia.

II.2)- Réactifs et Matériels utilisés

II.2.1)- Précurseurs utilisés

Pour réaliser ce travail nous avons utilisé les réactifs et les précurseurs suivants:

✓ Acide phtalique

L'acide phtalique ou acide benzène-1,2-dicarboxylique est un acide aromatique de formule chimique : $C_6H_4(COOH)_2$. C'est un isomère de l'acide isophtalique et de l'acide téréphtalique. A température ambiante, il se présente sous forme d'une poudre cristalline blanche, inodore avec une faible solubilité dans l'eau. Sa masse molaire : ($M=166,13$ g/mol) et sa température de fusion est de 211 °C.

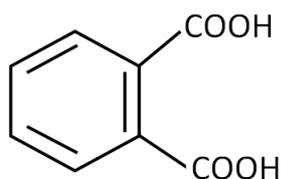


Figure II.1 : Acide phtalique.

✓ Acide isophtalique

L'acide isophtalique ou l'acide benzène-1,3-dicarboxylique, appelé également acide *m*-phtalique, est un acide aromatique de formule $C_6H_4(COOH)_2$. C'est un isomère de l'acide téréphtalique et de l'acide phtalique, sa masse molaire est de $166,13$ g/mol et sa température de fusion est de 345 à 348 °C.

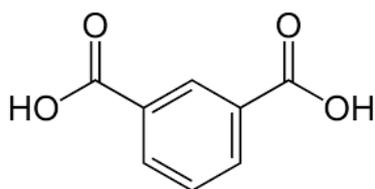


Figure II.2 : Acide isophtalique.

➤ **Chlorure de zinc($ZnCl_2$)**

Le chlorure de zinc est un composé de formule brute $ZnCl_2$ de couleur blanche. Très soluble dans l'eau, sa masse molaire est de 136,30 g/mol.

➤ **Nitrate de zinc tétrahydraté ($Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$)**

Le nitrate de zinc tétrahydraté est un composé chimique de formule brute $(Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O)$ de couleur blanche, sa masse molaire est de 261,77g/mol.

✓ **Chlorure de cuivre dihydraté ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$)**

Le chlorure de cuivre dihydraté est un composé chimique de formule brute $(CuCl_2 \cdot 2H_2O)$, de couleur vert, sa masse molaire est de 170,48 g/mol.

✓ **Chlorure de cobalt hexahydraté ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$)**

Le chlorure de cobalt hexahydraté est un composé chimique de formule brute $(CoCl_2 \cdot 6H_2O)$ de couleur violette, sa masse molaire est de 237,93 g/mol.

II.2.2)- Matériels utilisés

A. Accessoires de laboratoire

➤ **Agitateur magnétique** : L'agitation des solutions est faite par un agitateur magnétique de marque SI analytique, pour assurer l'homogénéisation des solutions.



Figure II. 3. Agitateur magnétique.

-
- **Étuve:** Pour réaliser les synthèses hydrothermales, on utilise une étuve de marque memmert. L'évaporation lente des solutions récupérées après filtration se fait à 40 °C, dans une étuve de marque BINDER, munie d'un système de contrôle de température.



Figure II.4: Etuves.

- **Balance:** Les pesées des réactifs sont réalisées en utilisant une balance analytique de marque KERN ACJ/ACS 220-4 de précision égale à $\pm 0,0001$ g.



Figure II. 5 : Balance analytique.

- **pH-mètre :** Le pH-mètre est un appareil qui mesure l'acidité d'un milieu (solution). Le pH des solutions a été contrôlé à l'aide d'un pH-mètre à affichage numérique de marque BOECO Germany BT-675.



Figure II.6: pH-mètre BOECO Germany BT-675.

- **Autoclave :** Les synthèses hydrothermales ont été réalisées avec des autoclaves d'une capacité de 23 mL.



Figure II.7: Autoclaves 23mL.

B. Verreries de laboratoire

- Bécher (20 mL, 50 mL);
- Eprouvette (5mL, 10 mL);
- Boîtes de Petrie;
- Entonnoir;
- Verres de montre.

II.2.3)- Appareillages utilisés

➤ **Spectrophotomètre IR** : Les analyses ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre PerkinElmer Spectrum Two équipé d'un accessoire universel ATR, disponible au niveau du Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux et Catalyse. Tous les spectres sont enregistrés dans la gamme de nombre d'onde compris entre 4000 et 400 cm^{-1} .



Figure II.8 : Spectrophotomètre IR.

➤ **Diffractomètre à rayons X**

Les analyses par diffraction des rayons X ont été effectuées sur un diffractomètre de type RigakuMiniFlex, la source des rayons X est une anticathode de cuivre.



Figure II.9 : Diffractomètre à rayons X.

➤ **Analyseur thermogravimétrique (ATG)**

Les analyses thermogravimétries ATG ont été effectuées sur un appareil de type LabsysEvo-gas option-TG-DSC 1600 °C (SETARAM).

Intervalle : 25 °C – 1000°C

Vitesse de chauffe : 10°C/minute

Atmosphère : azote (N₂).



Figure II.10 : Analyseur thermogravimétrique (ATG).

On a résumé dans le tableau suivant, toutes les quantités des réactifs utilisés durant les synthèses des complexes de coordination :

Tableau II.1 : Les masses des réactifs

	Masses des précurseurs métalliques				
Masses des ligands	Co(NO ₃) .6H ₂ O	CoCl ₂ .6H ₂ O	CuCl ₂ .2H ₂ O	ZnCl ₂	Zn(NO ₃) ₂ . 4H ₂ O
0,18 g A. phtalique		0,3 g			
0,18 g A. isophtalique		-		-	
0,36 g A. phtalique				0,3 g	-
0,36g A. isophtalique					
0,29g A. isophtalique			0,3 g		
0,16 g A. phtalique	0,29 g		0,17 g	-	
0,16 g A. isophtalique		0,23 g			0,26 g

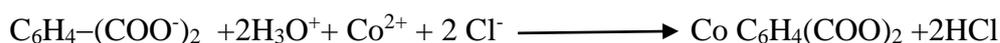
II.3)- Description des synthèses des complexes

Dans cette partie, on présente les synthèses que nous avons effectuées au niveau des laboratoires pédagogiques du département de chimie. Nous avons utilisé la méthode hydrothermale.

II.3.1)- La synthèse des complexes de phtalate et isophtalate de cobalt

➤ A partir de l'acide isophtalique et chlorure de cobalt (CN1)

Dans un bécher de 50 mL, on introduit 0,23 g (1 mmol) de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans 10 mL d'eau bidistillée et 0,16 g (1 mmol) d'acide isophtalique ($\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$). Ensuite, le mélange est soumis à une agitation. La mesure du pH donne une valeur de 3,06. Puis on ajoute une solution de NaOH (1M) jusqu'à obtenir un pH de 4,49. Après, on met la solution dans l'autoclave qui est rempli à 50 % puis elle est mise dans l'étuve à 170°C pendant 3 jours. Le filtrat récupéré est laissé à température ambiante.



➤ A partir de l'acide phtalique et chlorure de cobalt (CN2)

En suivant le même mode opératoire que celui de (CN1), on introduit 0,3 g (1,26 mmol) de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et 0,18 g (1,26 mmol) d'acide phtalique. La mesure du pH donne une valeur de 1,68. Une solution de NaOH(1M)est ensuite ajoutée goutte à goutte jusqu'à l'obtention d'un pH égale à 5,12.



➤ A partir de l'acide isophtalique et nitrate de cobalt (AG5)

Le même mode opératoire que celui de (CN2) est appliqué avec 0,29 g (1 mmol) de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et 0,16 g (1 mmol) de l'acide. La mesure du pH donne une valeur de 3,51. Ensuite on ajoute quelques gouttes d'une solution de NaOH (1M) jusqu'à obtenir (pH = 4,47).



➤ A partir de l'acide phtalique et nitrate de cobalt (CZ3)

Le même mode opératoire que celui de (AG5) est appliqué. La mesure du pH indique une valeur de 2,38. L'addition goutte à goutte d'une solution NaOH (1M) ramène la valeur du pH à 5,41.

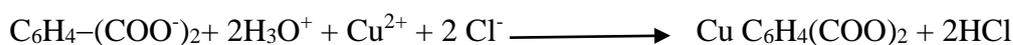


II.3.2)-La synthèse des complexes de phtalate et isophtalate de Cuivre

➤ A partir de l'acide isophtalique et chlorure de cuivre (DR2)

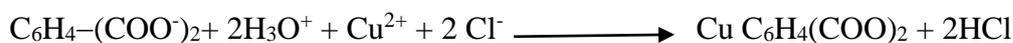
Dans un bécher de 50 mL, on introduit 0,3 g (1,75 mmol) de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans 10 mL d'eau bidistillée et 0,29g (1,75 mmol) d'acide isophtalique ($\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$). On laisse le mélange sous agitation pendant quelques minutes puis on mesure la valeur du pH qui est de 2,39. Après on ajoute quelques gouttes d'une solution de NaOH (1M) jusqu'à obtenir une solution trouble de pH = 4,93. Ensuite, on verse le mélange réactionnel dans un récipient en téflon qui est rempli à 60% en volume. Puis l'autoclave est placé dans l'étuve à 170 °C pendant 3 jours.

Après un refroidissement jusqu'à l'ambiante, le mélange réactionnel est filtré. Le filtrat est mis à l'étuve à 40 °C jusqu'à obtention d'un précipité.



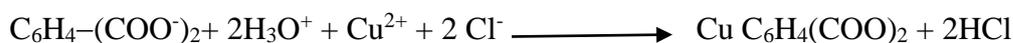
➤ A partir de l'acide phtalique et chlorure de cuivre (DR1)

Le même mode opératoire que celui de (DR2) est appliqué. On introduit 0,17 g (1 mmol) de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et 0,166 g (1mmol) d'acide phtalique ($\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$). La valeur du pH est de 1,8. Après addition goutte à goutte d'une solution de NaOH (1M), le pH devient égale à 4,79. Le mélange réactionnel est laissé à température ambiante. Au bout de quelques jours, on observe la formation de cristaux avant la synthèse hydrothermale.



➤ A partir du l'acide isophtalique et chlorure de cuivre (DBH6)

Le même mode opératoire que celui de (DR1). La valeur du pH est de 3. Après addition goutte à goutte d'une solution de NaOH (1M), le pH devient égale à 5.



II.3.3)-. La synthèse des complexes de phtalate et isophtalate de zinc

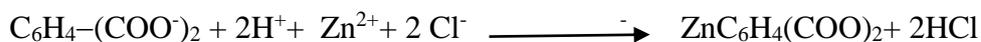
➤ A partir du l'acide phtalique et chlorure de zinc (OT1)

Dans un bécher de 50 mL, on introduit 0,3 g (2,2 mmol) de ZnCl_2 dans 10 mL d'eau bidistillée et 0,36 g (2,2 mmol) d'acide phtalique ($\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$). Après agitation, on mesure le pH 2,1. Puis on ajoute goutte à goutte une solution de NaOH (2 M) jusqu'à obtenir une solution trouble de pH égale à 4,4. Ensuite, on met la solution dans une enceinte en téflon qui est rempli à 50% en volume. Puis on met l'autoclave dans l'étuve à 170 °C pendant 3 jours. Le filtrat est laissé dans l'étuve à 40 °C jusqu'à obtention d'un précipité.



➤ **A partir du l'acide isophtalique et chlorure de zinc (OT2)**

Le même mode opératoire que celui de (OT1). On mesure le pH du mélange réactionnel (2,87). Après addition de la solution de NaOH (1 M), on obtient une valeur de pH de 4,51.



➤ **A partir du l'acide isophtalique et nitrate de zinc (TB3)**

Dans un bécher de 50 mL, on introduit 0,26 g (1 mmol) de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dans 10 mL d'eau bidistillée et 0,166 g (1 mmol) d'acide isophtalique ($\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$). On met le mélange sous agitation pour la dissolution de l'acide. L'addition de quelques gouttes d'une solution de NaOH (1M) ramène le pH du mélange à 6,84. Puis on verse la solution dans un récipient en téflon, l'autoclave est placé dans l'étuve à 170 °C pendant 3 jours. Après la filtration, La solution récupérée est mise dans l'étuve à 40 °C jusqu'à obtention d'un précipité.



➤ **A partir du l'acide isophtalique et nitrate de zinc (KG5)**

Le même mode opératoire que celui de (TB3). On mesure le pH du mélange réactionnel (3,47). Après addition de la solution de NaOH (1 M), on obtient une valeur de pH de 4,25.



Chapitre III: Discussion et résultat

III.1)- Introduction

Dans ce chapitre, on a utilisé trois méthodes d'analyse physico-chimique (IR , DRX et ATG) pour caractérisé les complexes obtenu.

Généralement dans une étude structurale par spectroscopie d'absorption dans le domaine infrarouge, l'attention est portée essentiellement à intervalle de fréquences 1300 cm^{-1} à 1600 cm^{-1} qui correspondent en groupement carboxylique COO^- , Pour trouve le mode de coordination de complexe on calcule l'écarte $\Delta\nu$ entre la bande de vibration d'élongation asymétrique (ν_{as}) et la bande de vibration d'élongation symétrique (ν_{s}) et après les recherches on propose les conclusions suivantes sur le mode de coordination des ligands aromatiques.[16]

- Les complexes monodentates présentent des valeurs $\Delta\nu \geq 217$
- Les complexes chélatant présentent des valeurs de $\Delta\nu \leq 115$.
- Les valeurs de $\Delta\nu$ des complexes pontant sont : $131 \leq \Delta\nu \leq 164$.

III.2)- Les composés d'isophtalate de zinc

Afin de caractériser notre complexe, on utilise trois méthodes d'analyse physico-chimiques :

III.2.1)- Le premier complexe obtenu à partir du nitrate de zinc et de l'acide isophtalique (TB3)

A. La spectroscopie infrarouge

La superposition des deux spectres IR de l'acide isophtalique et du composé TB3 montre qu'ils sont totalement différents comme illustré dans la figure III.1

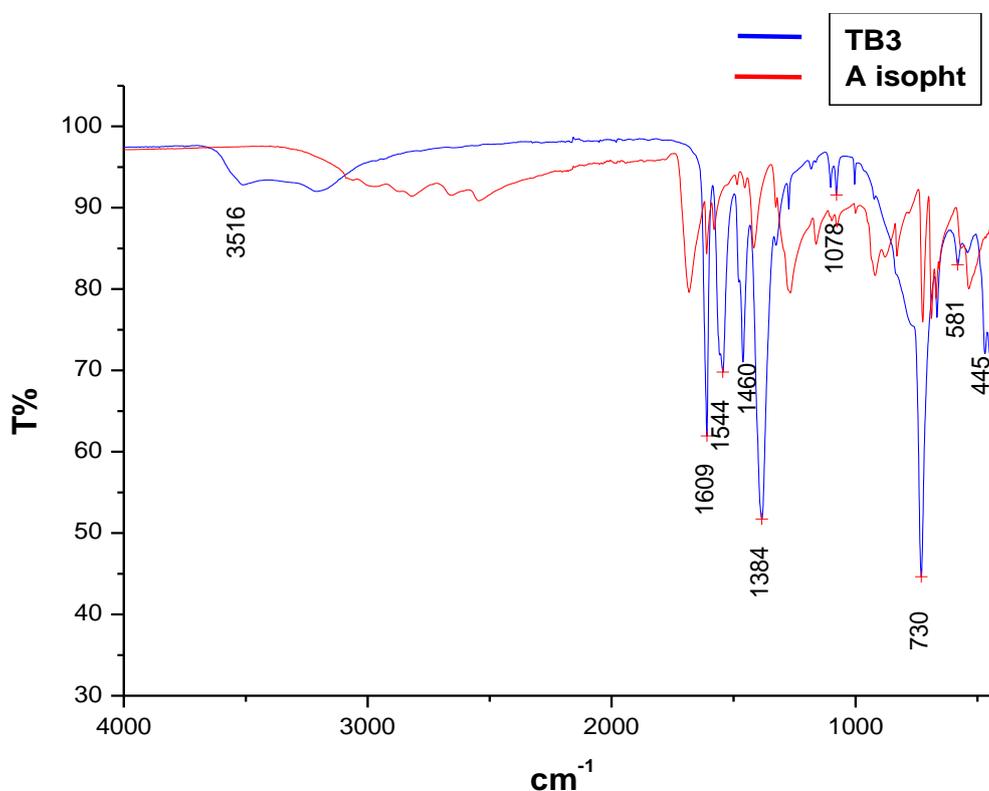


Figure III.1: La superposition de deux spectres IR de complexe (TB3) et l'acide isophtalique

Le spectre IR de complexe isophtalate de zinc présente les principales bandes caractéristiques de vibration d'élongation et de déformation des complexes de dicarboxylates. Les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous

Tableau III.1 : Principales bandes IR caractéristiques du complexe d'isophtalate de zinc TB3

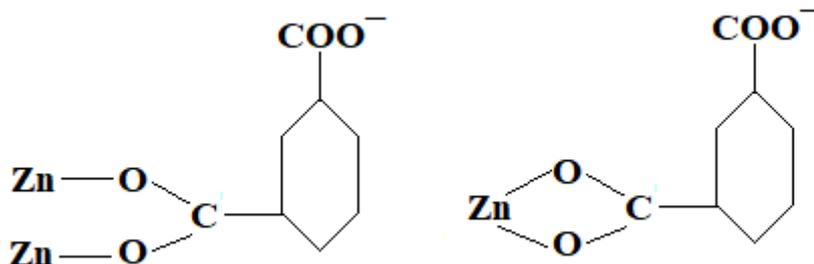
Nombre d'onde cm^{-1}	Attribution	Aspect
3516	$\nu(\text{O-H})$	Faible-Large
1609	$\nu(\text{C=C})$	Moyenne-Fine
1544	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	Moyenne -Large
1460	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	Moyenne-Fine
1384	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	Forte -Large
1078	$\nu(\text{C-O})$	Faible-Fine
730	$\gamma(=\text{C-H})$ cycle aromatique	Forte -Fine
445	$\nu(\text{Zn-O})$	Faible-Fine

Discussion

Le spectre IR du composé d'isophthalate de zinc (TB3) de couleur blanche (figure III.1), présente les deux principales bandes de vibration d'élongation caractéristique du groupe carboxyle COO^- . Une bande intense vers 1544 cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation asymétrique (ν_{as}), et deux bandes intenses vers 1384 cm^{-1} , 1460 cm^{-1} qui correspondent à la vibration d'élongation symétrique (ν_{s}).

Afin de déterminer le mode de coordination du complexe, on calcul l'écart $\Delta\nu$ entre les valeurs ν_{s} et ν_{as} du groupe COO^- . Elles sont égales à 160 cm^{-1} et 84 cm^{-1} , ce qui correspond aux deux modes de coordination pontant et chélate (bidentate).[16]

De plus une bande faible à 3516 cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation de la liaison O-H, qui indique la présence de molécules d'eau.



B. La diffraction des rayons X (DRX)

Afin de caractériser notre composé, nous avons utilisé la technique de diffraction des rayons X sur poudre, ce qui nous a permis d'obtenir le diffractogramme ci-dessous.

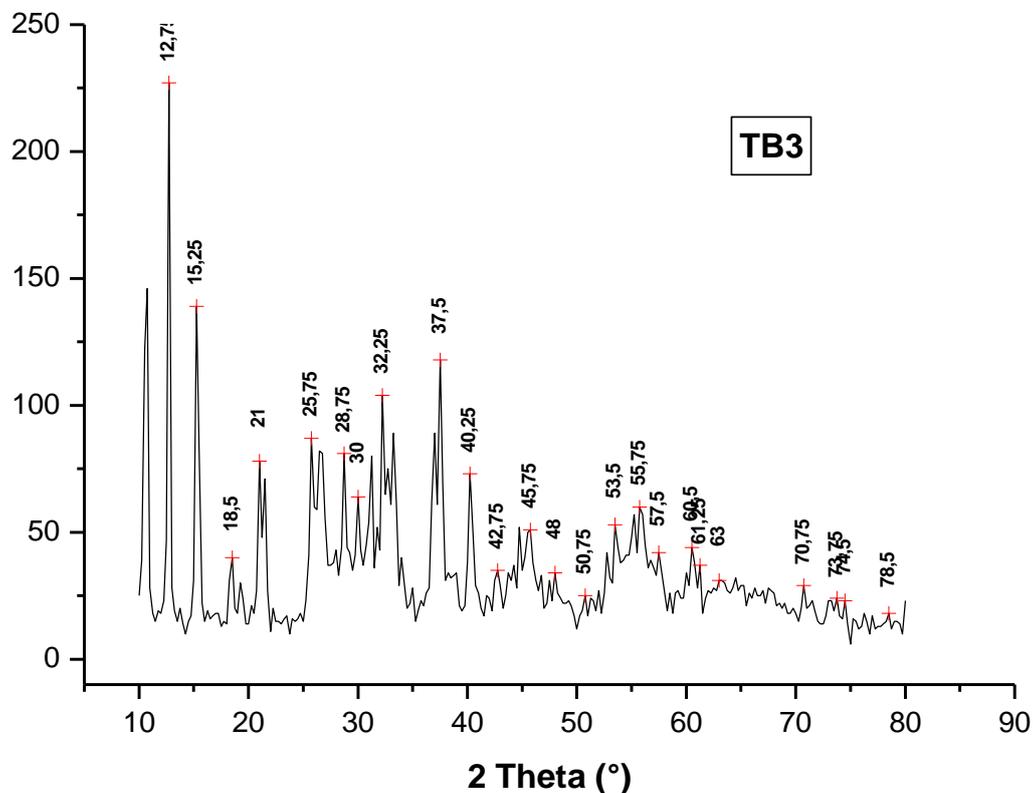


Figure III.2 : Diffractogramme du complexe isophthalate de zinc (TB3)

Après une recherche dans la base de données de la CCDC (Cambridge Crystallographic Data Centre), nous n'avons pas trouvé de complexes similaires. Nous pensons qu'il s'agit d'un composé inédit

C. L'analyse thermogravimétrique (ATG)

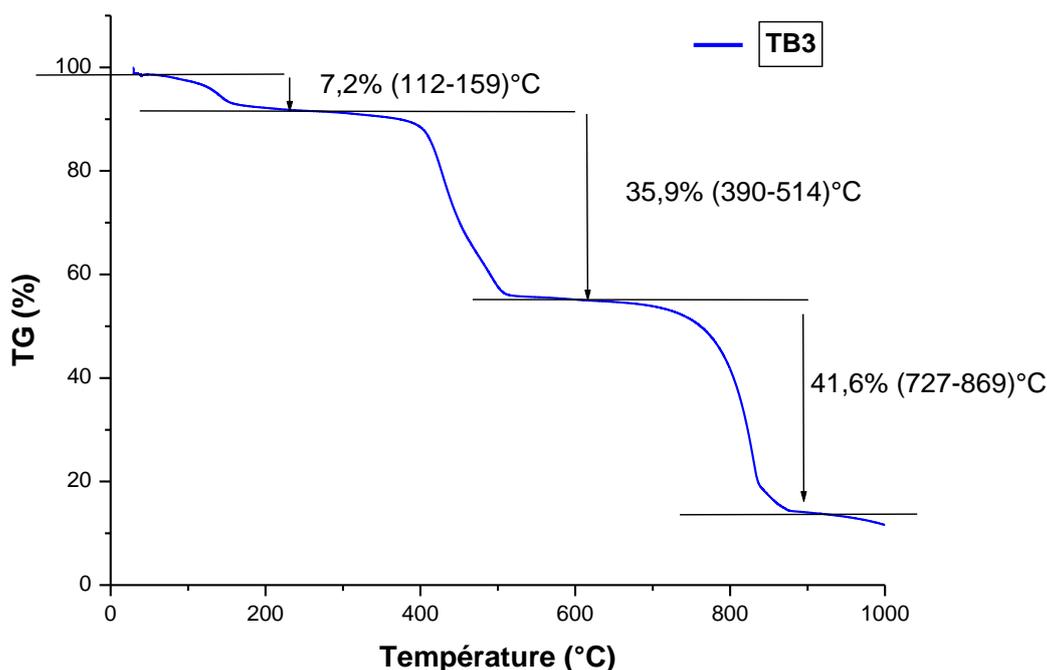


Figure III.3 : Thermogramme du complexe isophtalate de zinc (TB3).

Discussion

Sur la courbe ATG (Figure III.3), le complexe d'isophtalate de zinc est stable jusqu'à 112 °C. La 1^{ère} perte de masse (pourcentage expérimental : 7,20 %) correspond à la déshydratation dans l'intervalle de température (112-159) °C, cette perte de masse est équivalente au départ d'une molécule d'eau (pourcentage théorique : 7,27 %).

Le composé anhydre est stable dans l'intervalle (215-335) °C, la 2^{ème} perte de masse (35,9 %) correspond à la décomposition dans l'intervalle de température (390-514) °C.

Enfin la 3^{ème} perte de masse (41,6 %) qui correspond à une 2^{ème} décomposition se déroule dans l'intervalle de température (727-869) °C.

Conclusion

D'après les résultats, la comparaison des pourcentages de masse théorique et expérimentale le complexe d'isophtalate de zinc (TB3) est un composé monohydraté. Sa formule générale est certainement $Zn(C_8H_4O_4).H_2O$.

III.2.2)-Le deuxième complexe obtenu à partir du nitrate de zinc et l'acide isophtalique (TB3F)

Ce deuxième composé a été obtenu à partir du filtrat laissé à l'étuve à 40 °C.

A- La spectroscopie infrarouge

La superposition des deux spectres IR du complexe (TB3F) et de l'acide isophtalique montre clairement qu'ils sont totalement différents comme illustré dans la figure III.4.

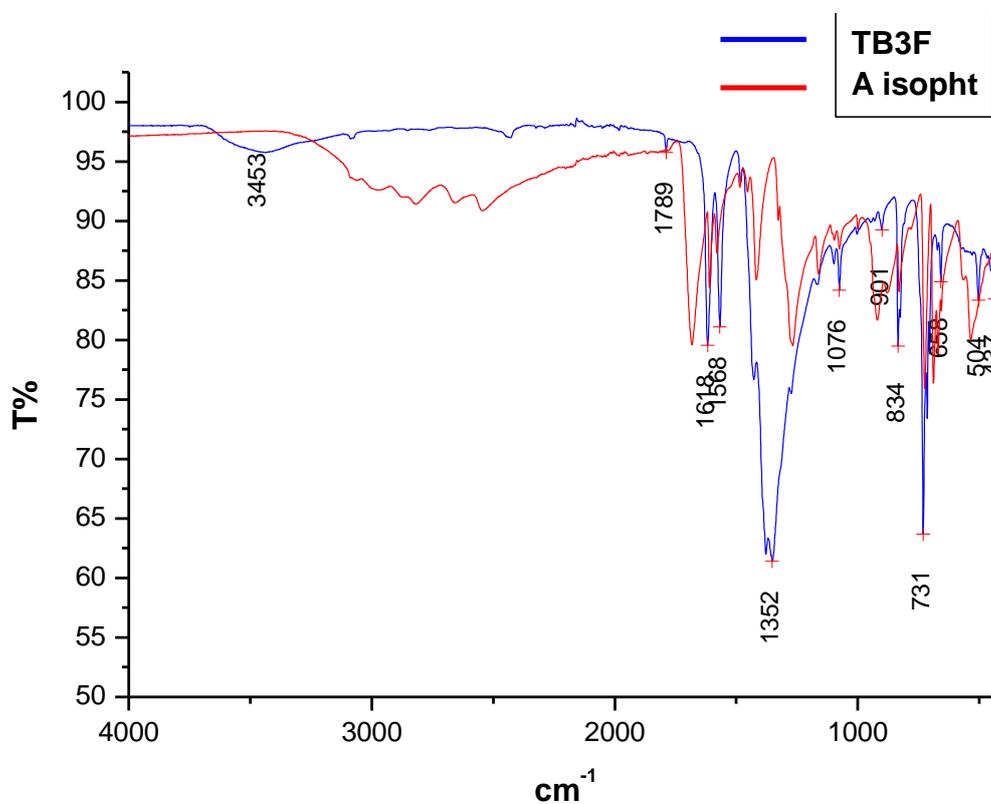


Figure III.4 : La superposition des spectres IR du complexe (TB3F) et de l'acide isophtalique

Le spectre IR du deuxième complexe isophtalate de zinc présente les bandes vibration suivantes :

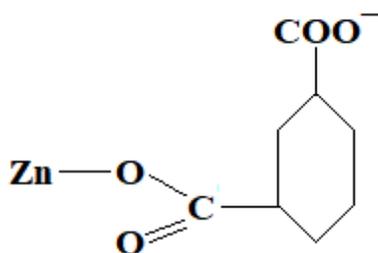
Tableau III.2 : Principales bandes IR caractéristiques du complexe d'isophthalate de zinc TB3F

Nombre d'onde cm^{-1}	Attribution	Aspect
3453	$\nu(\text{O-H})$	Faible-Large
1618	$\nu(\text{C=C})$	Moyenne-Fine
1588	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	Moyenne –Fine
1352	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	Moyenne –Fine
834	$\gamma(\text{C-H})$	Moyenne –Fine
731	$\gamma(\text{=C-H})$ cycle aromatique	Fort-Fine
504	$\nu(\text{Zn-O})$	Faible-fine
437	$\nu(\text{Zn-O})$	Faible-fine

Discussion

Le spectre IR de ce composé d'isophthalate de zinc (TB3F) de couleur blanche présente les deux principales bandes de vibration d'élongation caractéristique du groupe carboxyle COO^- : une bande intense à 1588 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation asymétrique (ν_{as}) et une bande intense à 1352 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation symétrique (ν_{s}). Deux bandes d'absorption sont observée vers 504 et 437 cm^{-1} qui caractérise la liaison métal-oxygène (Zn-O). De plus l'apparition d'une bande vers 731 cm^{-1} indique la présence du cycle aromatique, ce qui confirme qu'il s'agit d'un complexe isophthalate de zinc.

Pour trouve le mode de coordination, on calcule l'écart entre ν_{as} et ν_{s} du groupe COO^- . On trouve une valeur égale à 236 cm^{-1} qui correspond au mode de coordination monodentate.[16]



B- La diffraction des rayons X (DRX)

Le diffractogramme de ce composé (TB3F) figure III.5, récupéré à partir du filtrat, est différent du précipité récupéré (TB3) dans l'autoclave après la synthèse hydrothermale. De plus, il est bien cristallisé comparativement au TB3 : les pics sont plus intenses.

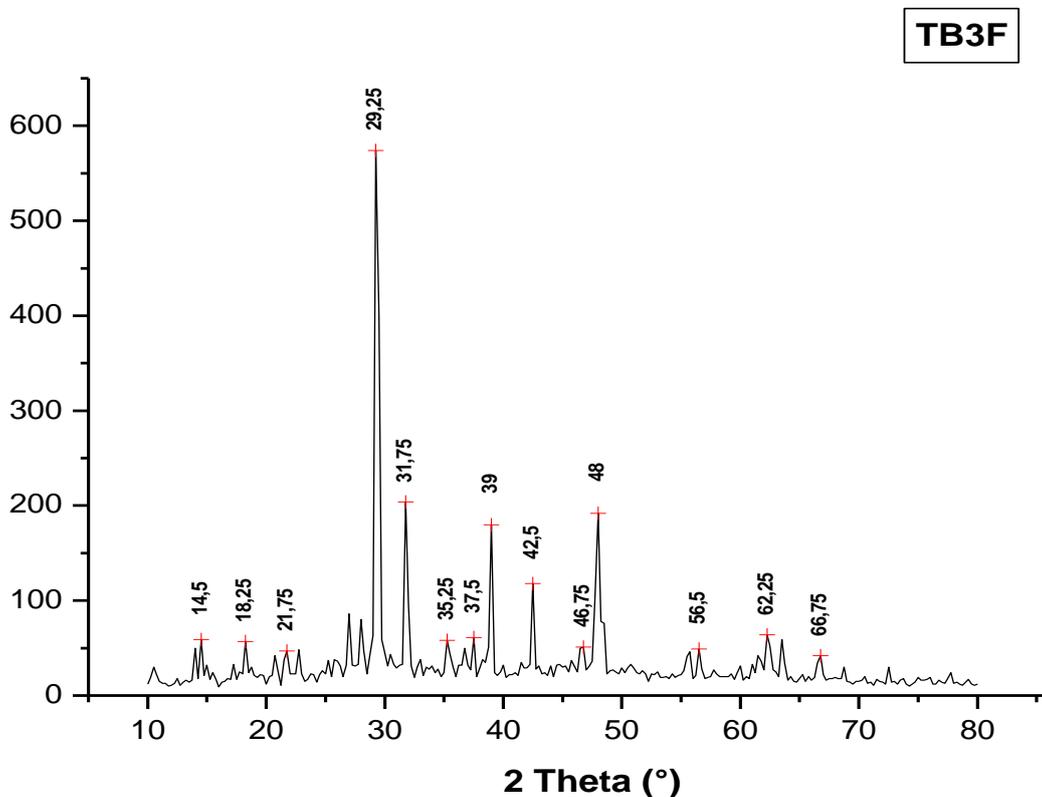


Figure III.5: Diffractogramme du complexe isophtalate de zinc (TB3F).

III.2.3)- Le premier complexe obtenu à partir du chlorure de zinc et de l'acide isophtalique (OT2)

A- La spectroscopie infrarouge

La superposition des spectres IR du composé OT2 et celui de l'acide isophtalique montre qu'ils sont différents, nous avons bien la formation d'un complexe d'isophtalate de zinc comme illustré dans la figure III.6.

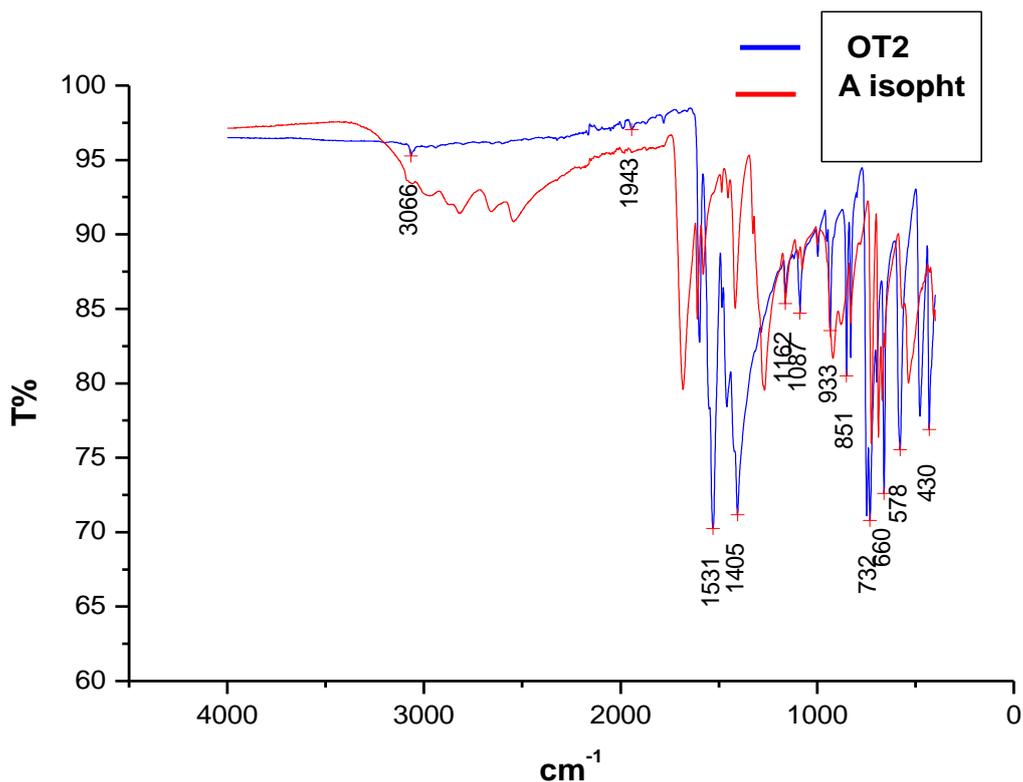


Figure III.6 : La superposition de spectre IR de OT2 et celui de l'acide isophtalique

Le spectre IR de ce complexe d'isophtalate de zinc présente les bandes caractéristiques des complexes dicarboxylates, comme indiqué dans le tableau ci-dessous :

Tableau III.3 : Principales bandes IR caractéristiques du complexe d'isophtalate de zinc OT2

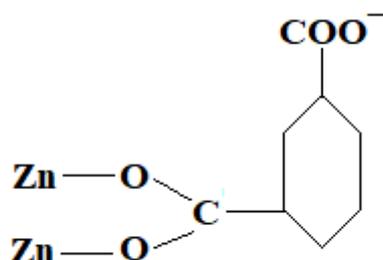
Nombre d'onde cm^{-1}	Attribution	Aspect
1531	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	Forte-Fine
1405	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	Forte-Fine
851	$\gamma(\text{C-H})$	Moyenne-Fine
732	$\gamma(=\text{C-H})$ cycle aromatique	Forte-Fine
660	$\delta(\text{COO}^-)$	Forte-Fine
578	$\delta(\text{COO}^-)$	Forte-Fine
430	$\nu(\text{Zn-O})$	Moyenne-Fine

Discussion

Le spectre IR du composé d'isophtalate de zinc (OT2) incolore (figure III.6), présente les deux principales bandes de vibration d'élongation caractéristique du groupe carboxyle COO^- .

Une bande vers 1531cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation asymétrique (ν_{as}), et une bande à 1405cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation symétrique (ν_s). L'écart ($\Delta\nu=\nu_{as}-\nu_s$) donne une valeur de 126cm^{-1} , ce qui montre un mode de coordination pontant.[16]

Une bande d'absorption est observée vers 430cm^{-1} qui caractérise la liaison métal-oxygène (Zn–O).



B- La diffraction des rayons X (DRX)

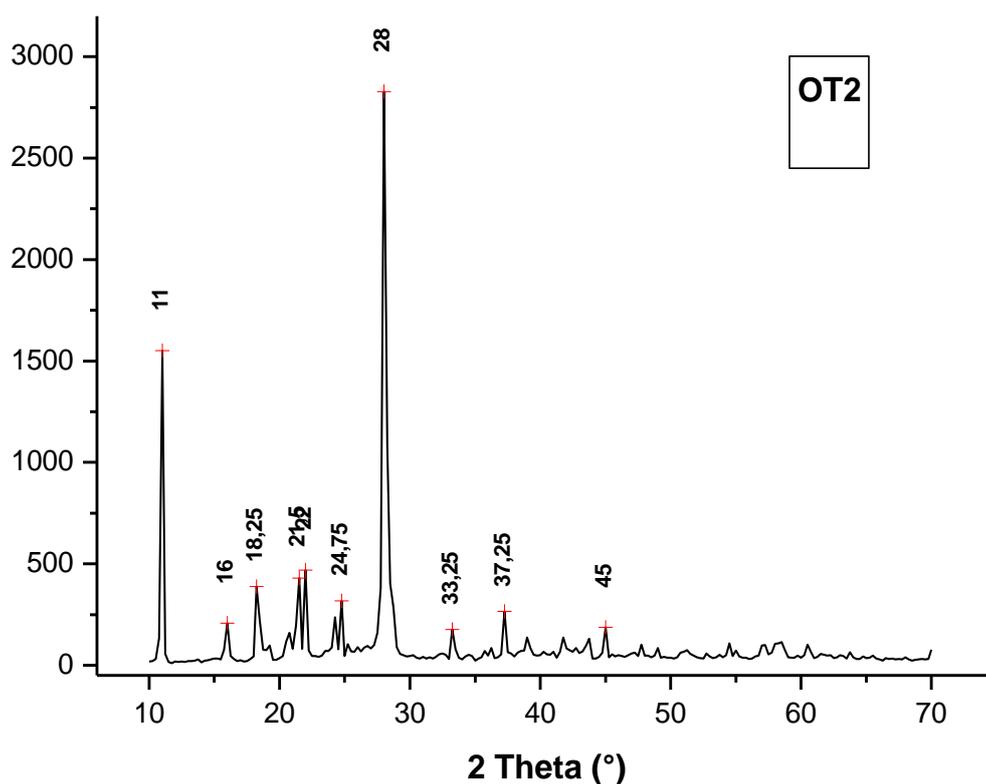


Figure III.7 : Diffractogramme de complexe isophthalate de zinc (OT2).

La recherche sur la base de données CCDC de composés similaires à OT2 n'a donné aucun résultat.

C- L'analyse thermogravimétrique (ATG)

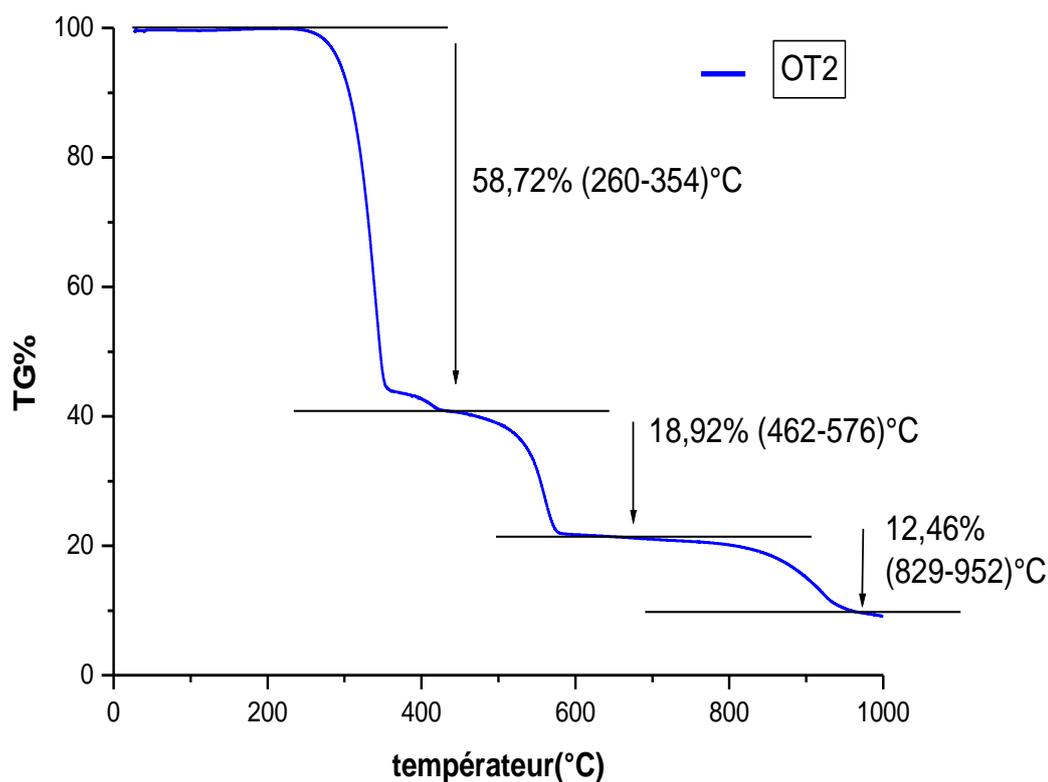


Figure III.8 : Thermogramme du complexe isophtalate de zinc (OT2).

Discussion

Sur la courbe ATG (Figure III.8), le complexe d'isophtalate de zinc est stable jusqu'à 247,71°C. La première perte de masse d'environ 58,72 % correspond à la décomposition de notre échantillon, elle se situe dans l'intervalle de température compris entre 259,59 et 354,66 °C. Une deuxième perte de masse de 18,92% qui correspond à une deuxième décomposition, à une température située entre 462,97et 576,78°C, le composé formé après cette décomposition est stable dans un intervalle de température important entre 590 et 780°C.

Une troisième perte de masse de 12,46% qui correspond à une décomposition dans l'intervalle de température située entre 829,06 et 952,92°C.

Nous concluons que le complexe d'isophtalate de zinc n'est pas hydrate.

III.2.4)- Le deuxième complexe obtenu à partir du chlorure de zinc et de l'acide isophtalique (OT2F)

A- La spectroscopie infrarouge

La superposition des spectres IR du composé OT2F et celui de l'acide isophtalique montre très clairement la différence entre le complexe OT2F et l'acide isophtalique comme illustré dans la figure III.9

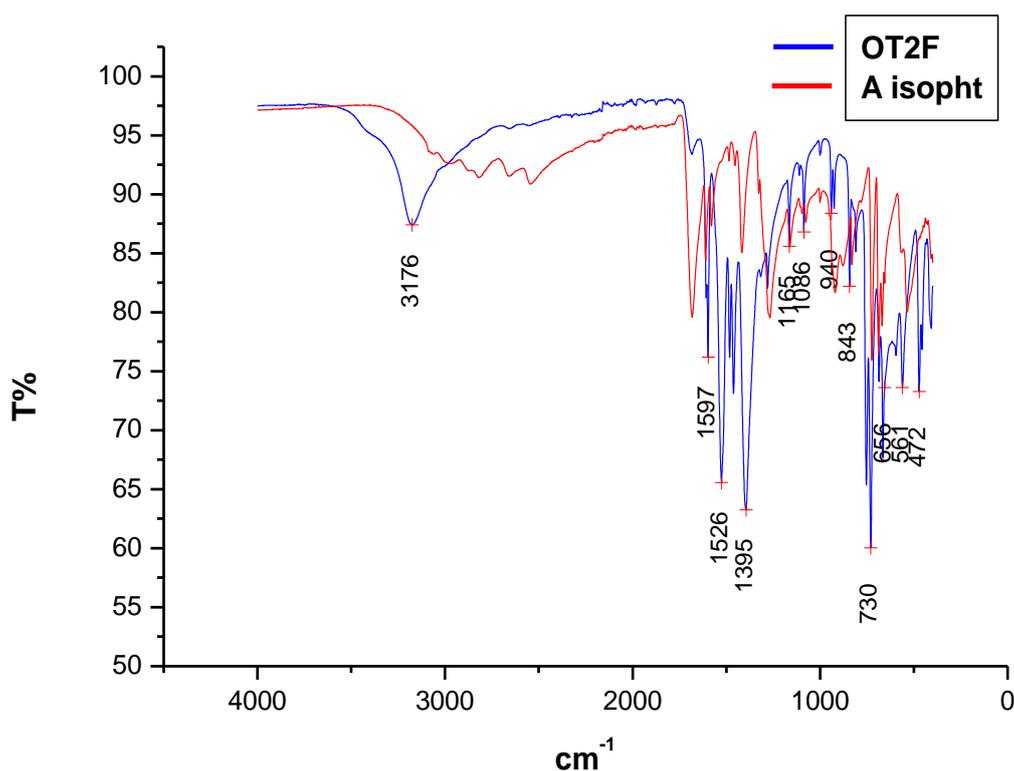


Figure III.9 : Superposition des spectres IR de OT2F et de l'acide isophtalique.

Le spectre IR de complexe isophtalate de zinc(OT2F) présente les principales bandes caractéristiques de vibration. Les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous

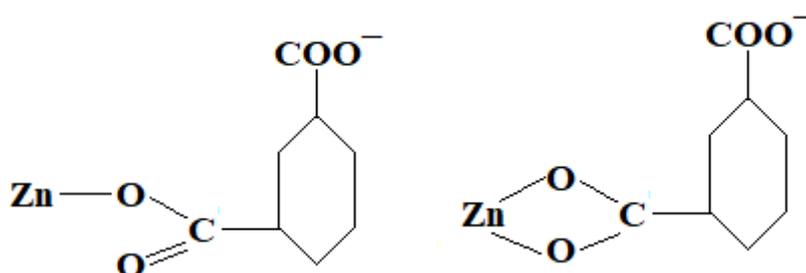
Tableau III.4 : Principales bandes IR caractéristiques du complexe d'isophthalate de zinc OT2F

Nombre d'onde cm^{-1}	Attribution	Aspect
3176	$\nu(\text{O-H})$	Faible-Large
1597	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	Moyenne-Fine
1526	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	Forte-Fine
1395	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	Forte-Fine
843	$\gamma(\text{C-H})$	Faible-Fine
730	$\gamma(=\text{C-H})$ cycle aromatique	Forte-Fine
472	$\nu(\text{Zn-O})$	Moyenne-Fine

Discussion

Le spectre IR de complexe d'isophthalate de zinc (OT2F) de couleur blanche (figure III.9), présente deux principales bandes de vibration d'élongation caractéristique du groupe carboxyle COO^- . Une bande 1597cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation asymétrique (ν_{as}), et deux bande vers 1526cm^{-1} et 1365cm^{-1} correspondent à la vibration d'élongation symétrique (ν_{s}), une bande d'absorption est observée vers 472cm^{-1} qui caractérise la liaison métal-oxygène, ce qui montre qu'il s'agit bien du complexe de isophthalate de zinc.

Afin de trouver le mode de coordination on calcule l'écart entre ν_{as} et ν_{s} du groupe COO^- , égal 71cm^{-1} , 232cm^{-1} qui correspondent au mode de coordination chélatant (bidentate) et monodentate.[16].



B La diffraction des rayons X (DRX)

OT2F

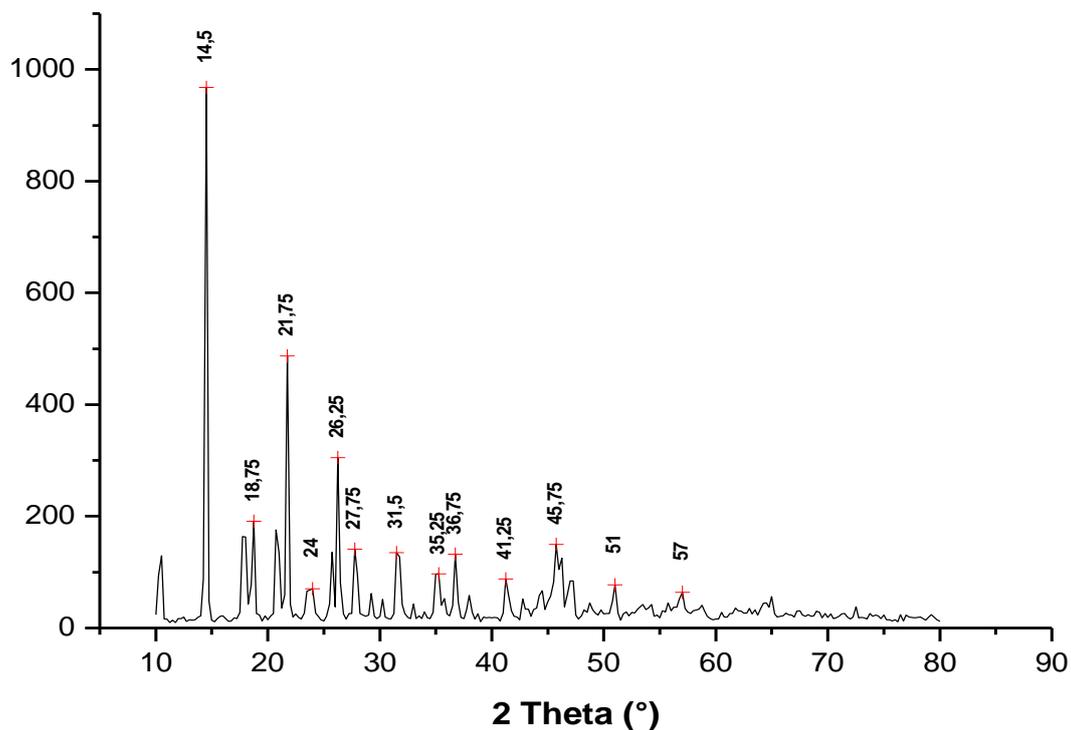


Figure III. 10 : Diffractogramme de complexe isophtalate de zinc (filtrat) (OT2F).

III.3)- Le composé de phtalate de zinc(OT1F)

Ce complexe est obtenu à partir du chlorure de zinc et de l'acide phtalique.

A- La spectroscopie infrarouge

La superposition des spectres IR du composé OT1F et celui de l'acide phtalique montre très clairement la différence entre le composé OT1F et l'acide phtalique, ce qui montre qu'il y a la formation d'un complexe de phtalate de zinc comme illustre dans la figure III.11.

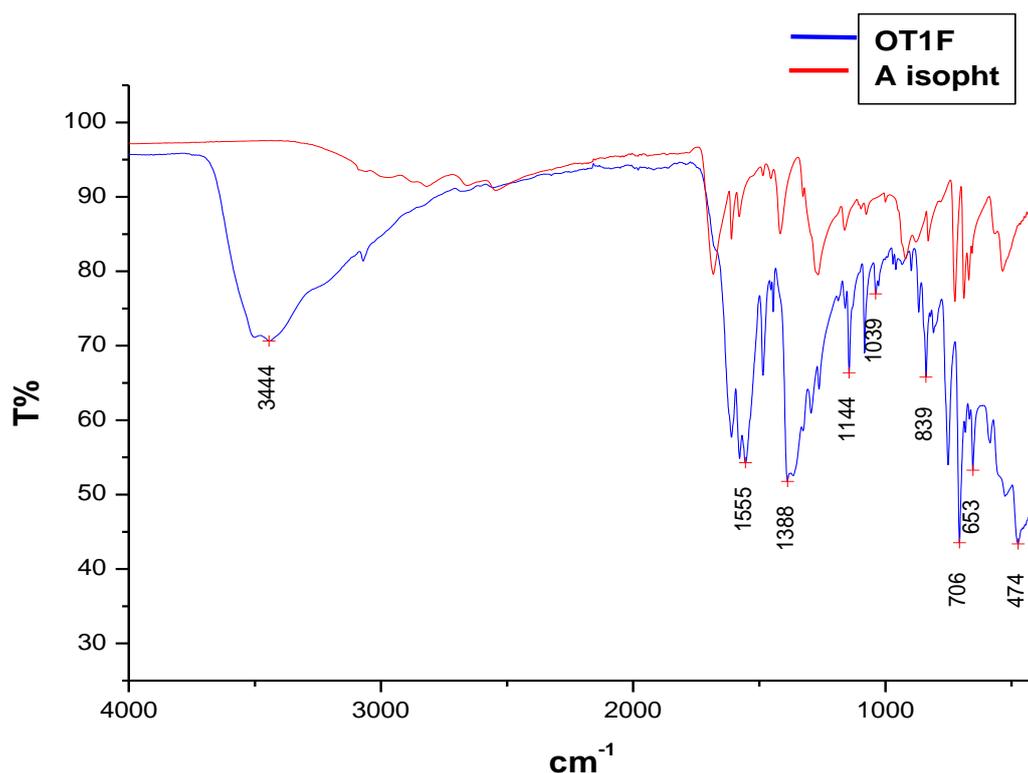


Figure III.11 : Superposition des spectres IR de OT1F et de l'acide phtalique.

Le spectre IR de complexe phtalate de zinc présente les principales bandes caractéristiques des dicarboxylates. Les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous

Tableau III.5 : Principales bandes IR caractéristiques du complexe de phtalate de zinc (OT1F)

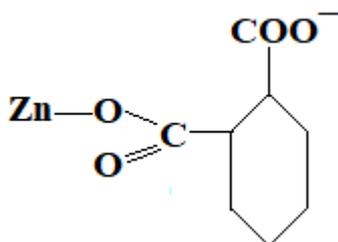
Nombre d'onde cm^{-1}	Attribution	Aspect
3444	$\nu(\text{O-H})$	Moyenne-Large
1555	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	Moyenne-Large
1388	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	Moyenne-Large
1144	$\nu(\text{C-O})$	Faible-Fine
839	$\gamma(\text{C-H})$	Faible-Fine
706	$\gamma(=\text{C-H})$ cycle aromatique	Forte-Fine
474	$\nu(\text{Zn-O})$	Faible-Fine

Discutions

Le spectre IR de complexe de phtalate de zinc (OT1F) de couleur blanche (figure III.11), présente les deux principales bandes de vibration d'élongation caractéristique du groupe carboxyle COO^- . Une bande 1555cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation asymétrique

(ν_{as}), et une bande 1388 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation symétrique (ν_s). Une bande d'absorption est observée vers 474 cm^{-1} qui caractérise la liaison métal-oxygène, ce qui montre qu'il s'agit bien du complexe de phtalate de zinc.

Afin de trouver le mode de coordination, on calcule l'écart entre ν_{as} et ν_s du groupe COO^- , égal 167 ce qui indique la présence d'un mode de coordination monodentate.[16]



B- La diffraction des rayons X (DRX)

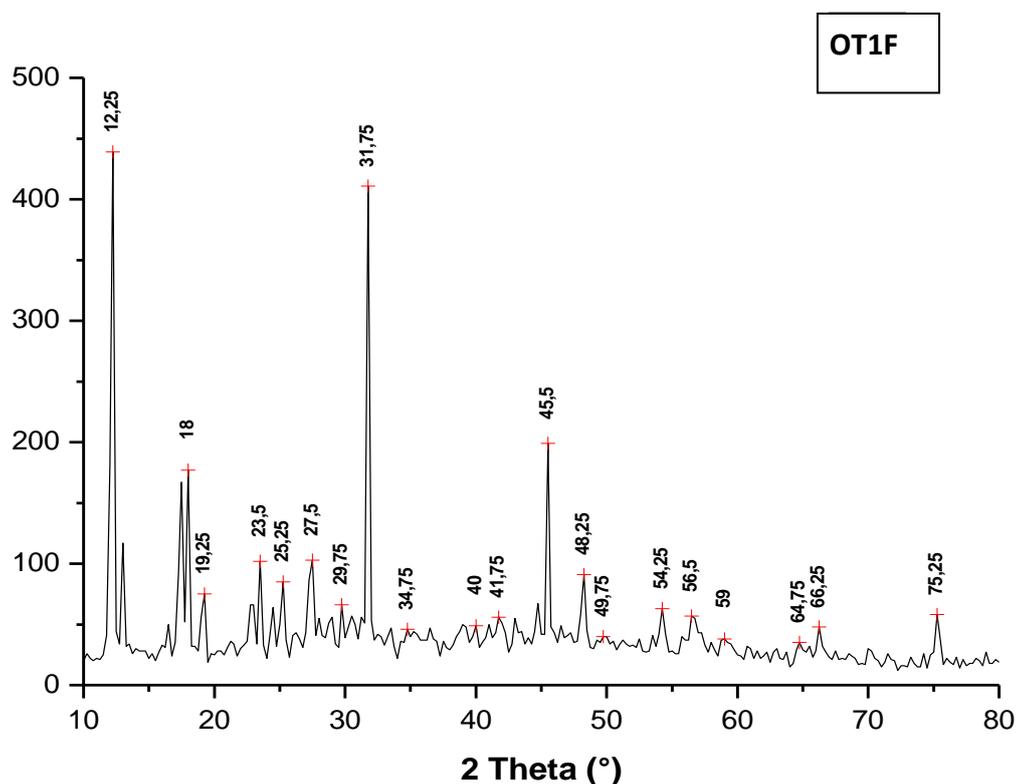


Figure III. 12 : Diffractogramme de complexe phtalate de zinc (OT1F).

C- L'analyse thermogravimétrique (ATG)

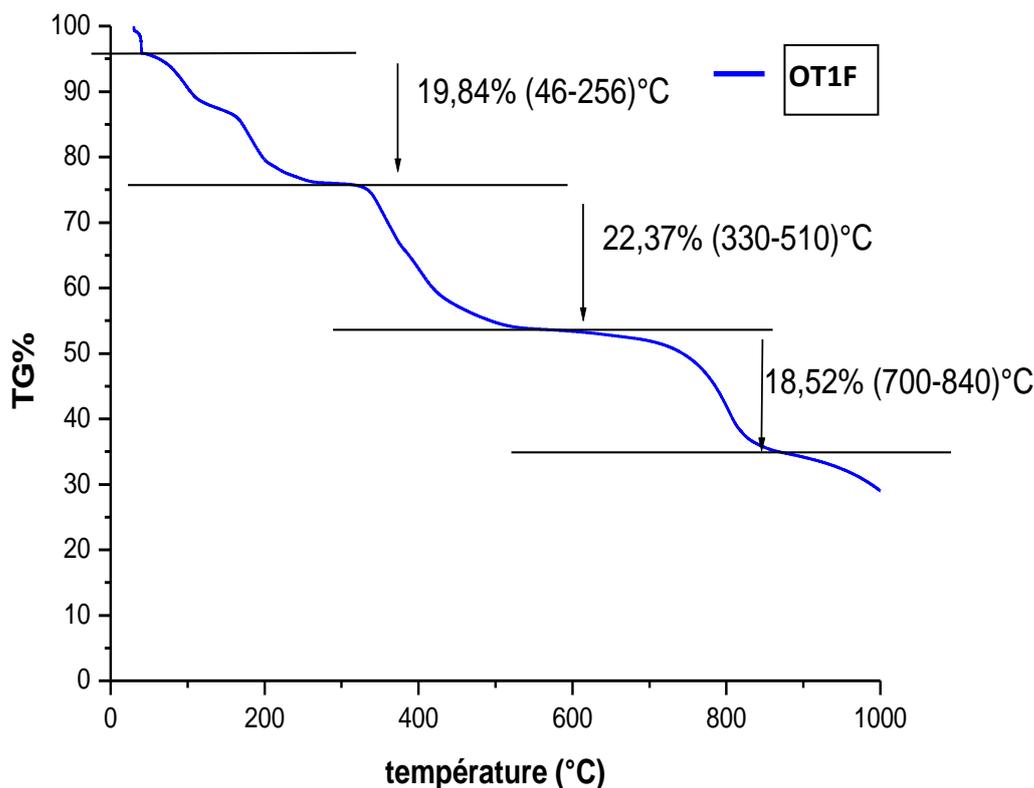


Figure III.13 : Thermogramme du complexe de phtalate de zinc (OT1F).

Discussion

Sur la courbe ATG (Figure III.13), le complexe de phtalate de zinc est stable jusqu'à 44 °C, la première perte de masse est de 19,84% (pourcentage expérimental) qui correspond à l'élimination de trois molécules d'eau (pourcentage théorique : 19,05 %). Cette déshydratation a lieu entre 46,16 et 256,39°C.

La deuxième perte de masse est de 22,37%, cette perte correspond à une décomposition, elle a lieu entre 330,39 et 510,51 °C. Une troisième perte de masse de 18,52% qui correspond à une deuxième décomposition dans un intervalle de température situé entre 700,63 et 840,95°C.

Conclusion

D'après les résultats (IR, ATG), la comparaison des pourcentages de masse théorique et expérimental. Le complexe de phtalate de zinc (OT1F) est un composé trois fois hydraté, de formule générale $Zn(C_8H_4O_4) \cdot 3H_2O$. Le spectre IR de ce complexe montre bien la présence des molécules d'eau dans la structure (bande vers 3176 cm^{-1}).

III.4)- Le composé de phtalate de cobalt(CZ3)

Le composé est obtenu à partir du nitrate de cobalt et de l'acide phtalique.

A- La spectroscopie infrarouge

D'après la superposition de complexe de phtalate de cobalt et l'acide phtalique montre très clairement qu'ils sont totalement différents comme illustré dans la figure III.14

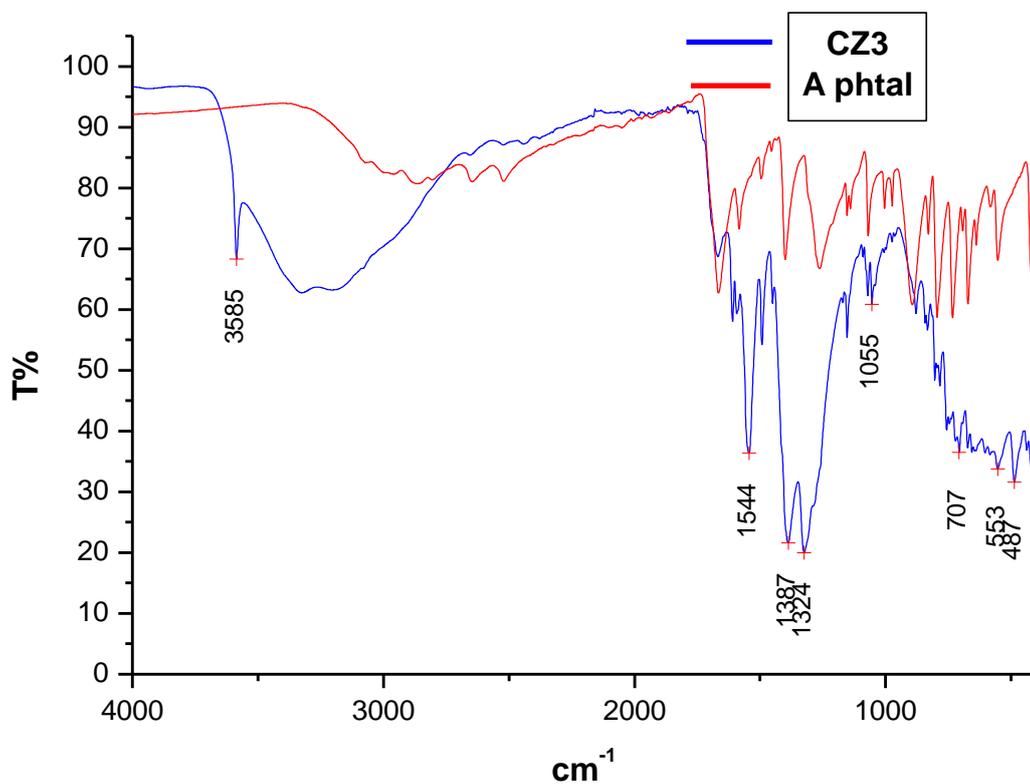


Figure III.14 : La superposition de deux spectres IR de complexe (CZ3) et l'acide phtalique.

Le spectre IR de complexe phtalate de cobalt présente les principales bandes caractéristiques de vibration des complexes dicarboxylates. Les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous

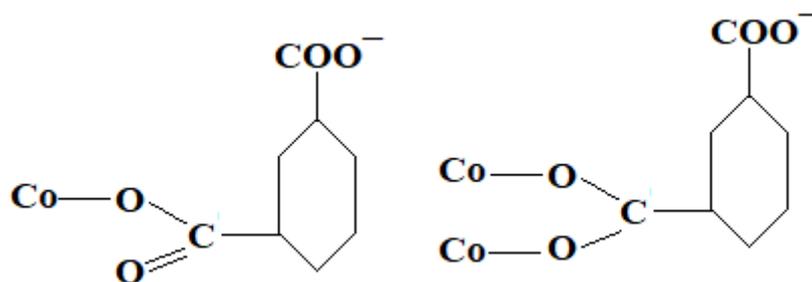
Tableau III.6 : Principales bandes IR caractéristiques du complexe de phtalate de cobalt CZ3

Nombre d'onde cm^{-1}	Attribution	Aspect
3585	$\nu(\text{O-H})$	Faible-fine
~ 3300	$\nu(\text{O-H})$	Moyenne-Large
1544	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	Forte-Fine
1387	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	Forte-Fine
1324	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	Forte-Fine
707	$\gamma(=\text{C-H})$ cycle aromatique	Forte-Fine
487	$\nu(\text{Co-O})$	Forte-Fine

Discussion

Le spectre IR du composé de phtalate de cobalt (CZ3), de couleur mauve (figure III.14), présente les deux principales bandes de vibration d'élongation caractéristique du groupe carboxyle COO^- . Une bande 1544 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation asymétrique (ν_{as}), et deux bandes 1387 cm^{-1} , 1324 cm^{-1} correspondent à la vibration d'élongation symétrique (ν_{s}). Une bande d'absorption est observée vers 487 cm^{-1} qui caractérise la liaison métal-oxygène (Co-O), ce qui montre qu'il s'agit bien du complexe de phtalate de cobalt.

Afin de déterminer le mode de coordination, on calcul l'écart $\Delta\nu$ entre ν_{as} et ν_{s} du groupe COO^- . La première est égale à 157 cm^{-1} , ce qui correspond à un mode de coordination pontant. La deuxième égale à 202 cm^{-1} , ce qui correspond à un mode de coordination monodentates.[16].



B- La diffraction des rayons X (DRX)

Afin de caractériser notre composé, nous avons utilisé la technique de diffraction des rayons X sur poudre, ce qui nous a permis d'obtenir les diffractogramme ci-dessous.

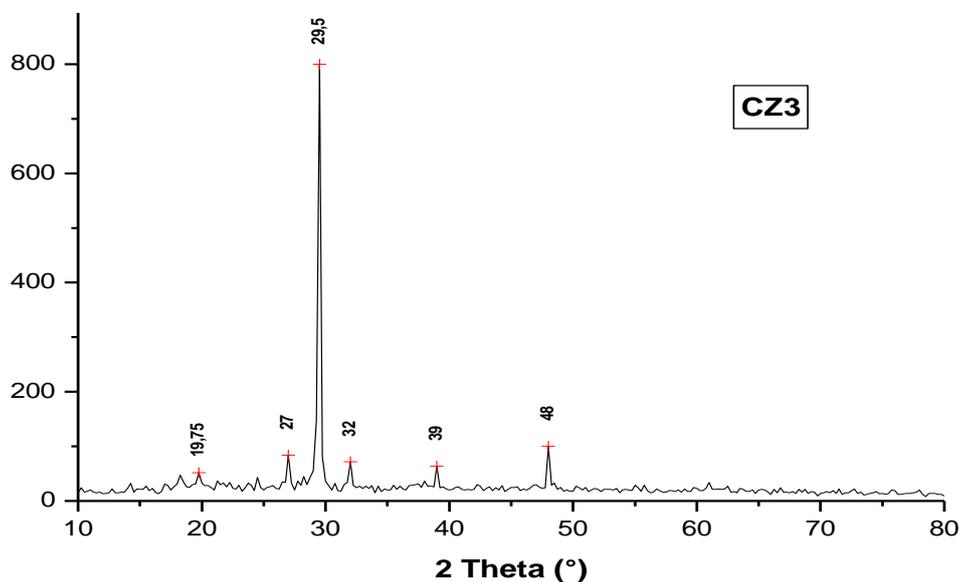


Figure III.15 : Diffractogramme de complexe phtalate de cobalt (CZ3).

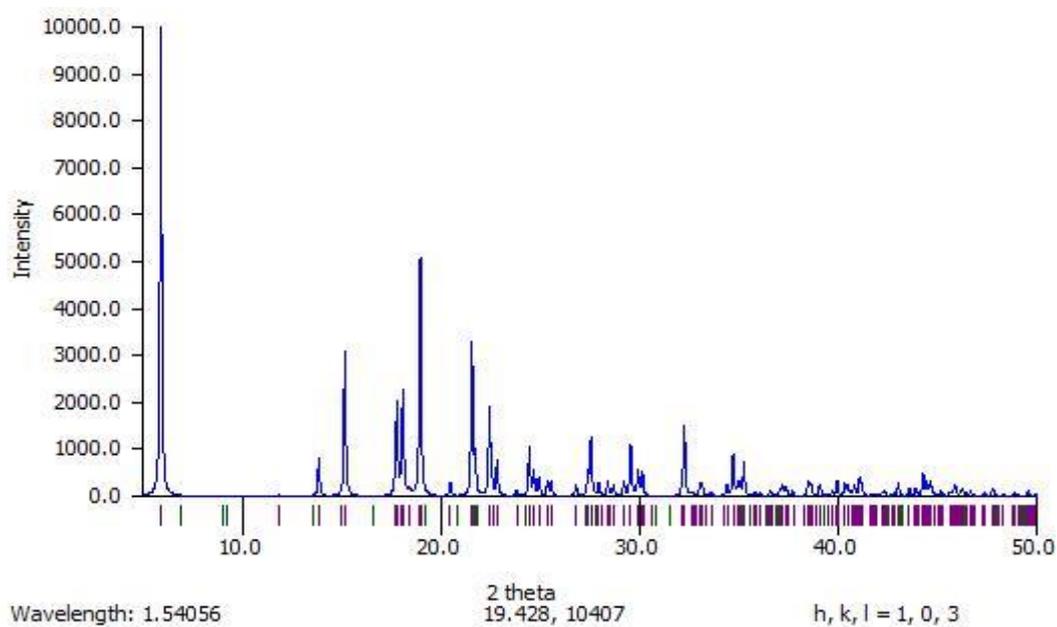


Figure III.16 : Diffractogramme théorique de complexe Hexa-aqua- cobalt (II) bis (Hydrogène phtalate). [17]

Après une recherche dans la base de données de la CCDC (Cambridge Crystallographic Data Centre), nous n'avons trouvé le complexe suivant : Hexa-aqua- cobalt (II) bis (Hydrogène

phtalate). Et d'après, la comparaison le diagramme enregistré du composé phtalate de cobalt (CZ3) est différent de celui de Hexa-aqua- cobalt (II) bis (Hydrogène phtalate) trouver dans la base de donné CCDC.

III.5)- Le composés d'isophtalate de cobalt

III.5.1)- Le premier composé obtenu à partir du chlorure de cobalt et l'acide isphthalique (CN1)

A- La spectroscopie infrarouge

La superposition des deux spectres IR de l'acide isophtalique et du composé CN1 montre très clairement que c'est l'acide isophtalique qui a reprécipité (figure III 17)

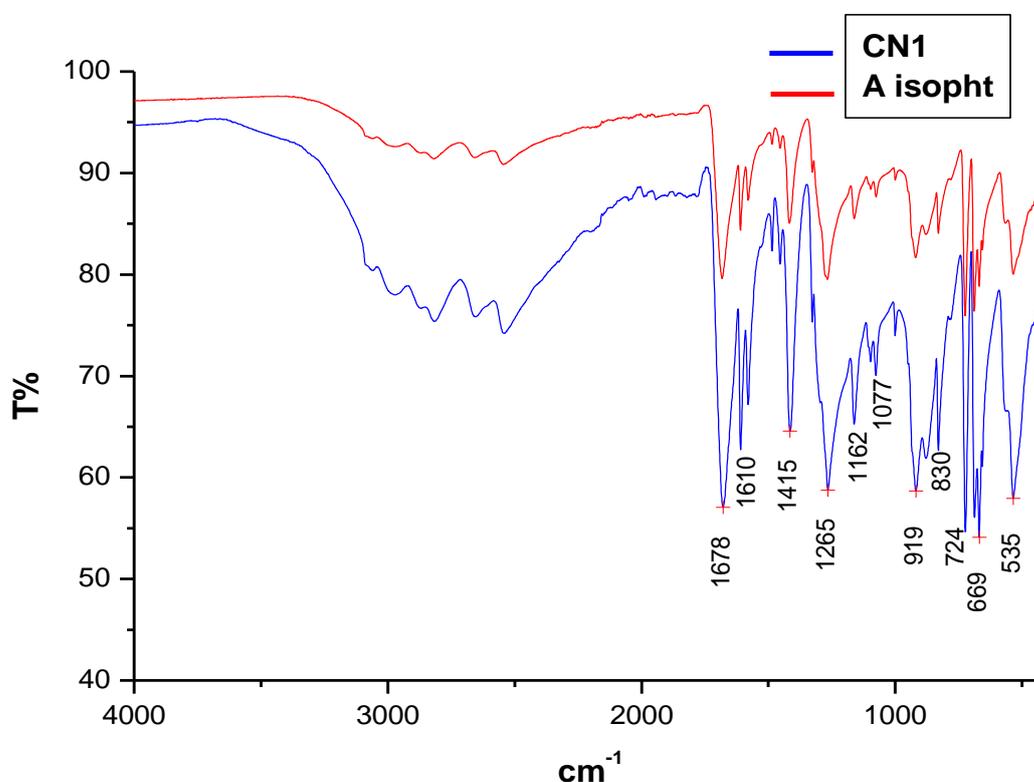


Figure III.17: La superposition des deux spectres IR de l'acide isophtalique et du composé (CN1).

III.5.2)- Le deuxième composé obtenu à partir du chlorure de cobalt et l'acide isophtalique (CN1F)

A- La spectroscopie infrarouge

D'après la superposition des spectres IR du complexe d'isophtalate de cobalt (CN1F) et de l'acide phtalique. On voit bien qu'ils sont différents comme illustré dans la figure III.18.

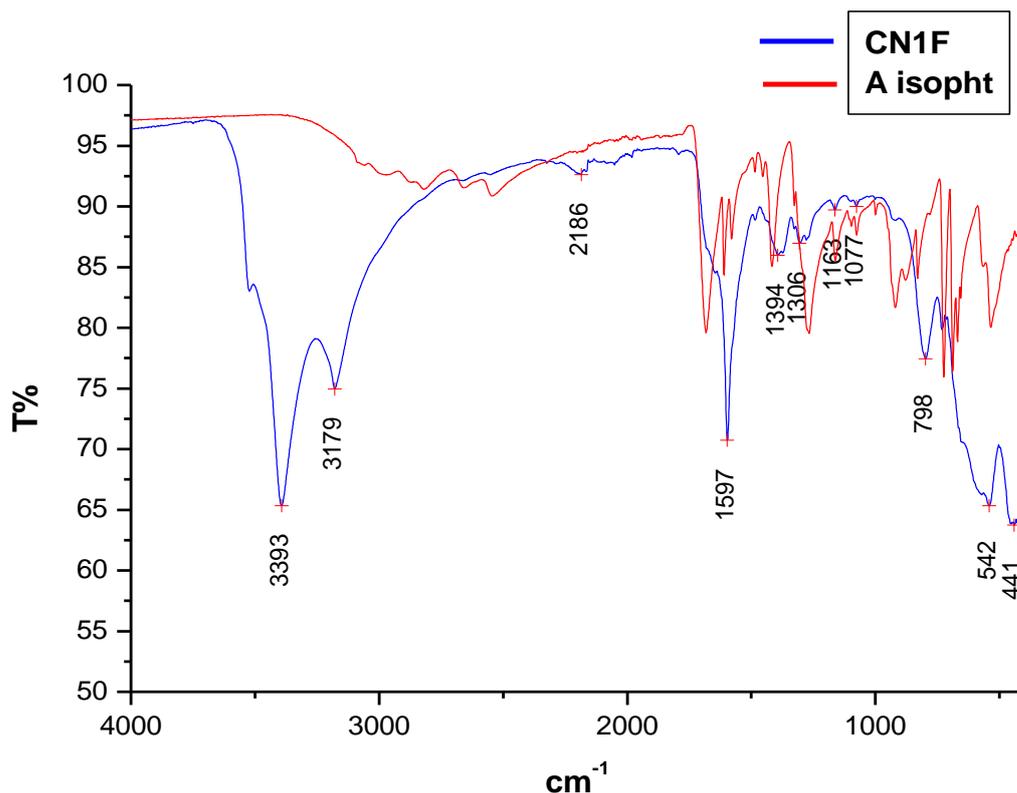


Figure III.18 : Superposition des spectres IR de CN1F et de l'acide isophtalique

Le tableau ci-dessous présente les principales bandes caractéristiques du composé CN1F

Tableau III.7 : Principales bandes IR caractéristiques du complexe d'isophtalate de cobalt CN1F

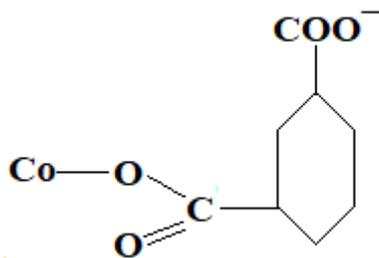
Nombre d'onde cm^{-1}	Attribution	Aspect
3393	$\nu(\text{O-H})$	Forte-Large
3179	$\nu(\text{O-H})$	Faible-Large
1507	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	Moyenne-Fine
1394	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	Faible-Fine
708	$\gamma(=\text{C-H})$ cycle aromatique	Faible-Fine
542	$\nu(\text{Co-O})$	Faible-Fine
441	$\nu(\text{Co-O})$	Faible-Fine

Discussion

Le spectre IR du complexe d'isophtalate de cobalt (CN1F), présente les deux principales bandes de vibration d'élongation caractéristique du groupe carboxyle COO^- .

Une bande 1597 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation asymétrique (ν_{as}), et une bande 1394 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation symétrique (ν_{s}).

L'écart ($\Delta\nu = \nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}}$) donne une valeur égale à 203 cm^{-1} , ce qui indique que le mode de coordination est monodentates[16].



B- La diffraction des rayons X (DRX)

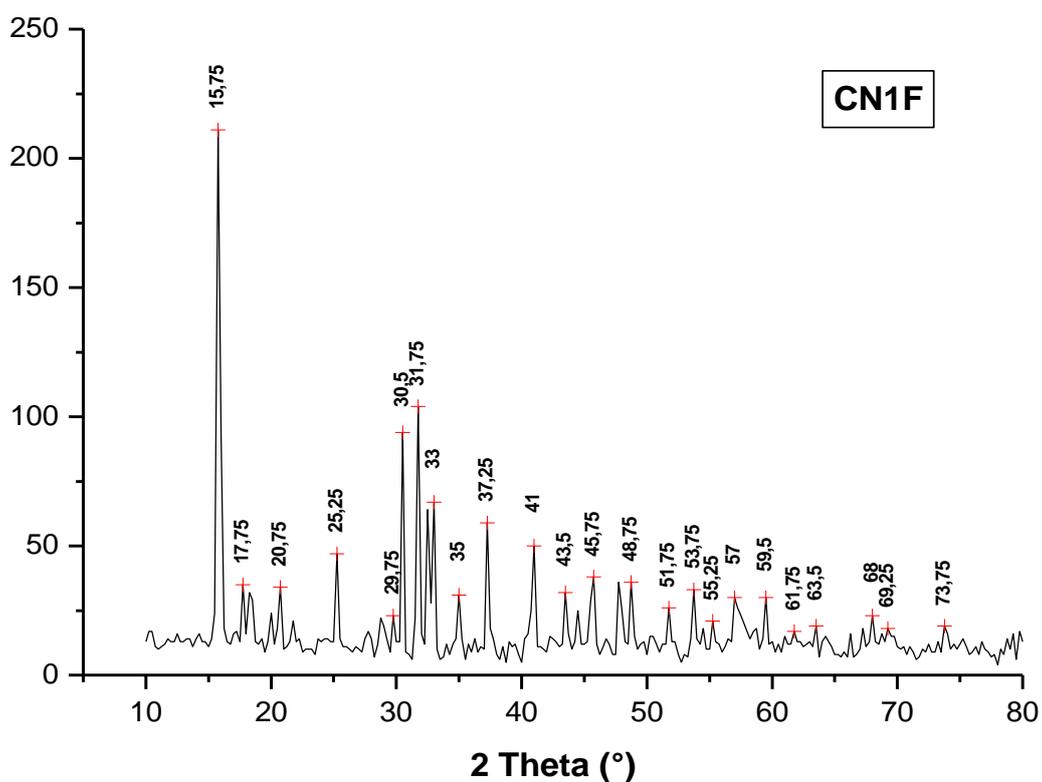


Figure III. 19 : Diffractogramme de complexe d'isophthalate de cobalt (CN1F).

Conclusion générale

Le but de notre travail est la synthèse et la caractérisation de complexes de coordination à base de ligands dicarboxyliques (acide phtalique et acide isophtalique) obtenus avec des ions métalliques (Zn^{2+} , Co^{2+}). Le choix de ces réactifs s'est fait après une recherche bibliographique et aussi du fait de leur disponibilité aux niveaux du laboratoire de Chimie.

Les complexes obtenus lors des synthèses hydrothermales sont cinq complexes de zinc et deux complexes de cobalt.

Nous avons caractérisé ces complexes de coordination en utilisant trois techniques (IR, DRX, ATG).

Les diffratogrammes obtenus ont été comparés aux composés similaires trouvés dans la base de données CCDC.

Les analyses infra-rouge montrent que les sept complexes adoptent les modes de coordination[16] suivants :

- Le complexe d'isophtalate de zinc (TB3): monodentate et chélatant.
- Le complexe d'isophtalate de zinc (TB3F) : monodentate.
- Le complexe d'isophtalate de zinc (OT2) : pontant.
- Le complexe d'isophtalate de zinc (OT2F) : chélatant (bidentate).
- Le complexe de phtalate de zinc (OT1F) : monodentate.
- Le complexe de phtalate de cobalt (CZ3) : monodentate.
- Le complexe d'isophtalate de cobalt (CN1F) : monodentate.

Le comportement thermique d'après les analyses ATG, nous a permis d'émettre des hypothèses sur la formule de certains complexes obtenus :

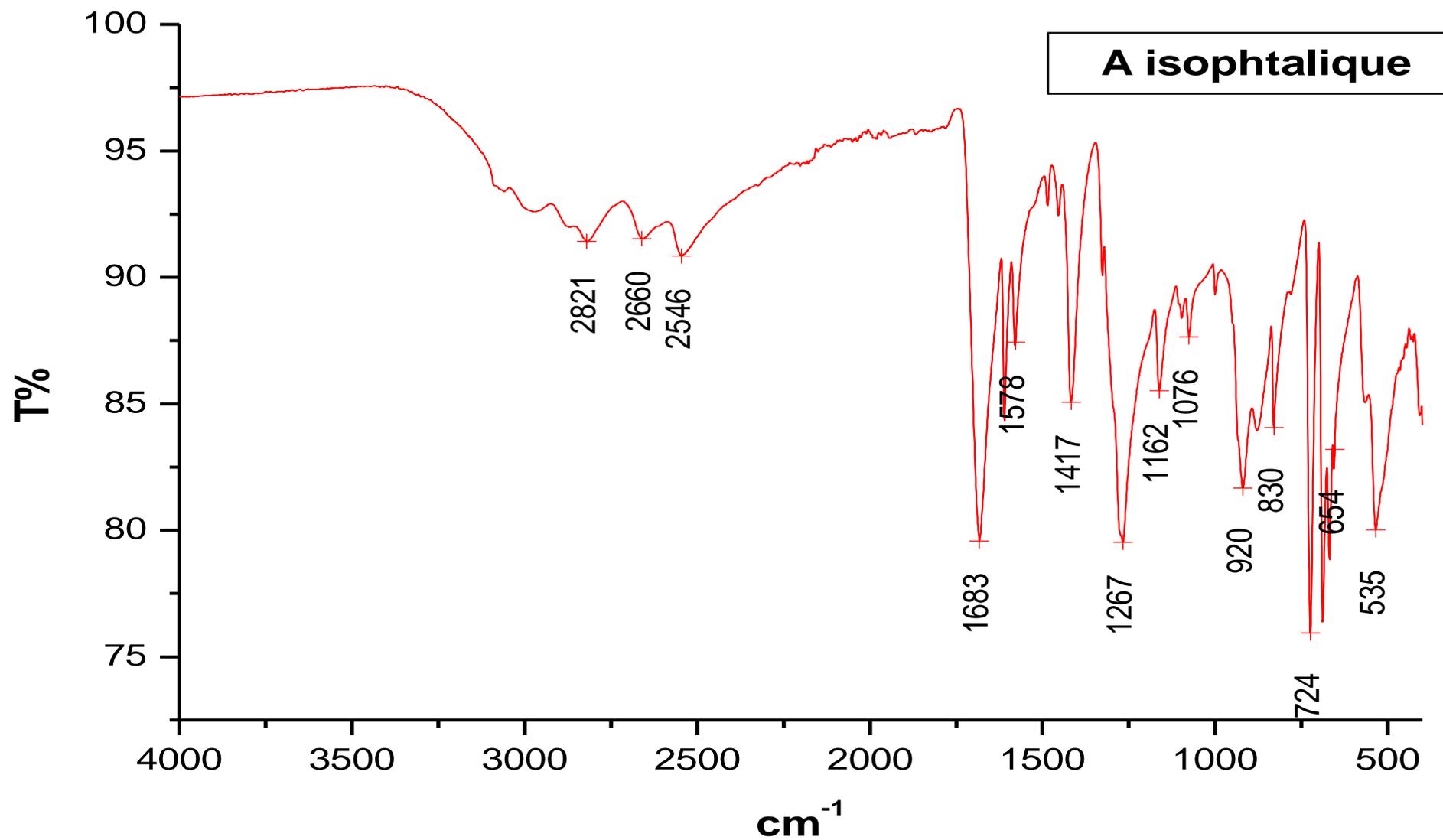
- Le complexe d'isophtalate de zinc (TB3) : $Zn(C_8H_4O_4).H_2O$.
- Le complexe d'isophtalate de zinc (OT2) : $Zn(C_8H_4O_4).3H_2O$.
- Le complexe de phtalate de zinc (OT1F) : $Zn(C_8H_4O_4)$.

Référence bibliographique

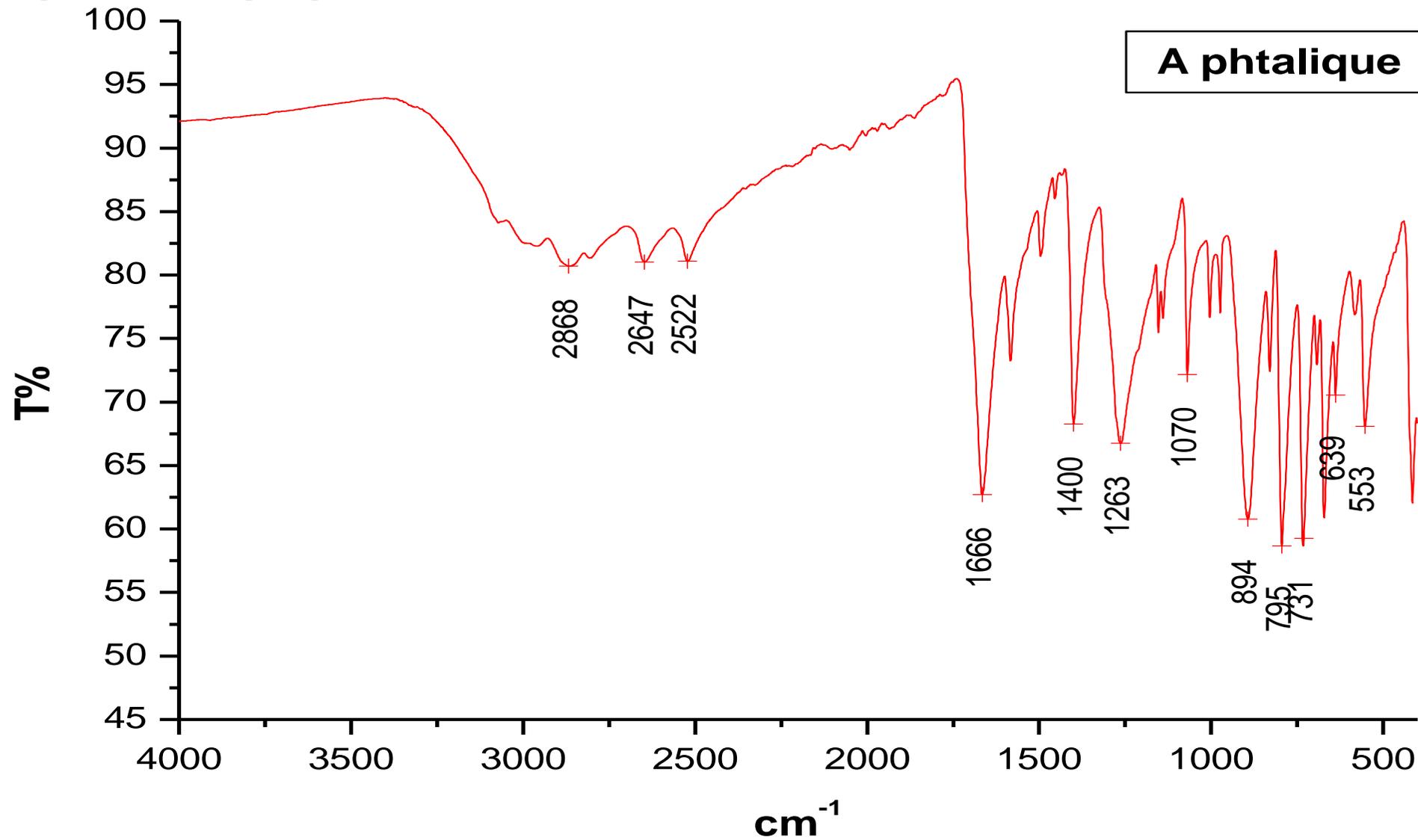
1. K.C. Gupta, A.K.S., C.-C. Lin, *Coord. Chem. Rev.* 253 (2009). 1926.
2. C.E. Dahm, D.G.P., *J. Electroanal. Chem.* 406(1996) 119.
3. Hossain, A, Coordination polymers based on phthalic acid and aminopyrazine ligands: on the importance of N–H··· π interactions. *Polymers*, 2018. **10**(2): p. 182.
4. Gasnier, A., Le cyclame, une plateforme modulaire pour la conception de polymères de coordination: de la molécule " switch" au matériau moléculaire dynamique, 2008, These Doctorat, Université Joseph-Fourier-Grenoble
5. Clarisse, J, Croissance cristalline de polymères de coordination: synthèse, suivi calorimétrique et caractérisation structurale, 2013, Thèse Doctorat, Université Claude Bernard-Lyon I.
6. Yaghi, O, Establishing microporosity in open metal– organic frameworks: Gas sorption isotherms for Zn (BDC)(BDC= 1, 4-benzenedicarboxylate). *Journal of the American Chemical Society*, 1998. **120**(33): p. 8571-8572.
7. Hayoun, B et Rabhi, S, Synthèse et caractérisation de dicarboxylates à base de Ba (II), Ce(III) et La (III), 2015, mémoire de master Chimie des matériaux, Université A. Mira - Béjaïa
8. Soubeyrand, E., Adsorption et séparation de gaz en mode dynamique sur des matériaux hybrides, 2012, Thèse Doctorat, Université Aix-Marseille.
9. Demazeau, G, Les réactions solvothermales: implications en recherche de base et dans les procédés industriels. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences-Series IIC-Chemistry*, 1999. **2**(14): p. 685-692.
10. Verdon, E, La synthèse solvothermale de fines particules de dioxyde de cérium, Thèse doctorat, 1991, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I.
11. Yoshimura, M. et K. Byrappa, Hydrothermal processing of materials: past, present and future. *Journal of Materials Science*, 2008. **43**(7): p. 2085-2103.
12. Hesse, M, Méthodes spectroscopiques pour la chimie organique 1997: Masson.
13. Stewart, B, Infrared spectroscopy: Fundamentals and applications, 2004, John Wiley & Sons, Ltd.: Sussex.
14. Dupeux, M., Livre, Science des matériaux. Vol. 2. 2004: Dunod.
15. Hassainia, A, Effet de la composition sur les transformations thermiques a hautes temperatures des matériaux silicates, 2008, Magister Génie des procédés option Thermo-Fluides, Université 08 mai 1945 Guelma.

16. L.-Y. Zhang, Helical Ribbons of Cadmium (II) and Zinc (II) Dicarboxylates with Bipyridyl-like Chelates –Syntheses, Crystal Structures and Photoluminescence. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2003, 2965-2971.

Spectre IR de l'acide isophtalique

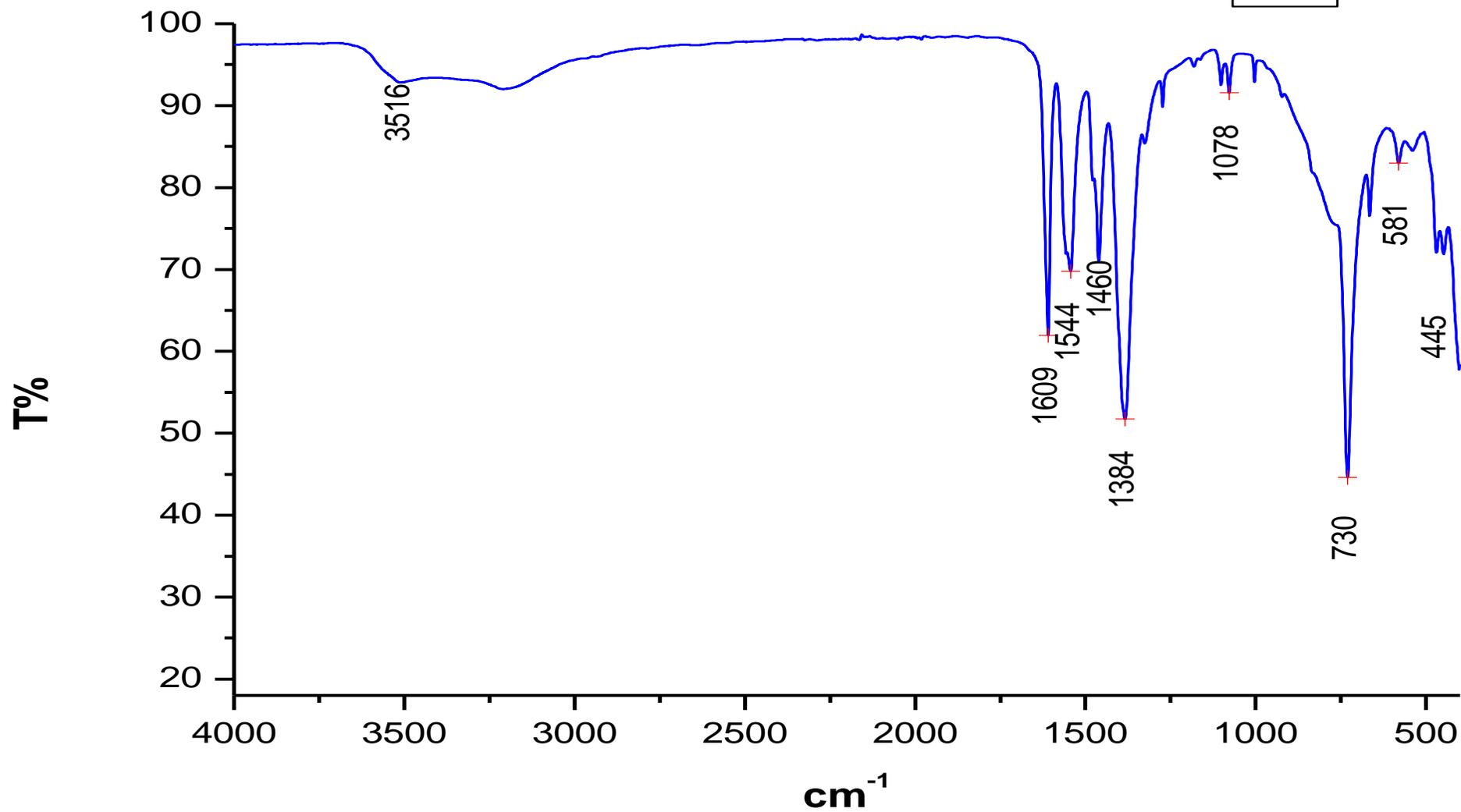


Spectre IR de l'acide phtalique



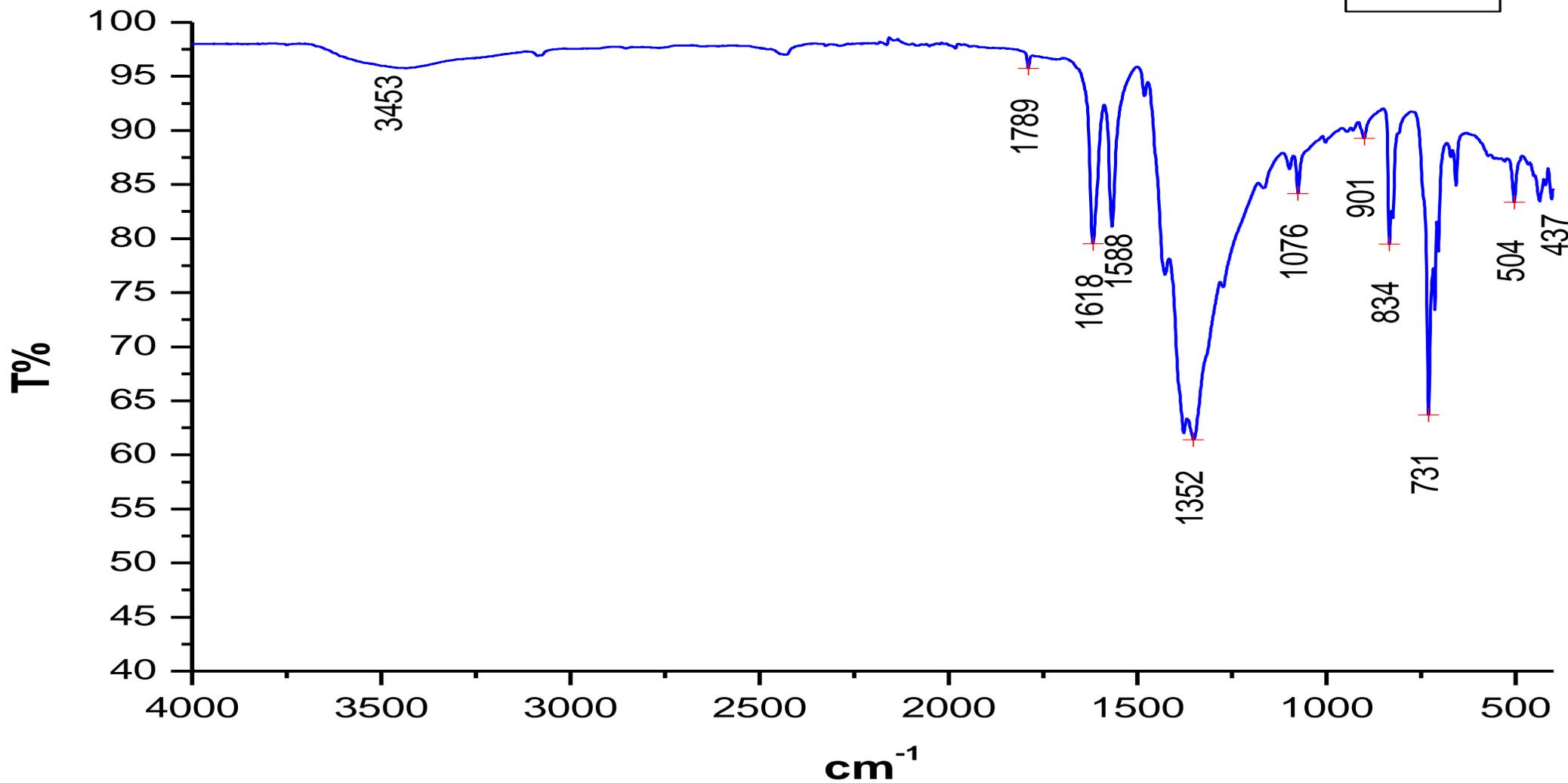
Spectre IR de complexe TB3

TB3

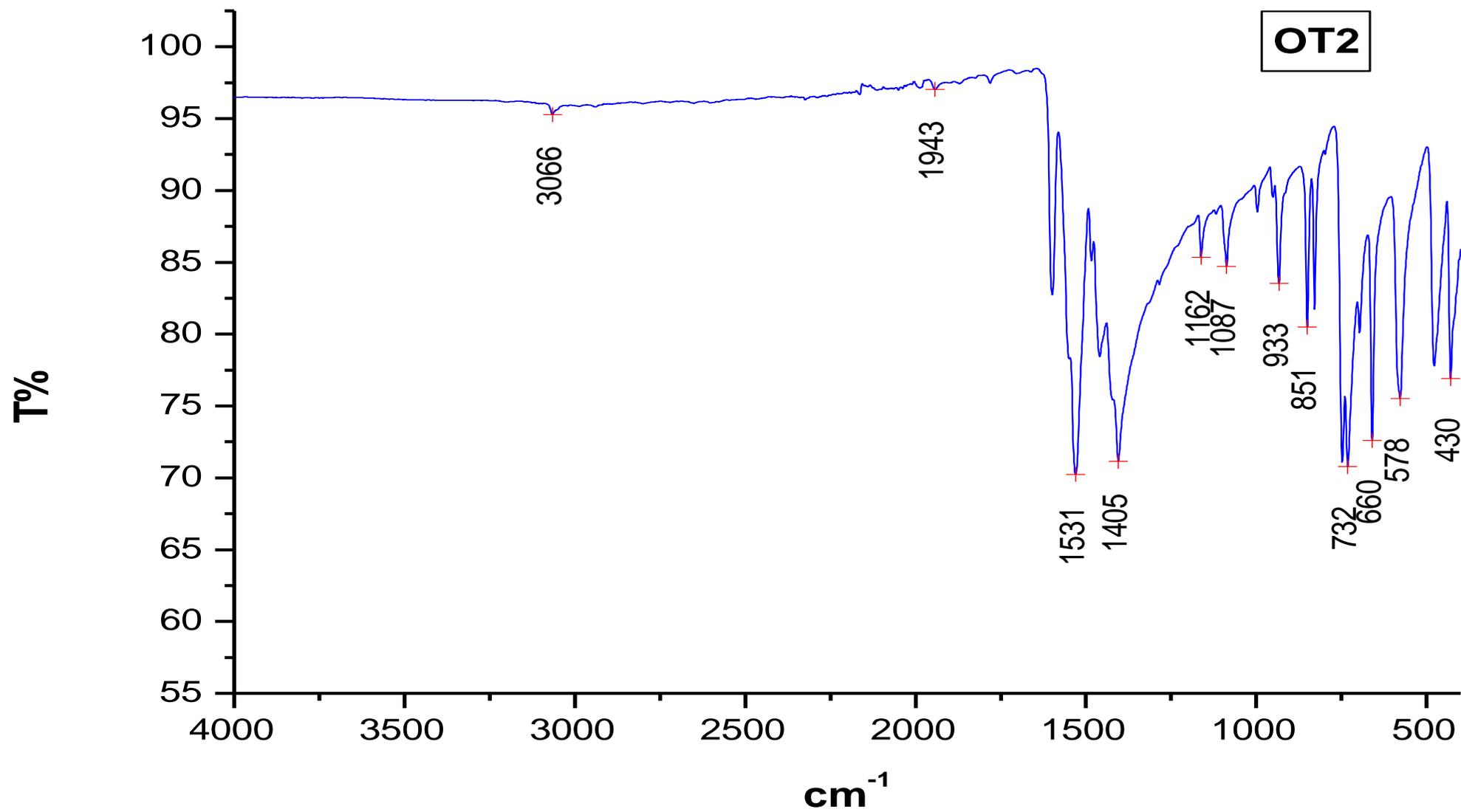


Spectre IR de complexe TB3F

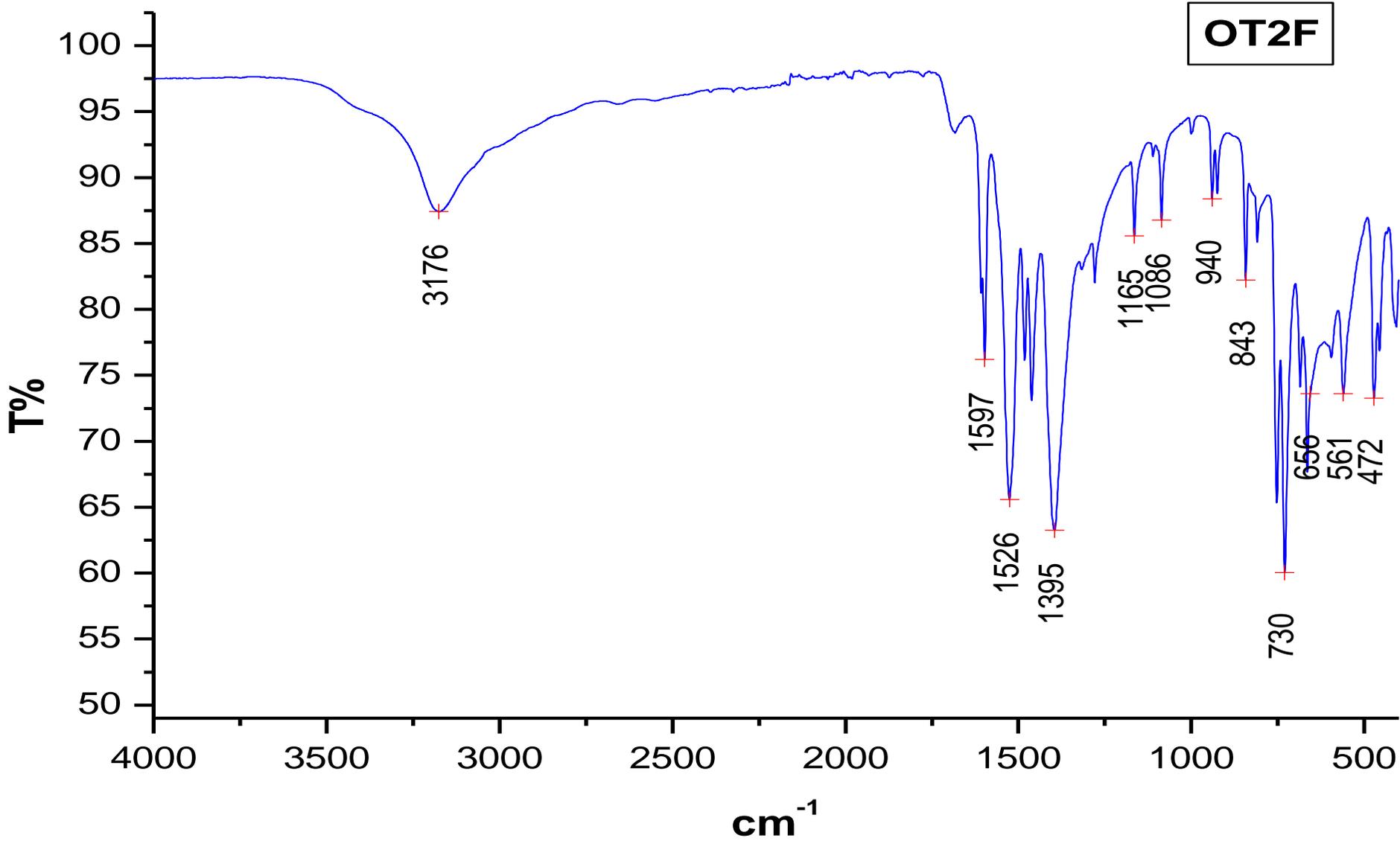
TB3F



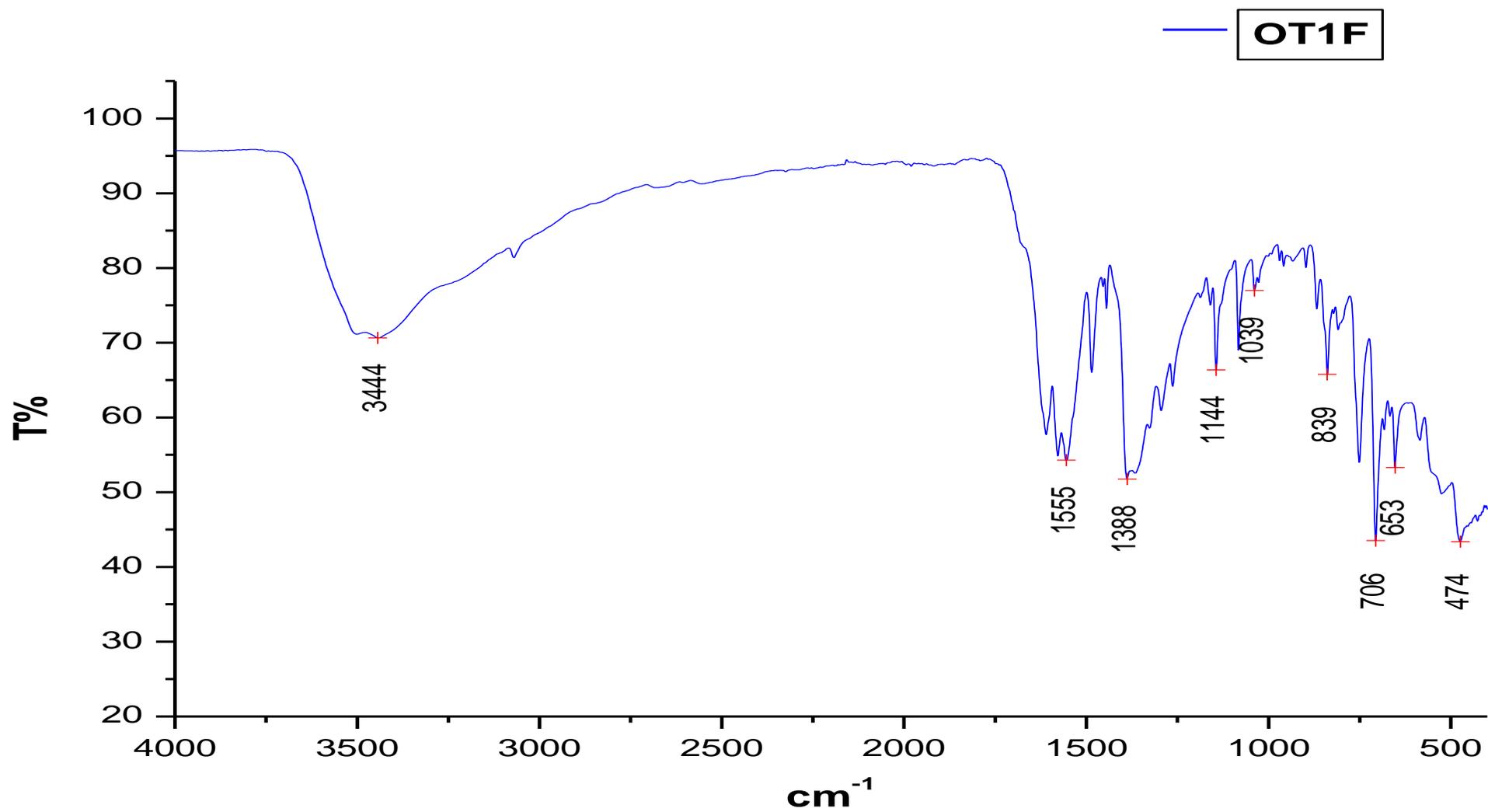
Spectre IR de complexe OT2



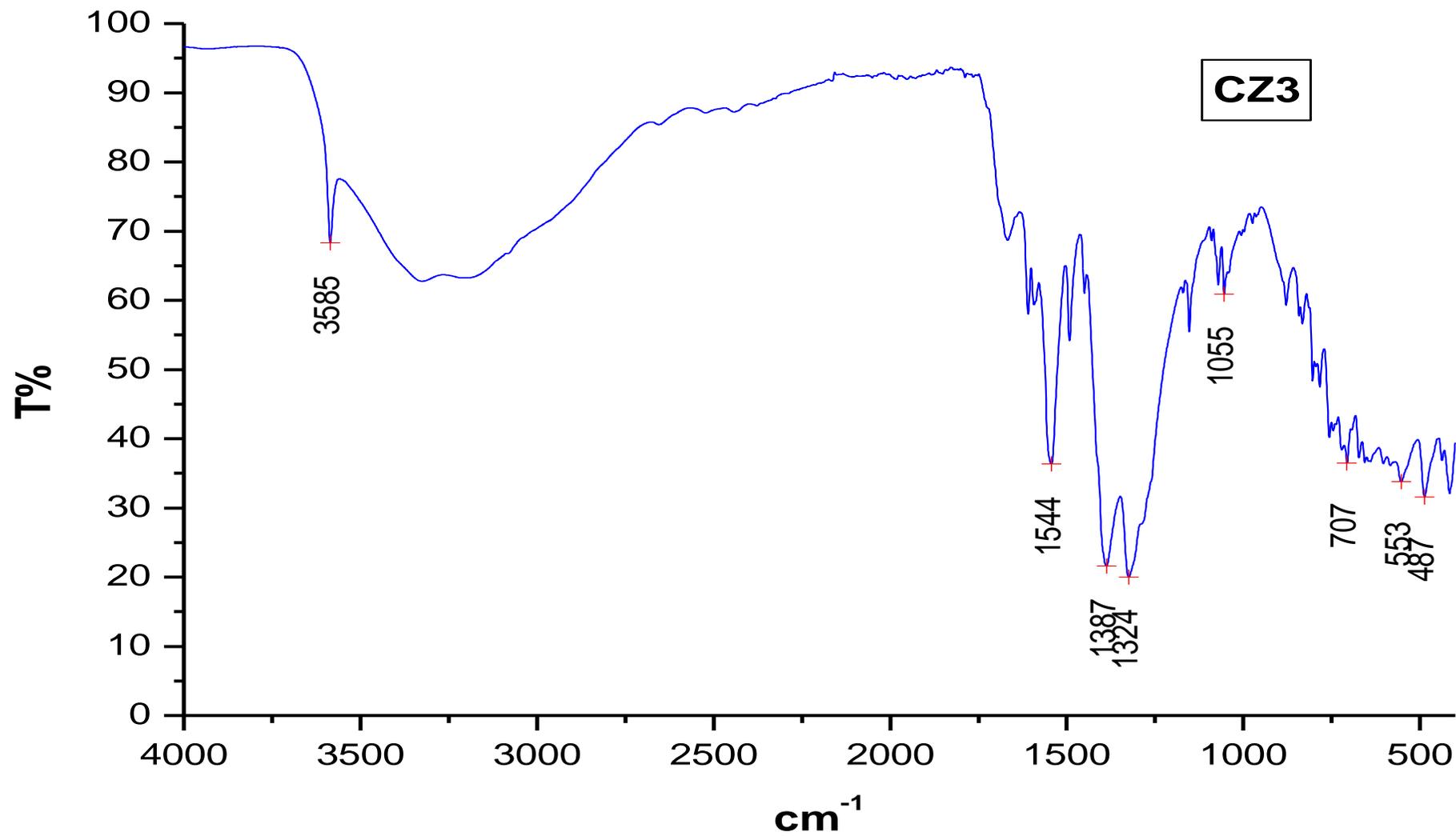
Spectre IR de complexe OT2F



Spectre IR de complexe OT1F

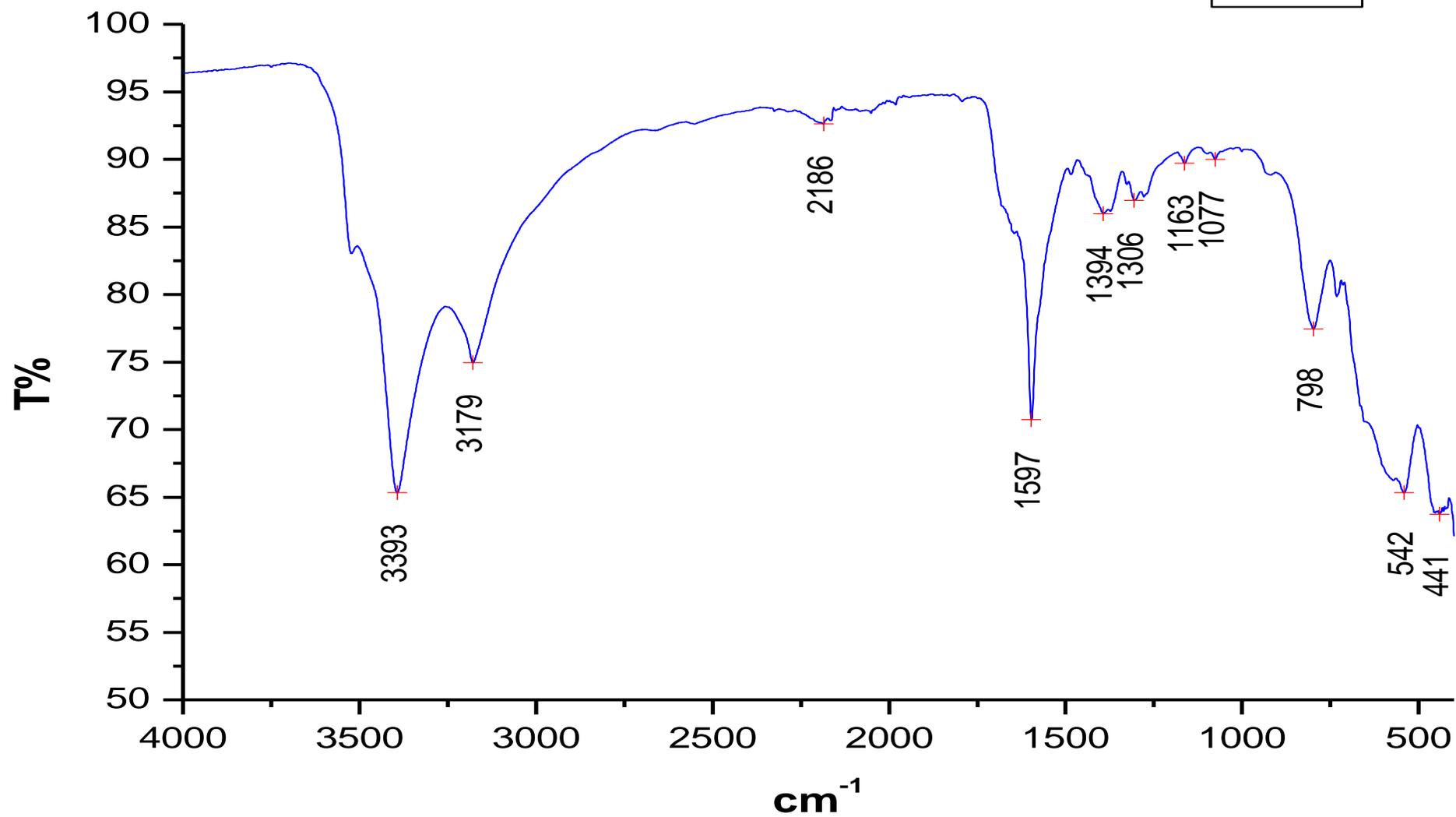


Spectre IR de complexe CZ3



Spectre IR de complexe CN1F

CN1F



Annexe n°2 : liste des manipulations retenues

Manip	Précurseur métalliq.	Ligand	T° et durée	Précipité	Filtrat 01	Filtrat 02	IR	DRX	ATG	Observation
07/03/19 OT1	ZnCl ₂	A phtal	170°C 3 jours	Diss. Rapide (sol transparente) Pas de changement Lancé le 21/03/19 Filtré le 25/03/19	OT1					
				Précipité blanc 30/05/19	OT1F		Différent de A phtal	Oui	Oui	Diff
07/03/19 CN1	CoCl ₂ . 6H ₂ O	A isopht	170°C 3 jours	précipité transparent Lancé le 21/03/19 Filtré le 25/03/19	CN1		PP:identique à A isopht			pp: A isopht
				Précipité mauve 30/05/19	CN1F		Filtrat 01:Différent de A isopht	Oui		Filtrat 01:Diff
11/04/19 CZ3	Co(NO ₃) ₂ . 6H ₂ O	A phtal	170°C 3 jours	(sol orange) changement de couleur de rose à orange Lancé le 09/05/19 Filtré le 13/05/19						
				Précipité muove 13/06/19	CZ3		Différent de A phtal	Oui		Diff

11/04/19 TB3	Zn(NO ₃) ₂ . 4H ₂ O	A isopht	170°C 3 jours	(sol transparent) précipité blanc Lancé le 13/05/19 Filtré le 16/05/19	TB3		Différent de A isopht	Oui	Oui	Diff
				Précipité blanc 30/05/19	TB3F		Différent de A isopht	Oui		Diff
02/05/19 DBH6	CuCl ₂ . 2H ₂ O	A isopht	170°C 3 jours	(sol bleu ciel) précipité bleu Lancé le 13/05/19 Filtré le 16/05/19	DBH6		Pp : identique à A isopht			pp:Aisopht
				Précipité Vert foncé 27/05/19	DBH6F		Filtrat 01:diff de pp			Filtrat 01: Diff
				Précipité Vert clair 30/05/19		DBH6F2	Filtrat 02:diff de Filtrat 01	Oui		Filtrat 02: Diff
05/05/19 OT2	ZnCl ₂	A isopht	170°C 3 jours	(sol transparent) précipité transparent Lancé le 05/05/19 Filtré le 09/05/19	OT2		Différent de A isopht	Oui	Oui	Diff
				Cristaux blanc 12/05/19	OT2F		Différent de A isopht	Oui		Diff de OT2

09/05/19 DR2	CuCl ₂ .2H 2O	A isopht	170°C 3 jours	(sol transparent) précipité bleu vert Lancé le 09/05/19 Filtré le 13/05/19	DR2		Différent de A isopht	Oui		Diff
				Précipité noir 27/05/19	DR2F					
				Précipité vert 28/05/19		DR2F2	Différent de A isopht			IR : intensités des bandes faibles
07/03/19 DR1	CuCl ₂ .2H 2O	A phtal		Précipité(cristaux bleu) Filtré le21/03/19	DR1		Différent de A phtal			Diff
				Précipité (aiguille bleu) Filtraté 12 /06/19	DR1F					

Liste des abréviations

Manip. : manipulation

A phtal : acide phtalique

A isopht : acide isophtalique

Diss : dissolution

Sol: solution

pp : précipité

Diff : différent

°C : degré Celsius

IR : Infrarouge

DRX : diffraction des rayons X

ATG : L'analyse thermogravimétrique

T° : Température

Annexes

Spectres IR

Introduction Générale

Partie bibliographique

Chapitre I : Généralités sur les polymères de coordination, synthèse hydrothermale et les techniques de caractérisation

Partie Expérimentale

Chapitre II : Réactifs, matériels, appareils et description des synthèses

Chapitre III: Discussions et résultat

Conclusion Générale

Liste des manipulations

Résumé

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à la synthèse hydrothermale et la caractérisation de polymères de coordination de zinc et de cobalt à base de ligands rigides. L'étude a été effectuée en utilisant les techniques de diffraction des rayons X et La spectroscopie infrarouge (IR) et L'analyse thermogravimétrique (ATG).

On a obtenu cinq complexes de zinc et deux complexes de cobalt. Les diffratogrammes obtenus ont été comparés aux composés similaires trouvés dans la base de données CCDC.

Et d'après le comportement thermique d'analyses ATG et les analyses infra-rouge, les complexes obtenus sont :

- Le complexe d'isophtalate de zinc (TB3): $\text{Zn}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$ (monodentate et chélatant)
- Le complexe d'isophtalate de zinc (OT2) : $\text{Zn}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (pontant)
- Le complexe de phtalate de zinc (OT1) : $\text{Zn}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)$ (monodentate)

Mots clés : polymères de coordination de zinc et de cobalt à base de ligands rigides; synthèse hydrothermale, analyse par diffractions des rayons X et l'analyse IR et thermogravimétrique ATG.

Abstract

In this work we are interested in hydrothermal synthesis and the characterization of coordination polymers of zinc and cobalt based on rigid ligands. The study was performed using X-ray diffraction techniques and infrared spectroscopy (IR) and thermogravimetric analysis (TGA).

Five zinc complexes and two cobalt complexes were obtained. The resulting diffragrams were compared to similar compounds found in the CCDC database.

And according to the thermal behavior of ATG analyzes and infra-red analyzes, the complexes obtained are:

- Zinc isophthalate complex (TB3): $\text{Zn}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$ (monodentate and chelate)
- Zinc isophthalate complex (OT2): $\text{Zn}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (bridging)
- Zinc phthalate complex (OT1): $\text{Zn}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)$ (monodentate)

Key words: coordination polymers of zinc and cobalt based on rigid ligands; hydrothermal synthesis, X-ray diffraction analysis and IR and thermogravimetric ATG analysis.