

Mémoire de Master

Présenté par :

- **AMEDJKOUH Ahmed**

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

Spécialité : Chimie des matériaux

Thème :

Synthèse hydrothermale et caractérisation de polymères de coordination de baryum et de cuivre à base de ligands dicarboxylates flexibles et rigides

Soutenu le : Mercredi 10 juillet 2019

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
BELABBAS Imad	Chimie	Président
AZZOUZ El-Hachemi	Chimie	Examineur
BENMERAD Belkacem	Chimie	Encadreur

2018-2019

REMERCIEMENTS

D'abord je tiens à remercier le bon Dieu Tout Puissant pour toutes ces grâces dont il ne cesse de me combler tous les jours.

*Je voudrais dans un premier temps remercier, mon promoteur Mr **BENMERAD Belkacem** pour son aide, ses orientations judicieuses, sa disponibilité et ses encouragements, sa gentillesse tout au long de la réalisation de ce présent travail.*

*J'adresse mes remerciements les plus sincères à M^{lle} **ZAMOUCHI Imane** doctorante à l'université A. MIRA de Bejaia pour sa disponibilité et son aide*

*Je tiens à remercier les membres de jury, le président : Mr **BELABBAS Imad** pour avoir accepté d'évaluer ce travail et Mr **AZZOUZ El-hachemi** pour avoir accepté de faire partie du jury et d'examiner ce travail.*

Enfin, merci pour ma famille et mes amis qui par leurs prières et leurs encouragements, j'ai pu surmonter tous les obstacles

Merci

Remerciements	
Abréviation et symboles	
Liste des figures	
Liste des tableaux	

Introduction générale.....	1
-----------------------------------	----------

Partie bibliographique

Chapitre I : Généralités sur les MOFs, leurs synthèses et les techniques de caractérisation

I.1 Généralités sur les MOFs.....	2
I.1.1 Polymères de coordination	2
I.1.2 Les métal-organique Frameworks (MOFs)	2
I.1.3 Métaux de transition.....	3
I.1.4 Ligands	3
I.1.5 Application :	5
I.2 Synthèse solvo/hydrothermale.....	6
I.2.1 Introduction	6
I.2.2 Définition	6
I.2.3 Variation des propriétés physico-chimiques des solvants.....	6
I.2.4 Mise en œuvre de la synthèse solvothermale	8
I.2.5 Matériel	8
I.2.6 Les paramètres influencent sur la synthèse	10
I.2.7 Avantage.....	10
I.3 Méthode de caractérisations	11
I.3.1 Spectroscopie infrarouge	11
I.3.2 Diffraction des rayon X (DRX).....	12
I.3.3 Analyse thermogravimétrique (ATG)	13

Partie expérimentale

Chapitre II : Matériels, réactifs, appareils et description des synthèses

II.1 Matériels et réactifs	15
II.1.1 Verreries	15
II.1.2 Réactifs utilisés	15
II.1.3 Accessoires de laboratoire.....	17
II.1.4 Appareils de caractérisation.....	18
II.2 Mode opératoire de la synthèse hydrothermale.....	20
II.2.1 Complexe de baryum à base de ligands dicarboxylates mixte (rigides et flexibles).....	20
II.2.2 Complexe de cuivre à base de ligands dicarboxylates mixte (rigides et flexibles)	20

Chapitre III : résultats et discussion

III.1 Discussion des résultats de la spectroscopie infrarouge.....	22
III.1.1. les composés de baryum à base de l'acide phtalique et les acides flexibles.....	22
III.1.2 les composés de cuivre à base de l'acide phtalique et les acides flexibles.....	24
III.2 Discussion des résultats de la diffraction des RX.....	25
III.2.1 Composés de baryum a base de l'acide phtalique et les acides flexibles.....	25
III.2.2 les composés de cuivre a base de l'acide phtalique et les acides flexibles.....	26
III.3 Conclusion.....	27
III.4 Interprétation des résultats.....	28
III.4.1 Le composé de phtalate de baryum.....	28
III.4.2 Composé de baryum à base de l'acide phtalique et l'acide succinique.....	31
III.4.3 Composé de baryum à base de l'acide phtalique et l'acide adipique.....	33
III.4.4 Le composé de phtalate de cuivre.....	37

III.4.5 Composé de baryum à base de l'acide isophtalique et l'acide malonique.....	38
III.2.6 Composé de baryum à base de l'acide isophtalique et l'acide succinique.....	40
III.5 Modes de coordinations des composées synthétisé.....	43
Conclusion générale.....	44

Abréviation et symboles

A : Absorbance

Å : Angstrom

Ar: Argon

ATG : Analyse thermogravimétrique

Atm : Atmosphere

Ba : Baryum

°C : Degré Celsius

CCDC : Cambridge Crystallographic Data Centre

cm : Centimètre

Cu : Cuivre

d_{hkl} : Distance interréticulaire

DRX : Diffractions des rayons X

g : Gramme

Gpa : Gigapascal

hkl : Indices de Miller

I : intensité

ICDD : International centre for diffraction data

IR : Infrarouge

IUPAC : Union internationale de chimie pure et appliquée

m : mètre

mL : millilitre

MOFs : Metal-organique Frameworks

mol : mole

MPa : Mégapascal

P : pression

pH : potentiel d'hydrogène

PCPs : Porous Coordination Polymers

RMN : Résonance magnétique nucléaire

T : Température

Abréviation et symboles

TPT : 2,4,6-tris(4-pyridyl) -1,3,5-triazine

T : Température

ν : fréquence

ν_s : vibration d'élongation symétrique

ν_{as} : vibration d'élongation asymétrique

λ : longueur d'onde

1,4-BDC : Acide téréphtalique

Liste des figures

Figure I.1 : Structure d'un MOF à partir de la TPT et du BTC7.....	5
Figure I.2 : Diagramme de Clapeyron de l'eau.....	7
Figure I.3 : Variation de la constante diélectrique de l'eau avec la température et la pression...8	
Figure I.4 : Schéma d'un autoclave.....	9
Figure I.5 : Principe de la diffraction des rayons X.....	13
Figure I.6 : Schéma d'un appareil d'ATG.....	14
Figure III.1 : Superposition des spectres IR de AA1, l'acide phtalique et l'acide malonique...22	
Figure III.2 : Superposition des spectres IR des composés AA1, AA1F, AA2, AA2F1, AA3, AA3F, AA4F2.....	23
Figure III.3 : Superposition des spectres IR des composés AA1, AA2F2, l'acide phtalique et l'acide succinique.....	23
Figure III.4 : Superposition des spectres IR de AA4, AA4F1, l'acide phtalique et l'acide adipique.....	24
Figure III.5 : Superposition des spectres IR de AA6F1, AA6F2, AA8F1 et de l'acide Phtalique.....	25
Figure III.6 : Les diffractogrammes de composés AA1, AA1F, AA2, AA3.....	25
Figure III.7 : Les diffractogrammes des composés AA2, AA2F2.....	26
Figure III.8 : Les diffractogrammes des composés AA6F1 et AA6F2.....	27
Figure III.9 : Spectre infrarouge de complexe de phtalate de baryum AA1.....	28
Figure III.10 : Diffractogramme de phtalate de baryum.....	29
Figure III.11 : Thermogramme de phtalate de baryum.....	30
Figure III.12 : Spectre IR de composé AA2F2.....	31
Figure III.13 : Diffractogramme de composé AA2F2.....	32
Figure III.14 : Thermogramme de composé AA2F2.....	33
Figure III.15 : Spectre IR de AA4.....	34
Figure III.16 : Diffractogramme de composé AA4.....	35
Figure III.17 : Analyse thermogramme de AA4.....	36
Figure III.18 : Spectre IR de phtalate de cuivre AA6F2.....	37
Figure III.19 : Diffractogramme de AA6F2.....	38
Figure III.20 : Spectre IR de complexe AA9F(b).....	39

Liste des figures

Figure III.21 : Diffractogramme de AA9F(b).....	40
Figure III.22 : Spectre IR de complexe AA10F.....	41
Figure III.23 : Diffractogramme de AA10F.....	42
Figure III.24 : Importants modes de coordination de l'ion carboxylate (COO-).....	43

Liste des tableaux

Tableau I.1 : les différentes propriétés de l'eau à l'état liquide et à l'état supercritique.....	7
Tableau I.2 : les différents paramètres influencent sur la synthèse solvo/hydrothermale.....	10
Tableau II.1 : les différents acides dicarboxylates utilisés lors de notre synthèse.....	15
Tableau II.2 : propriétés physico-chimiques du cuivre.....	16
Tableau II.3 : propriétés physico-chimiques du Baryum.....	16
Tableau II.4 : résumé des synthèses réalisés.....	21
Tableau III.1 : Principales bandes IR caractéristiques du complexe phtalate de baryum.....	29
Tableau III.2 : Principales bandes IR caractéristiques du complexe AA2F2.....	31
Tableau III.3 : Principales bandes IR caractéristiques du complexe AA4.....	34
Tableau III.4 : principale bande d'adsorption de complexe AA6F2.....	37
Tableau III.5 : principale bande d'adsorption de complexe AA9F(b).....	39
Tableau III.6 : principale bande d'adsorption de complexe AA10F.....	41
Tableau III.7 : les différents modes de coordinations des composés synthétisés.....	43

Introduction générale

Les matériaux hybrides organiques-inorganiques poreux, constituent une classe relativement récente de matériaux nanoporeux cristallins, elles occupent une position importante dans le domaine des matériaux poreux (plus de 1000 publications par an à partir de 2002) [1].

Les polymères de coordination représentent un domaine d'intérêt croissant en chimie et en sciences des matériaux en raison de leurs propriétés uniques et de leurs applications potentielles dans des domaines tels que la catalyse, le stockage et la séparation des gaz et la délivrance de médicaments.

La synthèse de ces matériaux peut se faire dans les conditions de chimie douce par voie hydrothermale ou solvothermale. Dans ce travail, notre objectif est de synthétiser par la méthode hydrothermale de nouveaux polymères de coordinations de baryum et de cuivre à base de ligands mixtes (flexible et rigide). Nous avons utilisé trois techniques pour les caractériser :

- L'analyse par spectroscopie infrarouge
- La diffraction des rayons X sur poudre
- La thermogravimétrie

Au cours du premier chapitre de ce manuscrit, nous allons nous atteler à définir les polymères de coordination et la méthode de synthèse hydrothermale de ces complexes, aussi nous présenterons les techniques de caractérisation utilisées.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons les différents réactifs et les matériels utilisés soit au cours de la synthèse ou à la caractérisation de ces composés, ainsi que la description de la synthèse des complexes obtenus.

Le troisième chapitre est consacré à l'interprétation et la discussion de nos résultats.

Enfin on termine notre travail par une conclusion.

Partie bibliographie

Chapitre I : Généralités sur les MOFs et leurs synthèses et les techniques de caractérisations

Chapitre I : Généralités sur les MOFs, leurs synthèses et les techniques de caractérisation

I.1 Généralités sur les MOFs

I.1.1 Polymères de coordination

Un polymère de coordination est un édifice moléculaire formé d'un centre métallique entouré de groupes donneurs d'électrons appelés ligands. Suivant la nature et la charge de chacun des composants du complexe, celui-ci peut être neutre, chargé positivement ou négativement. Le plus souvent, le métal est chargé positivement (oxydé). Les ligands qui peuvent être soit des ions, des atomes ou des molécules sont soit neutres, soit chargés négativement.

On distingue trois zones autour de cet ion :

- La sphère de coordination interne (ou 1^{ère} sphère de coordination) : les molécules de solvant et, parfois, des anions, sont directement fixés sur le cation. Cette zone peut être souvent bien caractérisée (nombre et position des ligands).
- La sphère de coordination externe (ou 2^e sphère de coordination) : les molécules de solvant et les anions sont orientés par le champ électrique du cation, mais ne sont pas directement fixés sur lui. Ils peuvent cependant y être reliés par des ponts hydrogène ou d'autres types d'interactions intermoléculaires.
Cette zone est difficile à analyser.
- Le solvant, non influencé par le cation.

I.1.2 Les métal-organique Frameworks (MOFs)

Les MOFs, constitués de deux types de d'unités de base organiques et inorganiques, sont apparus dans la deuxième moitié des années 1990 [2]. En vingt ans, cette famille de matériaux périodiques et présentant très souvent une nano-porosité s'est développée de façon spectaculaire.

L'avènement des matériaux hybrides organique/inorganique de type Metal-Organic Frameworks (MOFs), parfois aussi appelés Porous Coordination Polymers (PCPs), a permis de franchir une étape supplémentaire dans la conception de matériaux poreux. Les MOFs résultent de l'assemblage d'entités inorganiques métalliques liées entre elles par des ligands organiques via des interactions iono-covalentes pour former des réseaux cristallins multidimensionnels.

Chapitre I : Généralités sur les MOFs, leurs synthèses et les techniques de caractérisation

I.1.3 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 ».

Cette définition correspond à des éléments partageant un ensemble de propriétés communes.

- Bons conducteurs de l'électricité ;
- Ils sont solides dans les conditions normales de température et de pression ;
- une masse volumique et une température de fusion élevées ;
- Ils ont le plus souvent des propriétés catalytiques remarquables, aussi bien sous leur forme atomique que sous leur forme ionique ;
- Ils peuvent former une grande variété d'espèces ioniques dans une gamme d'états d'oxydation étendue, grâce à la faible différence d'énergie entre ces différents états d'oxydation.

ce qui donne lieu à des complexes diversement colorés en raison des différentes transitions électroniques au sein de la sous-couche **d** incomplète.

Ils sont également susceptibles de former de nombreux composés paramagnétiques sous l'effet d'électrons non appariés dans la sous-couche **d**.

Les métaux de transition sont des éléments du bloc d qui remplissent progressivement une sous-couche électronique **d** à la suite d'une sous-couche s saturée, conformément à la règle de Klechkowski.

I.1.4 Ligands

Les molécules ou les atomes qui entourent l'atome central sont appelés ligands (aussi appelés coordinats). Ces derniers connectés au centre métallique par une ou plusieurs liaisons chimiques. Les ligands peuvent être des ions constitués d'un seul atome (comme les ions halogénures : Cl^- , Br^- , I^-), des molécules neutres (comme l'eau H_2O ou l'ammoniac NH_3) ou des ions moléculaires organiques ou minéraux.

I.1.4.1 Ligands dicarboxylate

La majeure partie des ligands organiques employés pour la synthèse des MOFs sont des polycarboxylates. Une fois déprotonée, une fonction acide peut facilement se lier à un cation métallique en fonction des différents modes de coordination de ce dernier. Le groupe

Chapitre I : Généralités sur les MOFs, leurs synthèses et les techniques de caractérisation

carboxylate pouvant se coordonner de différentes manières (monodentate, bidentate ou pontant), de nombreux composés peuvent être synthétisés pour un même couple métal/ligand, conduisant à diverses topologies. Les possibilités structurales sont donc larges même en conservant le même ligand organique, dû aux nombreux modes de coordination possibles au niveau des fonctions carboxylates [3].

Les acides dicarboxyliques sont des composés organiques possèdent deux fonctions carboxyliques. La formule moléculaire de ces composés est généralement notée **HOOC-R-COOH**.

La dimension du cycle formé par le métal et les atomes du ligand joue un rôle important. Les résultats expérimentaux obtenus avec des ions métalliques M^{2+} indiquent un maximum de stabilité des cycles comportant cinq chaînons, ou six s'il y a des effets de résonance. C'est ainsi que les anions dicarboxylates $[O_2C-(CH_2)_n-CO_2]^{2-}$ forment avec les ions M^{2+} des éléments de transition, des complexes dont la stabilité varie dans l'ordre oxalate > malonate >> succinate \approx glutarate [4].

La synthèse des MOFs a notamment pris son essor avec l'utilisation de fonctions carboxylates comme les acides benzènes dicarboxyliques (bdc) qui bénéficient d'une facilité à former des liaisons iono-covalentes assez fortes favorisant la construction de structures bien ordonnées et cristallisées [5].

Acide dicarboxylique rigide : Des composés cycliques aromatique qui sont particulièrement stable.

Acide dicarboxylique flexible : c'est un composé non-aromatique, ils regroupent les hydrocarbures à chaînes ouverte.

I.1.4.2 MOFs à ligands mixtes

L'association de deux ligands organiques au sein d'un même milieu réactionnel a permis d'accéder à un grand nombre de nouveaux MOFs. Il pourra s'agir par exemple d'une base ou encore d'un second ligand, habituellement utilisé seul dans la synthèse de MOFs comme l'acide bdc. Cet ajout pourra modifier la structure cristalline déjà connue en s'y insérant, ou encore la modifier en intégrant une base comme la 4,4' bipyridine (bipy) ou un ligand tel que la 2,4,6-tris(4-pyridil) -1,3,5-triazine (TPT), (figure I.1) [6].

Chapitre I : Généralités sur les MOFs, leurs synthèses et les techniques de caractérisation

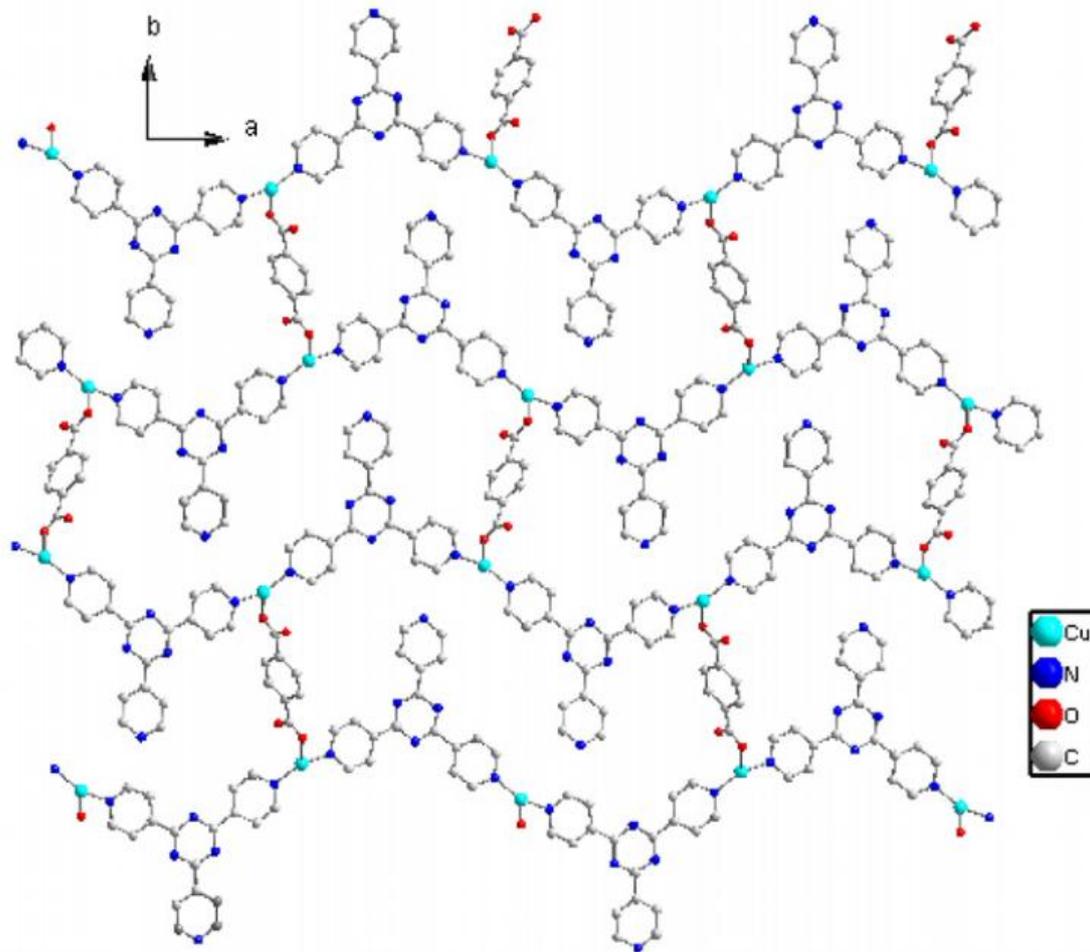


Figure I.1 : Structure d'un MOF à partir de la TPT et du 1,4-bdc [6].

I.1.5 Application :

Du fait de leur très grande variété structurale, les MOFs trouvent des applications dans des domaines très divers [7] :

Par rapport aux matériaux poreux traditionnels tels que les zéolithes, les MOFs sont uniques en termes de porosités extraordinairement élevées, des pores ajustables et divers sites fonctionnels. Leurs porosités extrêmement élevées avec une surface allant jusqu'à environ $7000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ont rendu les matériaux MOF particulièrement utiles pour le stockage d'hydrogène, de méthane et d'acétylène gazeux, ainsi que pour la capture de dioxyde de carbone, tandis que leurs pores finement ajustés avec des sites fonctionnels qui a permis de traiter des séparations très difficiles de molécules petites et grandes et de développer des matériaux pour la détection, le relargage contrôlé de médicaments et la catalyse hétérogène

Chapitre I : Généralités sur les MOFs, leurs synthèses et les techniques de caractérisation

I.2 Synthèse solvo/hydrothermale

I.2.1 Introduction

Les conditions hydrothermales se manifestent dans la nature par la formation de certaines roches et minéraux. Le terme « hydrothermale » possède en effet une origine géologique : en 1840 le géologue britannique Sir Rodéric Murchison (1792 – 1871) évoque déjà ‘l’action de l’eau à des températures et pressions élevées amenant à la formation de roches et minéraux variés’ [9].

Elles sont traditionnellement utilisées dans les synthèses des zéolites. Elles ont été par la suite élargies aux matériaux hybrides organiques-inorganiques micro ou nanoporeux. Puis, elles ont été adoptées pour la cristallogénèse des polymères de coordination et notamment les dicarboxylates, car les acides dicarboxyliques sont connus pour être très réactifs dans les conditions hydrothermales [10].

I.2.2 Définition

Une réaction solvo/hydrothermale c’est une réaction dans un système fermé en présence d’un solvant à une température supérieur à celle du point d’ébullition du solvant.

Selon la température de réaction, les synthèses hydrothermales et solvothermales peuvent être classées en réactions de synthèse sous-critiques et supercritiques.

Synthèse sous-critique : la température est comprise entre 100 et 240 °C.

Synthèse supercritique : la température pourrait atteindre 1000 °C et la pression pourrait atteindre 0,3 GPa.

En utilisant les propriétés particulières de l'eau et d'autres solvants sous une température et une pression supercritiques élevées, diverses synthèses pourraient être réalisées, aboutissant à la formation de nombreux matériaux cristallins ayant des structures simples à très complexes. En outre, il convient de noter que certains matériaux cristallins ne peuvent pas être obtenus en utilisant d'autres approches de préparation sauf par l'utilisation de la synthèse hydrothermale ou solvothermale.

L'état supercritique c'est lorsque le corps pur est soumis à une pression et une température supérieure à celles de son point critique. Les propriétés physiques de l'état supercritique (densité, viscosité, diffusivité, conductivité thermique) sont intermédiaires entre celles de liquide et celles des gaz.

I.2.3 Variation des propriétés physico-chimiques des solvants

A l'heure actuelle, plusieurs structures MOF prometteuses ont été synthétisées en utilisant de l'eau comme solvant. Les propriétés physico-chimiques de l'eau dépendent

Chapitre I : Généralités sur les MOFs, leurs synthèses et les techniques de caractérisation

fortement des variables intensives de température et de pression. Au point critique (374,2 ° C et 22 MPa), (figure I.2), les phases vapeur et liquide de l'eau deviennent indiscernables.

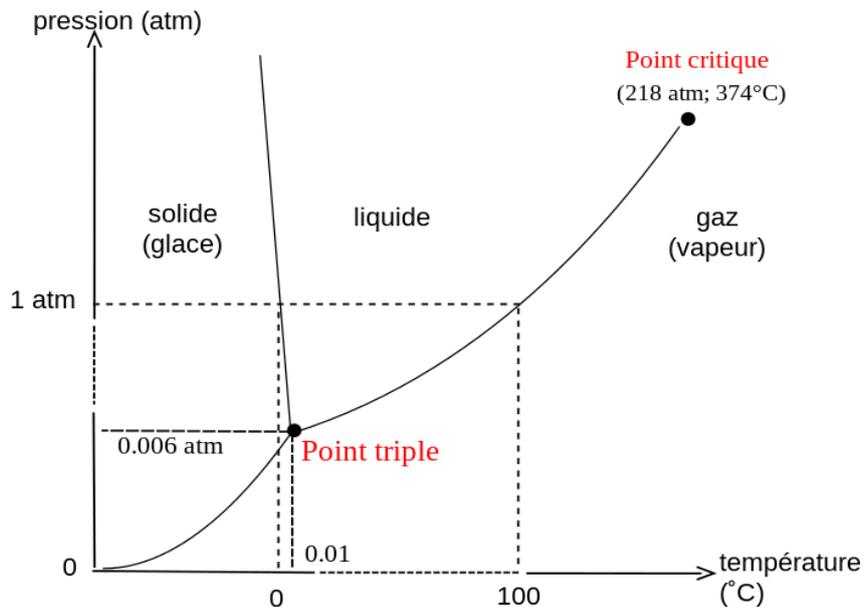


Figure I.2 : Diagramme de Clapeyron de l'eau [8]

À cet état ou à proximité, l'eau a une densité faible, une viscosité faible, une compressibilité élevée et une rupture des liaisons hydrogène. Au-dessus du point critique, il existe une seule phase fluide homogène avec des propriétés intermédiaires entre la phase gazeuse et la phase liquide. La densité, la compressibilité, la viscosité et la diffusivité de l'eau dans cette région sont extrêmement sensibles aux changements de température et de pression [9, 11, 12].

Tableau I.1 : les différentes propriétés de l'eau à l'état liquide et à l'état supercritique.

	Eau liquide	Eau supercritique
Constante de dissociation k_w	10^{-14}	10^{-22}
Constante diélectrique (Figure I.3)	T= 25°C $\epsilon=80$	4
Conductivité thermique	0,598 W.m ⁻¹ .K ⁻¹	0,418 W.m ⁻¹ .K ⁻¹
Viscosité		15 fois inférieur à celle de l'eau liquide (400 °C-50 MPa)
Coefficient de diffusion	7,8×10 ⁻⁶ cm ² .s ⁻¹	7,7×10 ⁻⁶ cm ² .s ⁻¹ 450°C et 27.0 MPa

Chapitre I : Généralités sur les MOFs, leurs synthèses et les techniques de caractérisation

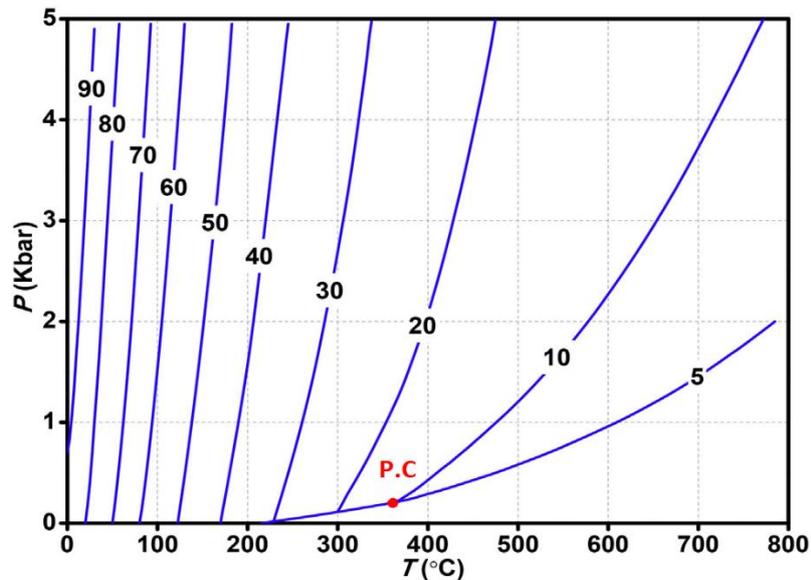


Figure I.3 : Variation de la constante diélectrique de l'eau avec la température et la pression [9].

I.2.4 Mise en œuvre de la synthèse solvothermale

Cette méthode de synthèse consiste à introduire les précurseurs solubles ou insolubles en présence d'un solvant (pur ou mélange de solvants) dans un système fermé par une enceinte réactionnelle hermétique. La température du système est augmentée en insérant l'autoclave dans un four selon le programme de température préalablement choisi.

I.2.5 Matériel

Les enceintes de cristallisation utilisées sont des autoclaves, dont le principe a été inventé en 1679 par Papin. Ce sont généralement des bouteilles en acier inoxydable à paroi épaisse avec un joint hermétique qui doit résister à des températures et des pressions élevées pendant de longues périodes de temps. Les autoclaves sont le plus souvent équipés d'un disque de rupture (pastille d'éclatement) qui s'apparente à un fusible sous pression. Pour empêcher la corrosion de la cavité interne de l'enceinte, des inserts de protection sont généralement utilisés. Ces derniers peuvent être en fonction de la température et de la solution utilisée, en carbone, cuivre, argent, or, platine, titane ou en téflon ($T < 220^{\circ}\text{C}$) et sont de la même forme que l'autoclave. L'ensemble du matériel est présenté (figure I.4).

Chapitre I : Généralités sur les MOFs, leurs synthèses et les techniques de caractérisation

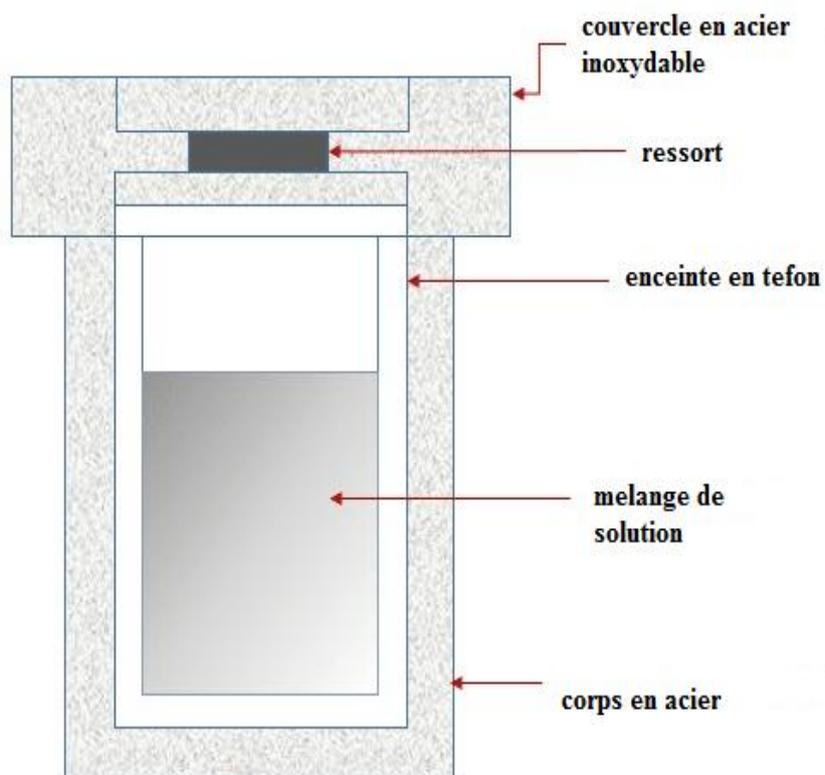


Figure I.4 : Schéma d'un autoclave [13].

Chapitre I : Généralités sur les MOFs, leurs synthèses et les techniques de caractérisation

I.2.6 Les paramètres influencent sur la synthèse

Chaque paramètre a une grande influence sur la structure ou la dimensionnalité des produits finaux.

Tableau I.1 : les différents paramètres influençant la synthèse solvo/hydrothermale [12, 14].

	Paramètres	Influence
Paramètre thermodynamique	- pression - température	- mécanismes de la réaction (domaine surcritique ou supercritique)
Paramètre physico-chimique	- la nature du solvant - la nature du précurseur - la nature des adjuvants au solvant - le pH du milieu de synthèse (en milieu aqueux)	- contrôle de la forme des cristallites - mécanisme de la réaction - mode de coordination
Paramètre cinétique	- la durée de synthèse - la cinétique de dissolution - la cinétique de transport des différentes espèces chimiques - la cinétique de recristallisation	- évolution de la réaction

I.2.7 Avantage

Les synthèses hydrothermales ou solvothermales peuvent être utilisées pour préparer des matériaux ayant des structures et propriétés spéciales, ou des phases, types et morphologies qui ne peuvent pas être obtenus en utilisant des réactions à l'état solide.

Et voici quelque avantage de la synthèse solvo/hydrothermale [15] :

- Préparer de nouveaux composés ou phases avec des états de valence, des structures métastables ou des états d'agrégation spéciaux ;
- Pour cristalliser des matériaux ayant un point de fusion bas, une pression de vapeur élevée ou une faible stabilité thermique, qui ne peut pas être obtenue en utilisant la synthèse en phase solide traditionnelle ;

Chapitre I : Généralités sur les MOFs, leurs synthèses et les techniques de caractérisation

- Produire des monocristaux parfaits et volumineux ;
- Contrôler la morphologie et la taille des particules des produits ;
- Doper uniformément des hétéroatomes aux structures cristallines.

I.3 Méthode de caractérisations

Des techniques de plus en plus performantes sont utilisées pour l'étude et la caractérisation des molécules. La spectroscopie de fluorescence X, la diffraction des rayons X, la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) à champs magnétiques élevés ainsi que les sources de rayonnement (neutrons, synchrotrons) sont très utilisées dans les caractérisations de ces molécules. Les méthodes d'analyse utilisées dans cette étude sont : la Spectroscopie Infrarouge, la diffraction des rayons X, l'analyse gravimétrique.

I.3.1 Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie d'absorption infrarouge est une technique d'analyse structurale fonctionnelle basée sur l'analyse vibrationnelle des liaisons. Elle est utile pour déterminer les types de liaisons (groupement fonctionnels) présentes dans une molécule. Elle nous a permis de déterminer les sites qui interviennent dans la formation des liaisons dans les complexes, en comparant les spectres IR des complexes à ceux des ligands correspondants [14].

La partie infrarouge du rayonnement électromagnétique est partagée en trois domaines :

- Le proche infrarouge qui s'étend de 14 000 à 4000 cm^{-1}
- L'infrarouge moyen qui va de 4000 à 400 cm^{-1}
- L'infrarouge lointain, qui couvre le domaine spectral de 400 à 10 cm^{-1}

Principe

Un rayonnement infrarouge irradiant un échantillon est partiellement absorbé. Cette absorption est un phénomène d'interaction lumière-matière.

L'absorption d'une radiation de fréquence ν du rayonnement IR fait passer une molécule d'un état d'énergie E_1 à un état d'énergie supérieure E_2 telle que la condition de Bohr (condition de résonance) soit satisfaite :

$$E_2 - E_1 = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

Les différents états d'énergie d'une molécule sont électroniques, vibrationnels et rotationnels. L'absorption infrarouge correspond à des changements énergétiques affectant

Chapitre I : Généralités sur les MOFs, leurs synthèses et les techniques de caractérisation

les états de vibration ou de rotation des liaisons entre atomes. Chaque bande du spectre correspond alors à un mode de vibration de la molécule.

Un spectre IR classique est tracé dans l'infrarouge moyen (nombre d'onde ν compris entre 4000 et 400 cm^{-1}). Le spectre IR représente pratiquement, en fonction de λ , le rapport en chaque point des intensités transmises avec ou sans échantillon. Ce rapport, appelé transmittance T peut être remplacé par son pourcentage ($T\%$) ou par son absorbance $A = -\log(T) = \log(1/T)$ paramètre directement exploitable en analyse quantitative. Dans le domaine du moyen IR, on exprime les longueurs d'onde sous forme de nombres d'onde (en cm^{-1} ou Kaysers) :

$$\nu = 1 / \lambda$$

I.3.2 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X sur poudre (DRX) permet l'identification des phase cristallines d'un matériau et leurs orientations.

D'un point de vue qualitatif, la technique de DRX permet de :

- Déterminer la composition de la poudre en comparant le spectre obtenu avec ceux contenus dans la base de données (ICDD : International Centre for Diffraction Data)
- Repérer la présence d'impureté

D'un point de vue quantitatif, ces méthodes permettent d'étudier :

- Les paramètres de maille cristalline : $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$
- Les positions atomiques et le groupe d'espace, dans les cas simples
- Les mélanges de poudre, des solutions solides
- La présence d'un éventuel désordre structurale

Principe

Un rayonnement X de longueur d'onde λ est envoyé sur l'échantillon, les nuages électroniques des atomes du solide analysé se déplacent par rapport au noyau. Ces déplacements électroniques s'effectuent sous la forme d'oscillations par la nature électromagnétique du rayonnement X incident. Ces oscillations induisent la réémission d'onde électromagnétique de même fréquence, il s'agit de diffusion de Rayleigh.

Les longueurs d'onde des rayons X étant du même ordre de grandeur que les distancées interatomique. Selon la longueur d'onde du rayonnement incident λ et de l'angle incident par

Chapitre I : Généralités sur les MOFs, leurs synthèses et les techniques de caractérisation

rapport au plan atomique les interférences seront constructives ou destructives. Les directions de l'espace pour lesquelles l'intensité des photons X est maximale sont représentatives des interférences constructives et définissent les directions de diffraction des rayons X. la loi de Bragg permet de définir les conditions de diffraction des rayon X et de relier les paramètres du faisceau incident et les caractérisations du solide

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

- d_{hkl} la distance interarticulaire, les indice (hkl) sont caractéristique du pic diffraction et représentent les indices de Miller du plan cristallographique
- θ est le demi-angle entre le faisceau incident au niveau de plan cristallographique et le faisceau diffracté
- n représente l'ordre de diffraction
- λ la longueur d'onde des rayon X incident

La source de rayons X est fixe, l'échantillon bouge d'un angle θ et le détecteur de rayon X d'un angle 2θ . La distribution des rayon X diffractés en fonction de 2θ forme le diffractogramme. L'identification des phase cristallines et des familles de plan cristallins hkl s'effectue par l'utilisation de base de données (figure I.5)

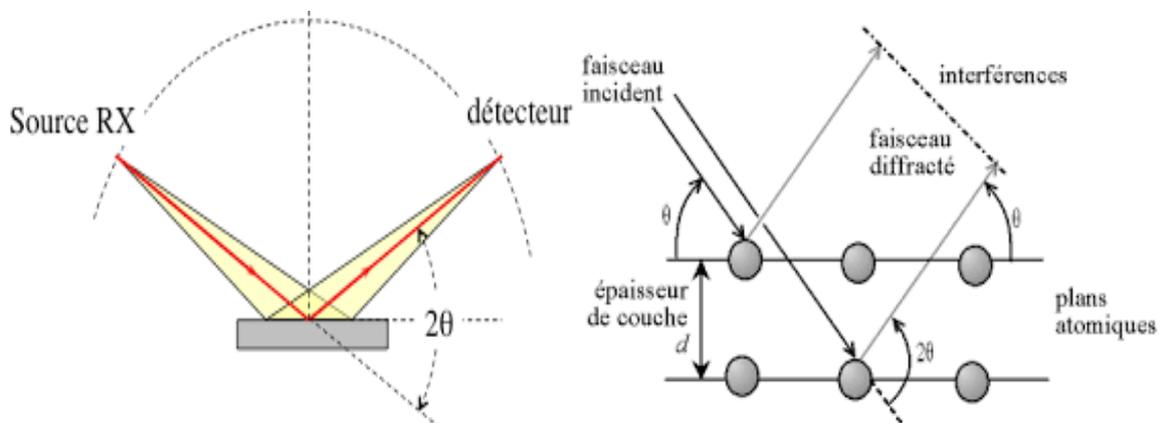


Figure I.5 : Principe de la diffraction des rayons X [16].

I.3.3 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est le suivi de la masse d'un échantillon soumis à un chauffage sous atmosphère inerte ou oxydante. Un appareil d'ATG est principalement composé d'une balance, d'un four haute température et d'une arrivée de gaz (figure I.6).

L'ATG permet d'observer les effets de décomposition thermique, d'évaporation, de réduction, de désorption, de sublimation, d'oxydation, d'absorption, etc. L'ATG permet de

Chapitre I : Généralités sur les MOFs, leurs synthèses et les techniques de caractérisation

qualifier la stabilité thermique de composés. Elle permet également de déterminer les températures auxquelles ont lieu des réactions chimiques. Elle permet aussi de doser certains composés volatils dans un échantillon solide.

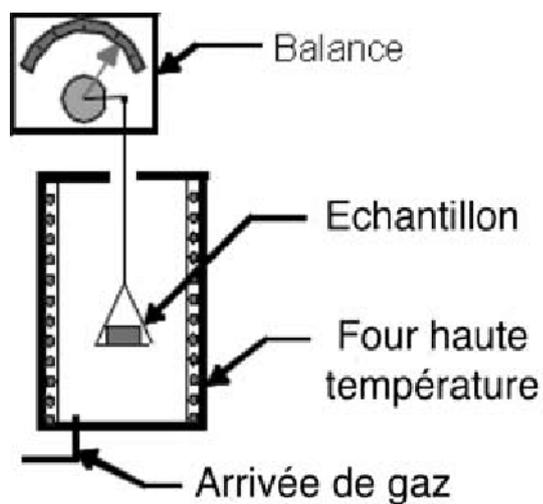


Figure I.6 : Schéma d'un appareil d'ATG [17].

Partie expérimentale

Chapitre II : Matériels, réactifs, appareils et description des synthèses

Chapitre II : Matériels, réactifs, appareils et description des synthèses

Toutes les synthèses, ainsi que toutes les caractérisations spectroscopiques et de diffraction des rayons X et l'analyse thermique ont été réalisées au niveau des laboratoires de pédagogie du Département de Chimie, et en utilisant les appareils du Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux et de Catalyse.

II.1 Matériels et réactifs

II.1.1 Verreries

Bécher (25mL, 50 mL, 100 mL).

Eprouvette (10 mL, 50 mL).

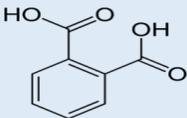
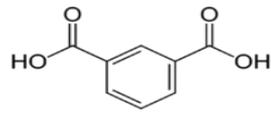
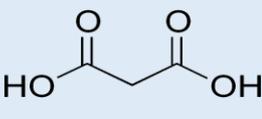
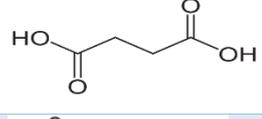
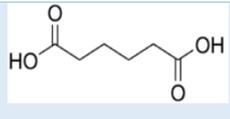
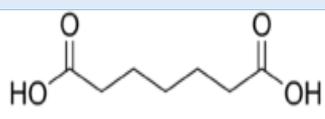
Boîtes de Pétri.

Entonnoir

II.1.2 Réactifs utilisés

Les dicarboxylates

Tableau II.1 : Les différents acides dicarboxylates utilisé lors de notre synthèse.

Réactifs	Formule développé	Formule brute	Masse molaire
Acide phtalique		C ₈ H ₆ O ₄	166,13
Acide isophtalique		C ₈ H ₆ O ₄	166,13
Acide malonique		C ₃ H ₄ O ₄	104,06
Acide succinique		C ₄ H ₆ O ₄	118,09
Acide adipique		C ₆ H ₁₀ O ₄	146,14
Acide pimélique		C ₇ H ₁₂ O ₄	160,16

Chapitre II : Matériels, réactifs, appareils et description des synthèses

Les métaux utilisés

Cuivre

Le cuivre de formule Cu et de structure électronique [Ar] 3d¹⁰4s¹, est un métal ductile et malléable, de couleur rouge ou orangée, il possède une très grande conductivité électrique et présente une certaine résistance à la corrosion.

Ces propriétés physico-chimiques sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau II.2: propriétés physico-chimiques du cuivre.

Symbole	Cu
Etat physique	Solide
Numéro atomique	29
Configuration électronique	[Ar]4s ¹ 3d ¹⁰
Système cristallin	Cubique a faces centrées
Masse molaire	63,55 g/mol
Point de fusion	1083,4 °C
Densité	8,96 g/cm ³

Baryum

Le baryum est un métal alcalino-terreux blanc argenté, tendre, très malléable. Il se trouve dans la nature sous la forme d'un mélange de 7 isotopes et il est considéré comme le métal le plus dense des alcalino-terreux.

Ces propriétés physico-chimiques sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau II.3: propriétés physico-chimiques du Baryum.

Symbole	Ba
Etat physique	Solide
Numéro atomique	56
Configuration électronique	[Xe]6s ²
Système cristallin	Cubique a faces centrées
Masse molaire	137,4 g/mol
Point de fusion	727 °C
Densité	3,5 g/cm ³

Chapitre II : Matériels, réactifs, appareils et description des synthèses

II.1.3 Accessoires de laboratoire

Balance

Les pesées des réactifs ont été réalisées à l'aide d'une balance d'analyse de marque KERNACJ/ACS220-4 de précision égale à 0,0001 g avec système de pesée Single Cell de qualité supérieure.



Agitateur magnétique

L'agitation des solutions a été effectuée avec des plaques de marque SI analytique.



pH-mètre

Le pH des solutions a été contrôlé à l'aide d'un pH-mètre à affichage numérique de marque BOECO Germany BT-675.



Chapitre II : Matériels, réactifs, appareils et description des synthèses

Autoclave

Toutes les synthèses ont été réalisées avec des autoclaves d'une capacité de 23 mL de marque Technistro.



Étuve

Les synthèses ont été effectuées dans une étuve de marque MEMMERT et l'évaporation lente des solutions à 40 °C ont été réalisées dans une étuve de marque BINDER, munie d'un système de contrôle de température.



II.1.4 Appareils de caractérisation

Spectromètre IR

L'analyse par rayonnement infrarouge a été effectuée à l'aide d'un spectromètre PerkinElmer Spectrum Two. Les spectres ont été enregistrés dans la gamme de nombre d'onde compris entre 400 et 4000 cm^{-1} .

Chapitre II : Matériels, réactifs, appareils et description des synthèses



Diffractomètre à rayon X

L'analyse radiocristallographie des échantillons à température ambiante a été réalisée à l'aide du diffractogramme Rigaku MiniFlex fonctionnant à 600W, qui effectue une analyse quantitative des matériaux poly cristallins, dont la source de rayons X est une anticathode de cuivre ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$).

Les échantillons sont broyés dans un mortier en agate jusqu'à l'obtention d'une poudre très fine, la poudre est ensuite répartie de manière homogène sur une lame de verre ou si la quantité est faible sur un support d'échantillon en silicium. Le domaine angulaire s'étend de 10° à 60° .



Analyse thermogravimétrique

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

Intervalle : $25^\circ\text{C} - 1000^\circ\text{C}$

Vitesse de chauffe : $10^\circ\text{C}/\text{minute}$

Atmosphère : azote (N_2).



III.1.2.1 Mode opératoire de la synthèse hydrothermale

D'une façon assez générale, tous les composés étudiés au cours de ce travail ont été synthétisés à partir de deux ligands organiques dicarboxyliques commerciaux dissous dans un solvant (eau) ce éventuellement au moyen d'une réaction acide – base avec une base alcaline forte (NaOH), et d'une source de cations métalliques (métal).

II.2.1 Complexe de baryum à base de ligands dicarboxylates mixte (rigides et flexibles)

Complexe de baryum à base de l'acide phtalique et les acides flexibles

Dans un bécher de 50 ml :

On introduit 0,4 g de $Ba(NO_3)_2$ (0,0015 mol), 0,2491 g d'acide phtalique (0,0015 mol) et un acide flexible

- 0,156 g d'acide malonique, **complexe AA1**
- 0,1771 g d'acide succinique, **complexe AA2**
- 0,2192 g d'acide adipique, **complexe AA3**
- 0,2402 g d'acide pimélique, **complexe AA4**

Ils sont dissociés dans 10 mL d'eau bidistillé sous agitation pendant 15 min. Puis on control le pH dans la plage 4-5 avec une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium à 2 molaires.

On verse la solution dans un récipient en téflon de 25 mL, qui est ensuite inséré dans un autoclave puis on met ce dernier dans l'étuve à une température de 190-175 °C, pendant 5 jours (AA1, AA2) et 3 jours pour (AA3, AA4).

Le mélange réactionnel est ensuite filtré, le précipité est refroidi lentement à température ambiante et on met le filtrat dans l'étuve à 40 °C jusqu'à l'obtention d'un autre précipité, et on répète cette dernière étape jusqu'à la disparition de ce filtrat.

Complexe de baryum à base de l'acide isophtalique et les acides flexibles

Le même mode opératoire que celui des complexes précédents pour préparer les complexes (AA9, AA10, AA11, AA12) sauf que l'acide phtalique est remplacé par son isomère l'acide isophtalique.

Chapitre II : Matériels, réactifs, appareils et description des synthèses

II.2.2 Complexe de cuivre à base de ligands dicarboxylates mixe (rigides et flexibles)

Complexe de cuivre + acide phtalique + acides flexibles

Dans un bécher de 50 mL :

On introduit 0,4 g de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ à (0,0016 mol), 0,2658 g d'acide phtalique (0,0016 mol) et :

- 0,1664 g d'acide malonique ; **complexe AA5**
- 0,1889 g d'acide succinique ; **complexe AA6**
- 0,2338 g d'acide adipique ; **complexe AA7**
- 0,2562 g d'acide pimélique ; **complexe AA8**

On les dissocié dans 10 mL d'eau bidistillé sous agitation pendent 15 min. Puis on control le pH dans la plage 4-5 avec une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium à 2 molaires.

On verse la solution dans un récipient en téflon de 25 mL, qui est ensuite inséré dans un autoclave puis on met ce dernier dans l'étuve à une température de 190 °C (AA5, AA6) et a 180°C pour (AA7, AA8) pendent 3 jours.

Le mélange réactionnel est ensuite filtré, le précipité est refroidi lentement à température ambiante et on met le filtrat dans l'étuve à 40 °C jusqu'à l'obtention d'un autre précipité. et on répète cette dernière étape jusqu'à la disparition de ce filtrat.

Et voici un tableau qui résume les différents paramètres de ces synthèses :

Tableau II.4 : résumé des synthèses réalisés.

	Précurseurs métalliques	Acide rigide	Acide flexible	pH de la solution	Température de l'étuve (°C)	La duré de la synthèse (jours)	
AA1	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	A phtalique	A malonique	4,02	190	5	
AA2			A succinique	4,13			
AA3			A pimélique	4,03	175		
AA4			A adipique	4,22			
AA5	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	A phtalique	A malonique	4,56	190	3	
AA6			A succinique	4,23			
AA7			A adipique	4,60	180		
AA8			A pimélique	4,67			
AA9	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	A isophtalique	A malonique	4,63	185	5	
AA10			A succinique	4,50			
AA11			A pimélique	4,50	180		6
AA12			A adipique	4,56			

Chapitre II : Matériels, réactifs, appareils et description des synthèses

Chapitre III : résultats et discussions

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1 Discussion des résultats de la spectroscopie infrarouge

III.1.1 Les composés de baryum à base de l'acide phtalique et des acides flexibles :

La superposition du spectre IR de AA1 avec les spectres IR de l'acide phtalique et l'acide malonique utilisés lors de la synthèse (figure III.1), montre que AA1 ne correspond pas à ces deux acides.

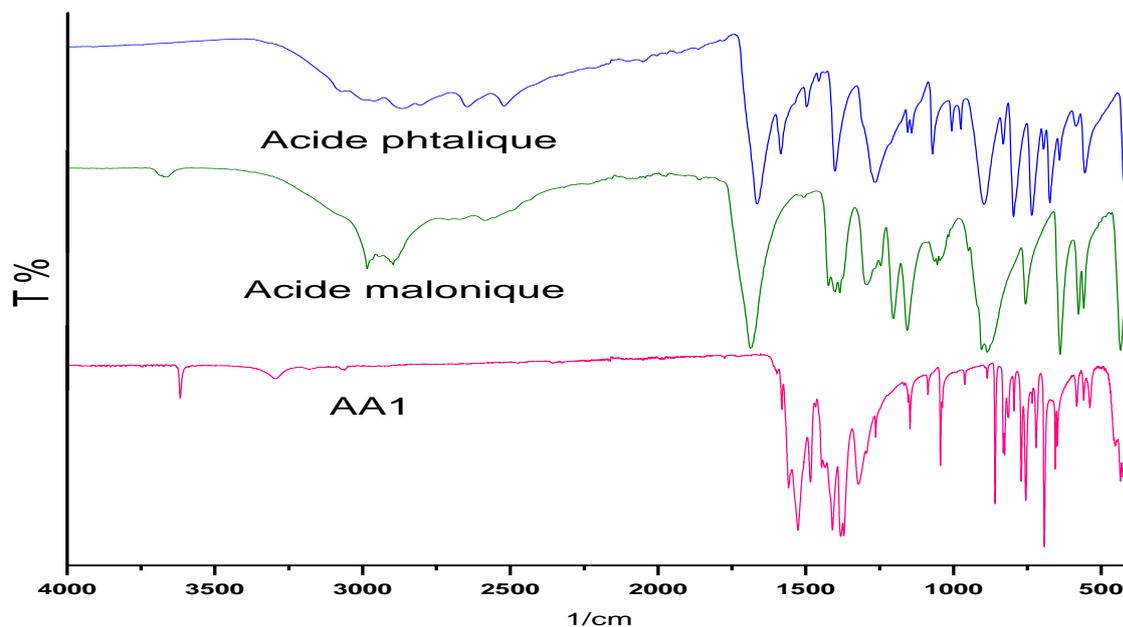


Figure III.1 : Superposition des spectres IR de AA1, l'acide phtalique et l'acide malonique.

La comparaison entre les spectres IR de AA1, AA1F, AA2, AA2F1, AA3, AA3F, AA4F2 (figure III.2), nous montre qu'ils ont le même spectre ce qui signifie que c'est le même composé qui s'est formé.

Chapitre III : Résultats et discussion

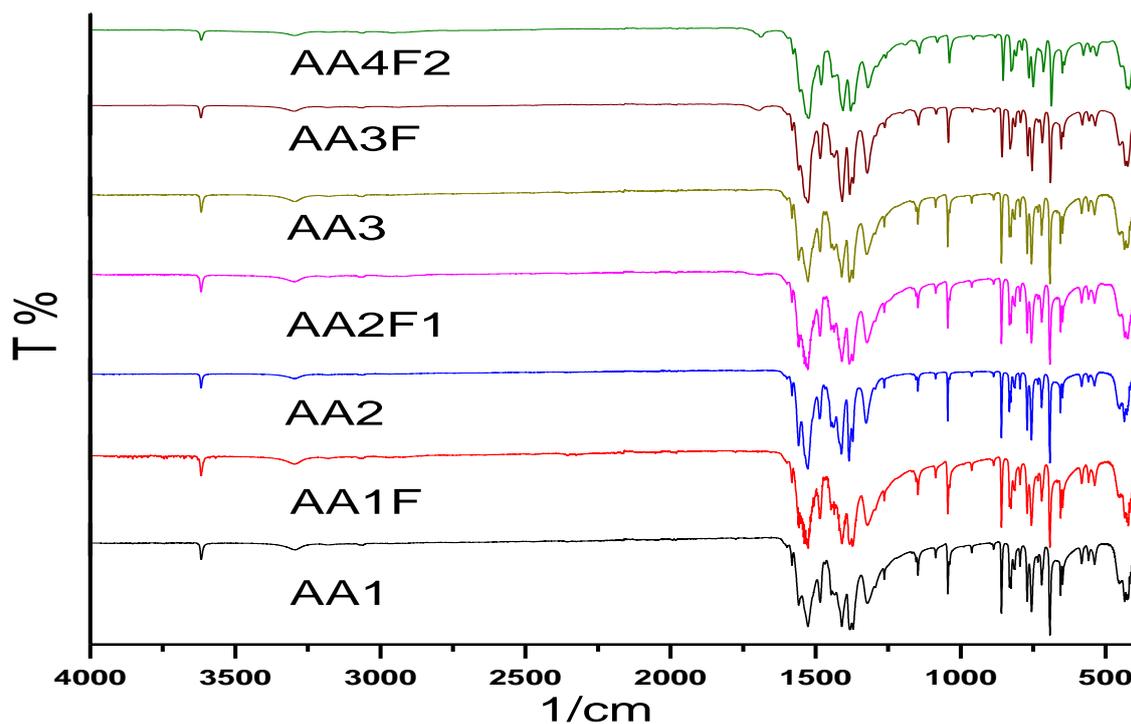


Figure III.2 : Superposition des spectres IR des composés AA1, AA1F, AA2, AA2F1, AA3, AA3F, AA4F2.

La superposition du spectre de AA2F2 avec les spectres IR de AA1, de l'acide phtalique et de l'acide succinique qui sont présentés sur la figure (figure III.3), montre que le composé AA2F2 est différent.

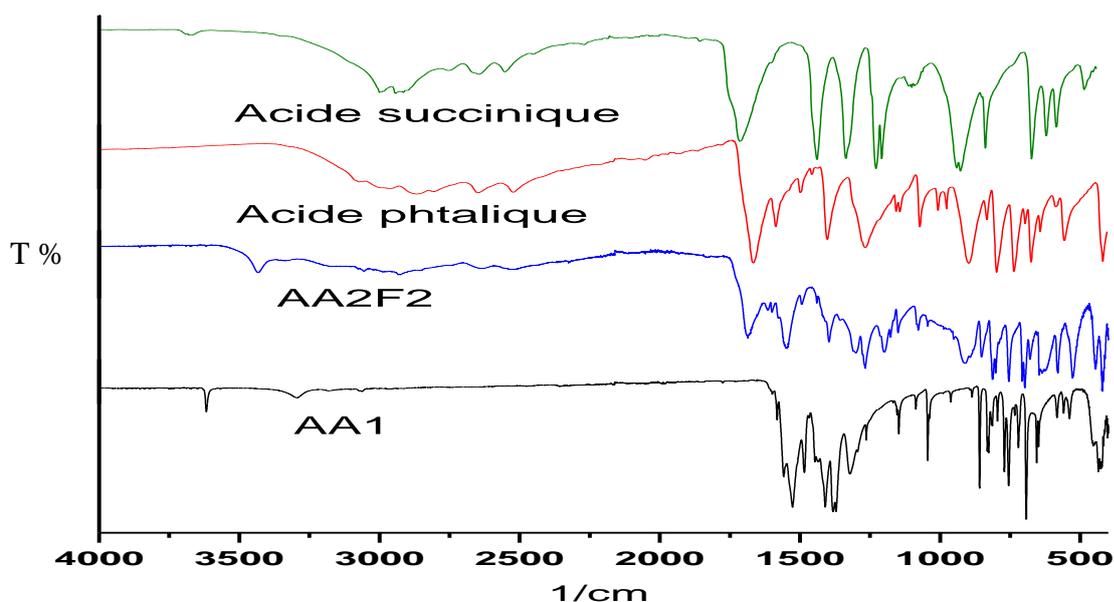


Figure III.3 : Superposition des spectres IR des composés AA1, AA2F2, l'acide phtalique et l'acide succinique.

Chapitre III : Résultats et discussion

La superposition du spectre IR de AA4 avec le spectre IR de AA4F1, montre que les deux spectres sont identiques, et aussi la superposition des deux spectres IR des composés AA4F1 et AA4 avec les spectres des acides utilisé pour leurs synthèses montre qu'ils sont différents.

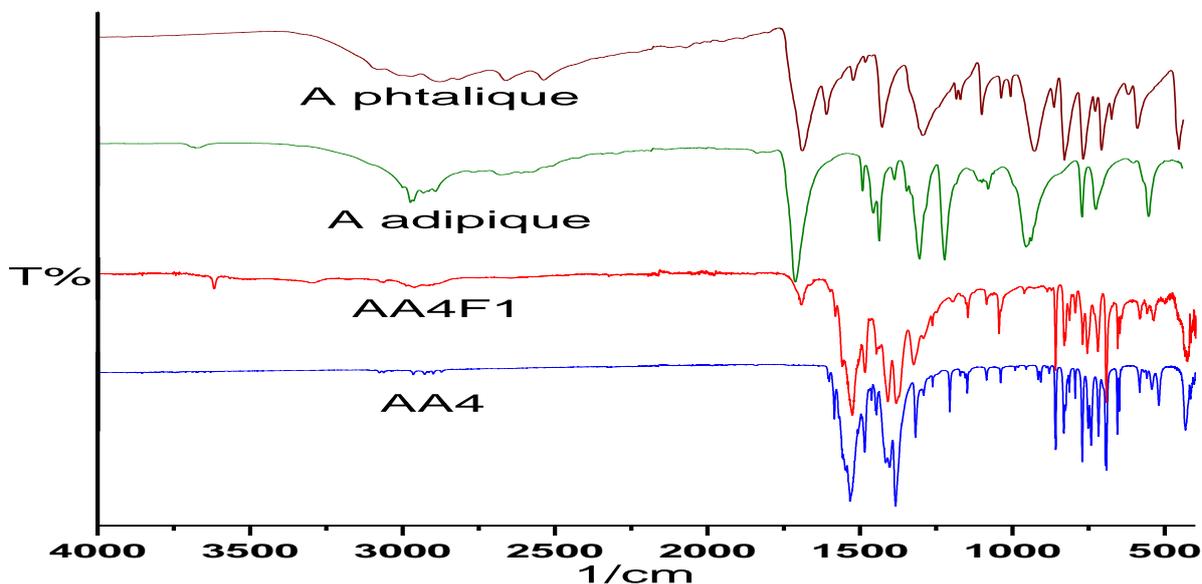


Figure III.4 : Superposition des spectres IR de AA4, AA4F1, l'acide phtalique et l'acide adipique

III.1.2 Les composés de cuivre à base de l'acide phtalique et des acides flexibles

Les spectres IR de AA6F1, AA6F2 et AA8F1 sont identiques, ce qui montre que ces trois spectres correspondent au même composé. Par contre la comparaison de ces spectres IR au spectre IR de l'acide phtalique montre qu'ils sont différents de cet acide.(figure III.5).

Chapitre III : Résultats et discussion

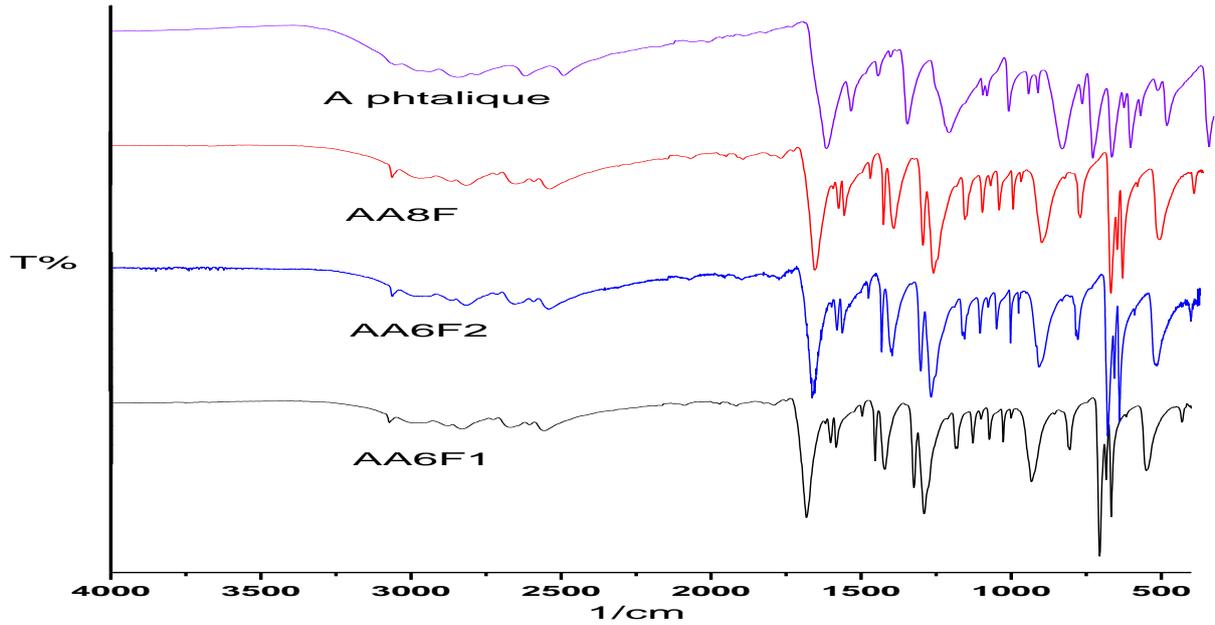


Figure III.5 : Superposition des spectres IR de AA6F1, AA6F2, AA8F1 et de l'acide phtalique.

III.2 Discussion des résultats de la diffraction des RX

III.2.1 Les composés de baryum à base de l'acide phtalique et des acides flexibles

L'exploitation des résultats des analyses par diffraction des rayons X des échantillons obtenus montre que les quatre composés AA1, AA2, AA3 et AA1F présentent des pics identiques, ce qui confirme les résultats obtenus par spectroscopie infrarouge (figure III.6).

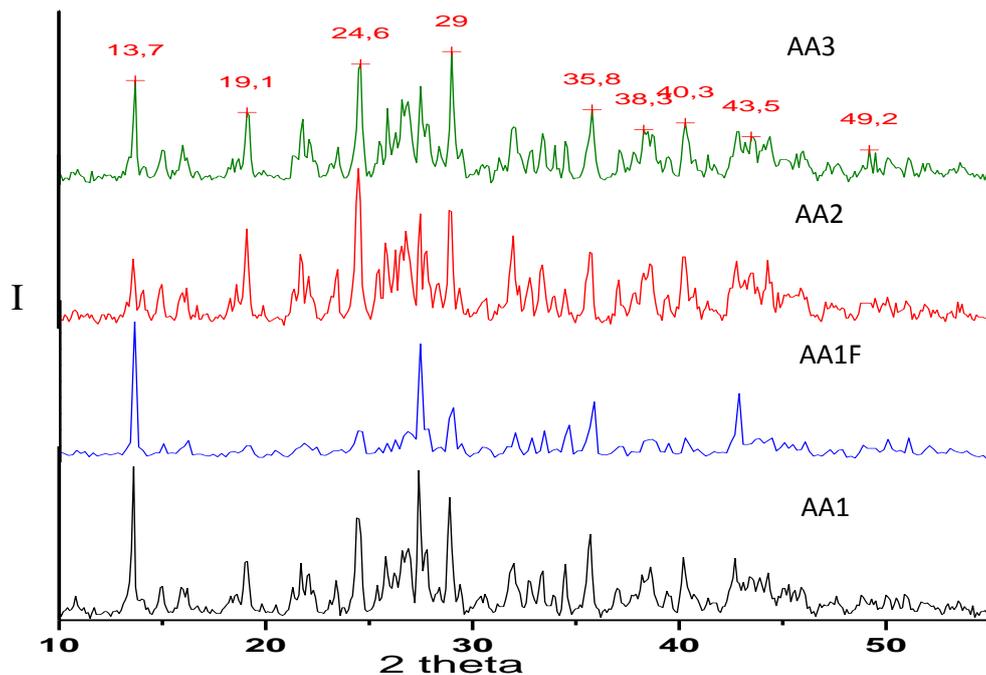


Figure III.6 : Les diffractogrammes des composés AA1, AA1F, AA2, AA3.

Chapitre III : Résultats et discussion

La superposition, par contre des diffractogrammes de AA2 et de AA2F2 (figure III.7) montre qu'ils sont différents donc il s'agit d'un autre complexe.

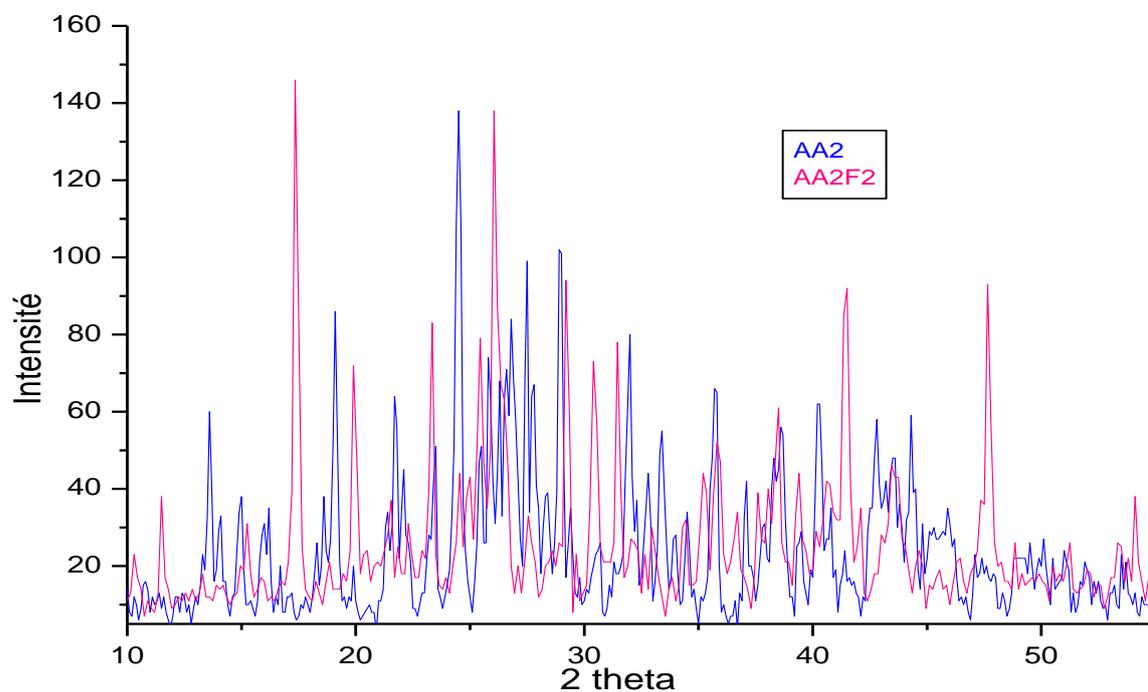


Figure III.7 : Les diffractogrammes des composés AA2 et AA2F2.

III.2.2 Les composés de cuivre à base de l'acide phtalique et des acides flexibles

La superposition des diffractogramme de AA6F1 et AA6F2 montre qu'ils sont identiques et présentent les même pics (figure III.8).

Chapitre III : Résultats et discussion

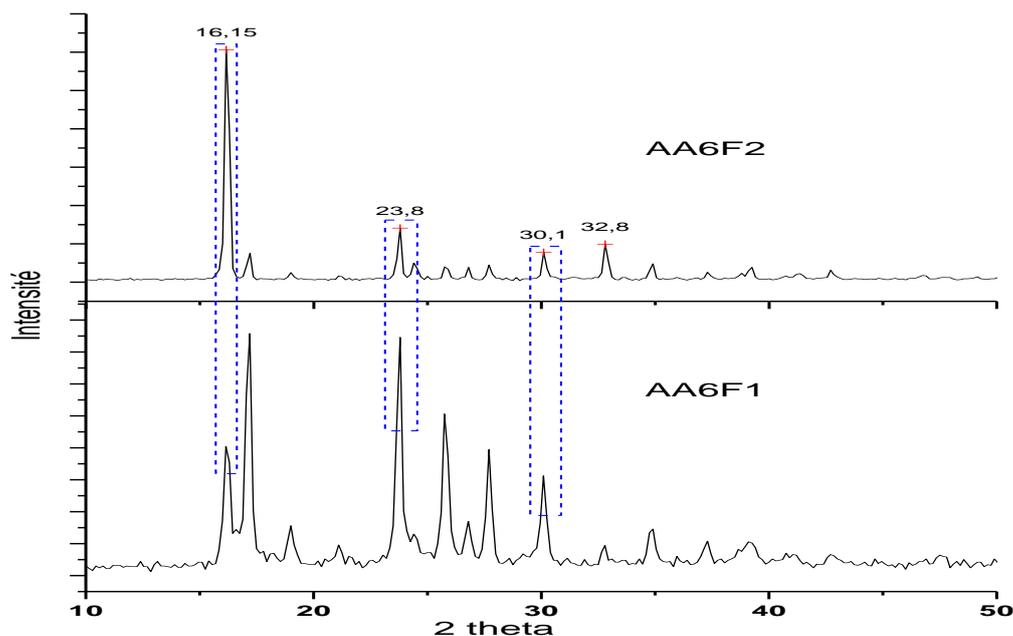


Figure III.8 : Les diffractogrammes des composés AA6F1 et AA6F2.

III.3 Conclusion

Après les comparaisons entre les spectres IR et les diffractogramme des différents composés synthétisés d'une part et l'examen des spectres IR des ligands d'autre part, nous pouvons émettre quelques suggestions :

Les composés AA1, AA2, AA3, AA1F, AA2F1, AA3F et AA4F2 sont identiques.

Ils ont été synthétisés à partir d'un précurseur de baryum et de deux ligands différents qui sont l'acide phtalique et un acide flexible (malonique **1**, succinique **2**, pimélique **3** et adipique **4**). Il s'agit certainement d'un complexe de **phtalate de baryum**.

Nous avons également constaté que les spectres IR des échantillons AA6F1, AA6F2, AA8F1 sont identiques. Ces trois composés ont été synthétisés à partir d'un précurseur de cuivre et de deux ligands différents qui sont l'acide phtalique et un acide flexible (succinique **6**, pimélique **8**), ce qui nous permet de conclure qu'il s'agit d'un complexe de **phtalate de cuivre**.

Par contre, nous avons constaté que les composés : AA2F2, AA4 et AA4F1 sont différents des composés décrits précédemment. L'étude comparative des résultats des caractérisations physico-chimiques, nous a permis de conclure que :

- Le spectre IR de AA2F2 est différent.
- Les spectres IR de AA4 et AA4F1 sont également uniques et identiques.

Chapitre III : Résultats et discussion

III.4 Interprétation des résultats

III.4.1 Le composé de phtalate de baryum

Le spectre IR du complexe phtalate de baryum (figure III.9) présente sept principales bandes de vibration d'élongation caractéristique du groupe carboxyle COO^- . Trois bandes intenses vers $1558,2$; $1526,5$ et $1483,2$ cm^{-1} qui correspondent à la vibration d'élongation asymétrique, et quatre bandes intenses vers $1409,5$; $1381,5$; $1371,2$ et $1321,0$ cm^{-1} qui correspondent à la vibration d'élongation symétrique. La bande située à $692,5$ cm^{-1} correspond à la vibration de déformation hors du plan ($\gamma =\text{C-H}$). Une bande est observée vers 435 cm^{-1} qui caractérise la liaison métal oxygène.

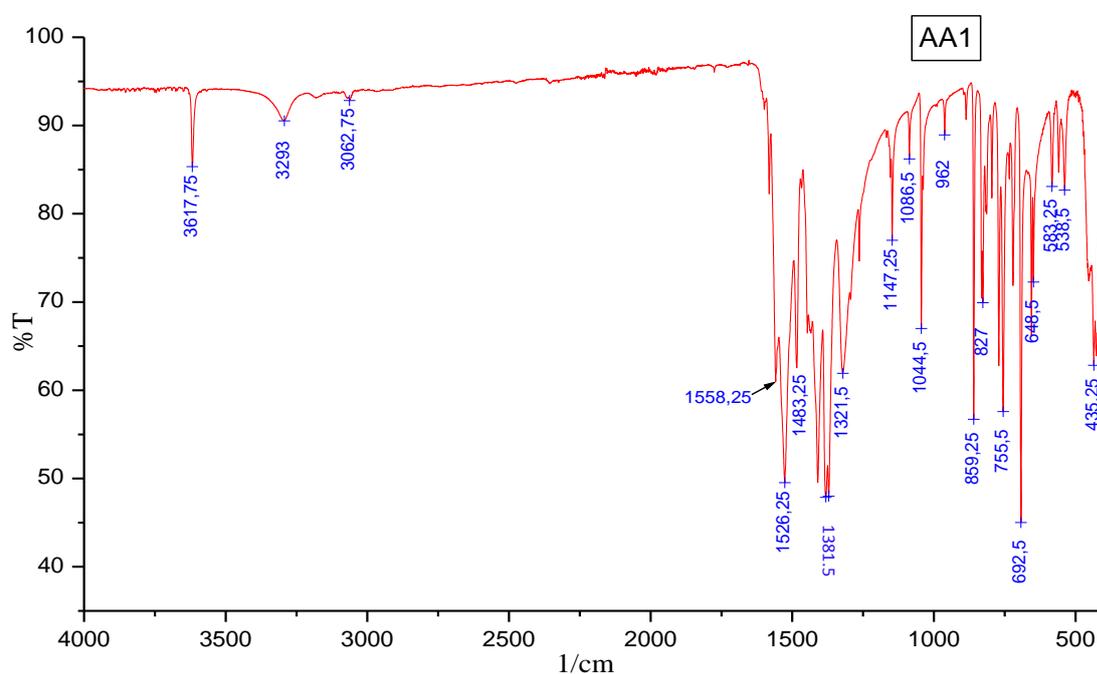


Figure III.9 : Spectre infrarouge du complexe phtalate de baryum.

Chapitre III : Résultats et discussion

Tableau III.1 : Principales bandes IR caractéristiques du complexe phtalate de baryum

Nombre d'onde	Intensité de l'absorption	Attribution
3617,7	Moyenne, fine	$\nu(\text{O-H})$ libre
1558,2	Forte, fine	$\nu_{\text{as}}(\text{O-C-O})$
1526,2	Très forte, fine	$\nu_{\text{as}}(\text{O-C-O})$
1483,2	Forte, fine	$\nu_{\text{as}}(\text{O-C-O})$
1409,5	Très forte, fine	$\nu_{\text{s}}(\text{O-C-O})$
1381,5	Très forte, fine	$\nu_{\text{s}}(\text{O-C-O})$
1371,2	Très forte, fine	$\nu_{\text{s}}(\text{O-C-O})$
1321	Forte, fine	$\nu_{\text{s}}(\text{O-C-O})$
1044,4	Moyenne, fine	$\nu(\text{C-O})$
692,5	Très forte, fine	$\gamma(=\text{C-H})$ aromatique
435,2	Forte, fine	$\nu(\text{Ba-O})$

La comparaison de diffractogramme ce phtalate de baryum a celui d'un phtalate de baryum $[\text{Ba}(\text{Pht})(\text{H}_2\text{O})_2]$ [18] déjà synthétisé, prouve que les deux sont similaires.

Le diffractogramme de ce complexe est présenté ci-dessous (figure III.10) :

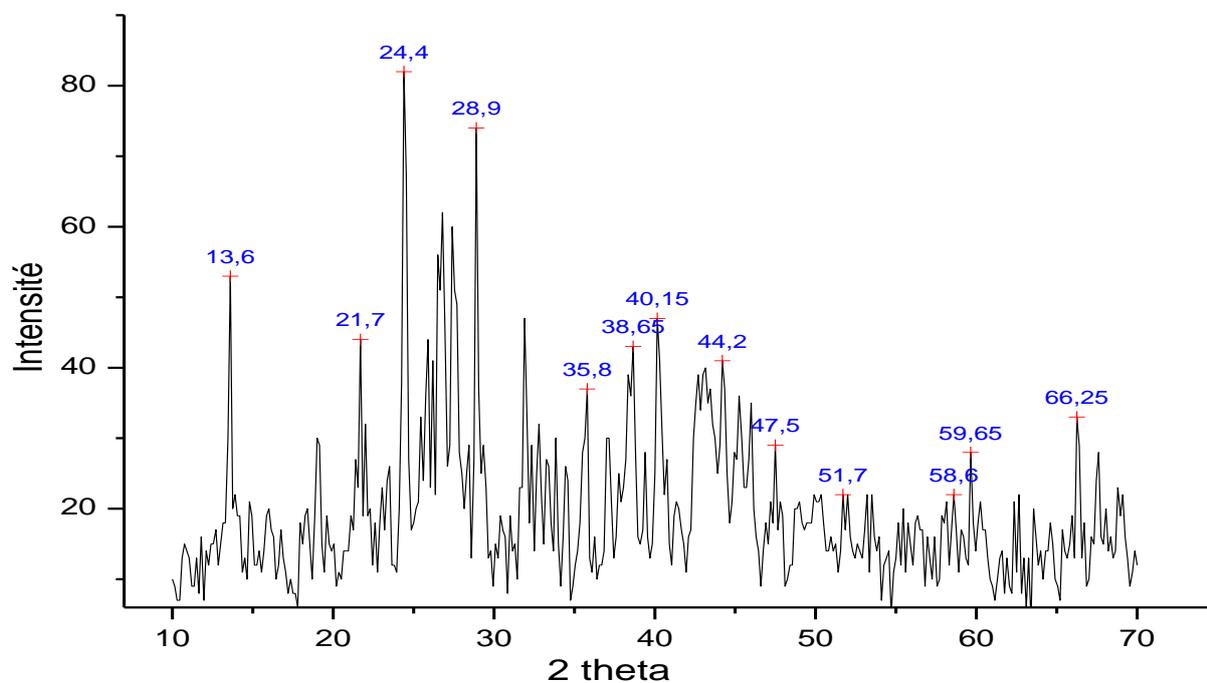


Figure III.10 : Diffractogramme du phtalate de baryum

Chapitre III : Résultats et discussion

Le comportement thermique du AA1 (figure III.11), montre une perte de masse d'environ 2,3 % dans le domaine de température [50-170 °C], qui correspond probablement à une perte d'une molécule d'eau (2,8 %). Le composé intermédiaire probable est le phtalate de baryum déshydraté, son domaine de stabilité est relativement important de [170 à 445 °C].

Une deuxième perte de masse d'environ 20 % dans le domaine de température [445-575 °C], puis on remarque une troisième perte de masse d'environ 19 % dans le domaine 650-915 °C. Ces deux pertes de masse correspondent à la décomposition du ligand organique. À 915 °C, le résidu final est le carbonate de baryum $Ba(CO_3)$ [18], (le pourcentage massique théorique est de 61,7 %, le pourcentage expérimental du composé résiduel est de 58,7 %).

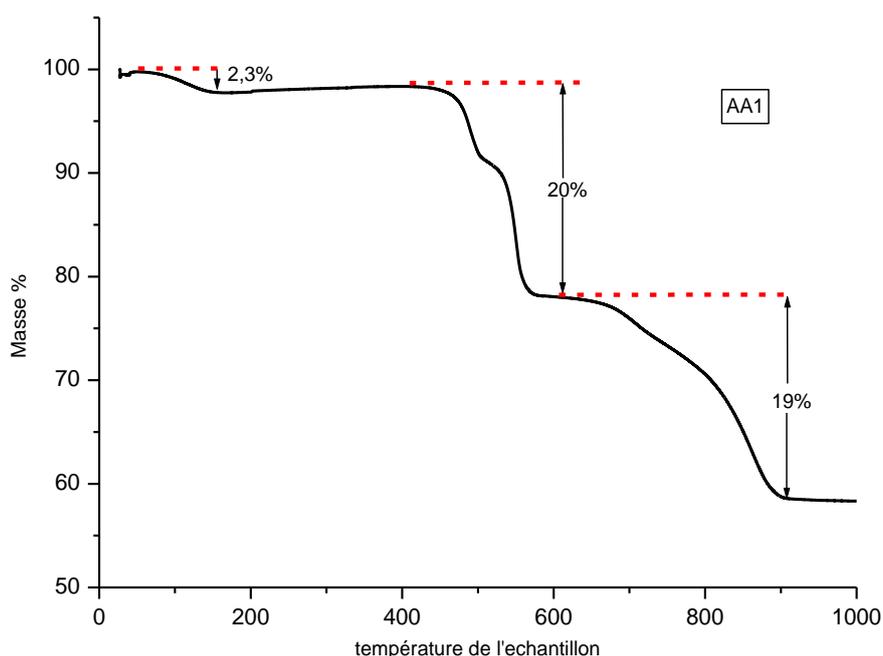


Figure III.11 : Thermogramme du phtalate de baryum

Comme conclusion, nous pouvons émettre une hypothèse sur la formule du composé phtalate de baryum. Il s'agit du $Ba_2(C_8H_4O_4)_2.H_2O$.

Chapitre III : Résultats et discussion

III.4.2 Le composé de baryum à base de l'acide phtalique et de l'acide succinique

Le spectre IR du composé AA2F2 (figure III.12), montre des bandes caractéristiques des groupements fonctionnels présents dans la molécule. Les bandes d'absorption associées aux vibrations d'élongation asymétriques $\nu_{as}(\text{COO})$ de 1546 cm^{-1} et symétriques $\nu_s(\text{COO})$ de $1396,5 \text{ cm}^{-1}$ des fonctions carboxylates du ligand sont observées.

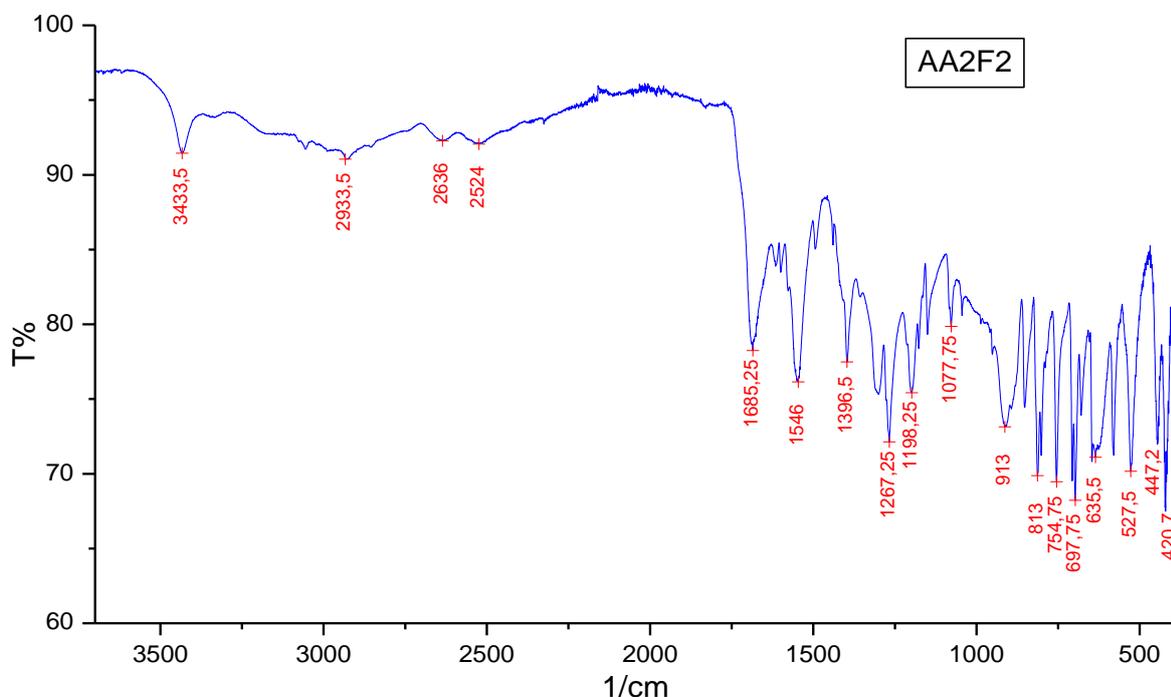


Figure III.12 : Spectre IR du composé AA2F2

Tableau III.2 : Principales bandes IR caractéristiques du complexe AA2F2

Nombre d'onde	Intensité de l'absorption	Attribution
3433,5	Faible, large	ν (O–H)
2933,5	Faible, très large	ν (C–H)
1685,2	Moyenne, fine	ν_{as} (O–C–O)
1546	Forte, fine	ν_{as} (O–C–O)
1396,5	Moyenne, fine	ν_s (O–C–O)
1267	Forte, fine	ν_s (O–C–O)
447,2	Forte, fine	ν (Ba–O)
420,7	Très forte, fine	ν (Ba–O)

Chapitre III : Résultats et discussion

Le diffractogramme de ce composé est différent de celui de phtalate de baryum AA1 et de même il est différent de succinate de baryum [23].

Le diffractogramme de ce complexe AA2F2 est présenté ci-dessous (figure III.13) :

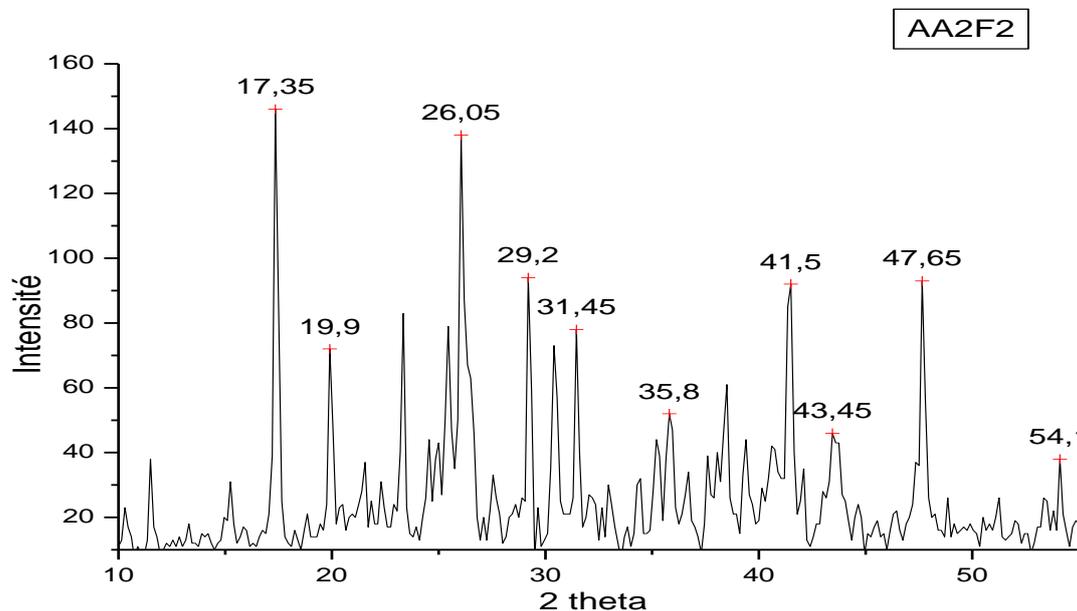


Figure III.13 : Diffractogramme du composé AA2F2.

Le composé est stable jusqu'à 120 °C puis on remarque une première perte de masse d'environ 63% dans le domaine [120-240 °C], le composé qui se forme à une stabilité thermique jusqu'à 520 °C. On a deux dernières pertes de 5% et 6% dans le domaine 520-855 °C. La décomposition du produit s'achève vers $T=850^{\circ}\text{C}$, (figure III.14).

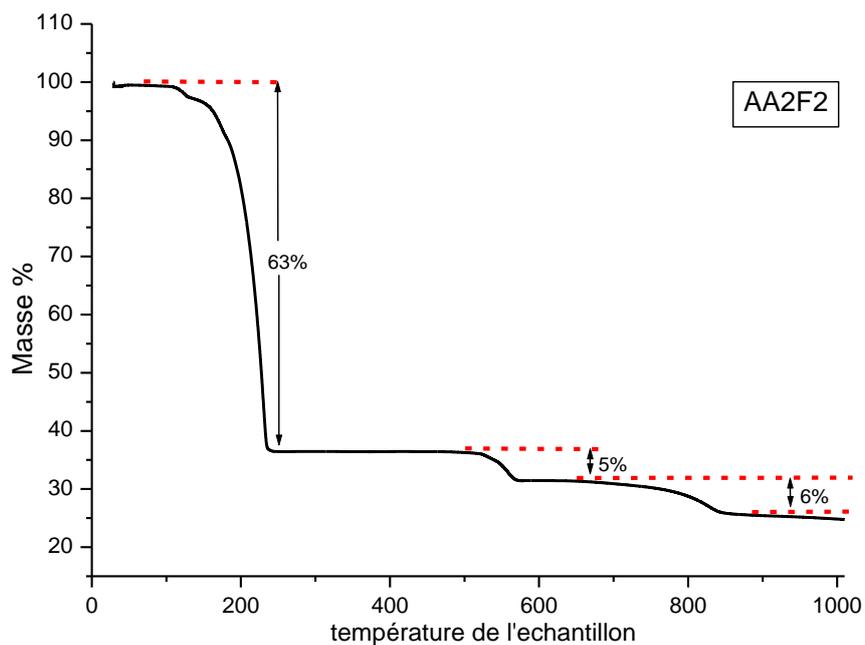


Figure III.14 : Thermogramme de composé AA2F2.

III.4.3 Le composé de baryum à base de l'acide phtalique et de l'acide adipique

Le spectre IR du composé AA4 (figure III.15), montre des bandes caractéristiques des groupements fonctionnels présents dans la molécule. Les bandes d'absorption associées aux vibrations d'élongation asymétriques ν_{as} (COO) de $1532,7-1484,2 \text{ cm}^{-1}$ et symétriques ν_s (COO) de $1415,2-1404,4-1383,2 \text{ cm}^{-1}$ des fonctions carboxylates du ligand sont observées.

Chapitre III : Résultats et discussion

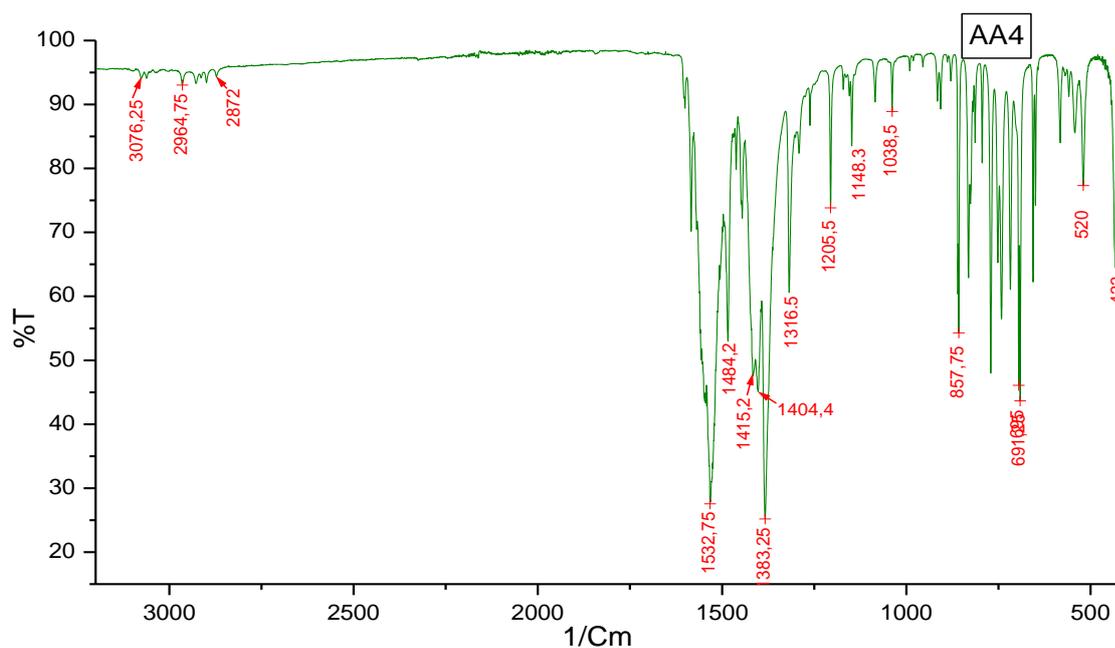


Figure III.15 : Spectre IR de AA4.

Tableau III.3 : Principales bandes IR caractéristiques du complexe AA4

Nombre d'onde	Intensité	Attribution
1532,75	Très, fine	ν_{as} (O-C-O)
1484,2	Forte, fine	ν_{as} (O-C-O)
1415,2	Forte, fine	ν_s (O-C-O)
1404,4	Forte, fine	ν_s (O-C-O)
1383,2	Très forte, fine	ν_s (O-C-O)
691	Faible, fine	γ (=C-H) aromatique
433	Forte, fine	ν (Ba-O)

La comparaison de diffractogramme de notre composé avec le diffractogramme de complexe $BaC_6H_8O_4$ [19] et le diffractogramme de AA1, montre qu'il est différent ce qui nous fait supposer que les deux ligands sont liés à l'ion de baryum.

Le diffractogramme de ce complexe est présenté ci-dessous (figure III.16) :

Chapitre III : Résultats et discussion

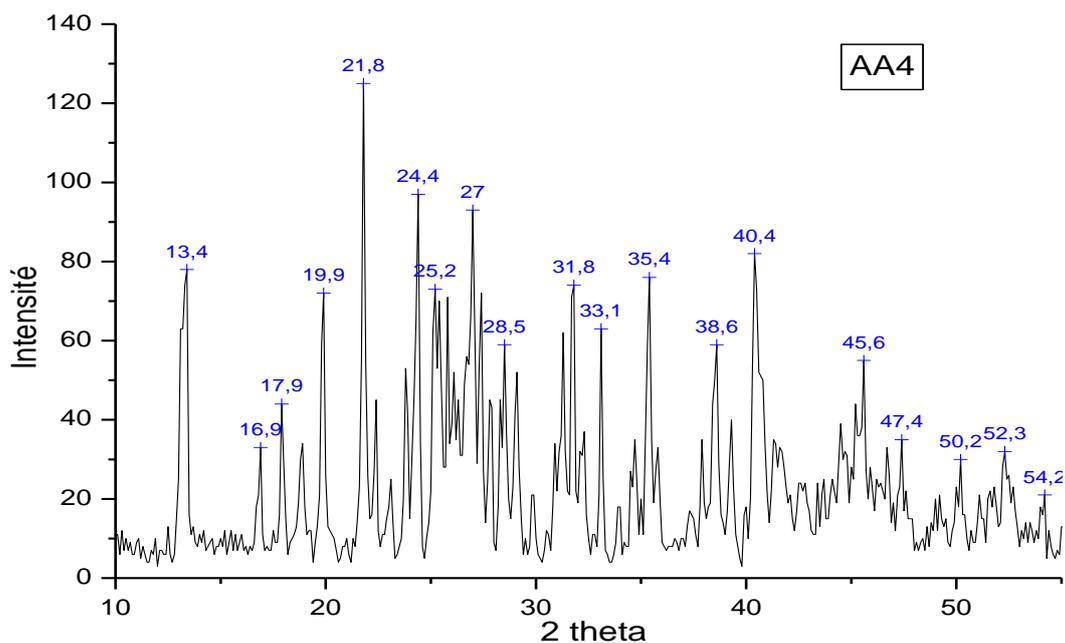


Figure III.16 : Diffractogramme de composé AA4.

Le composé est stable jusqu'à $T=476\text{ °C}$, puis on remarque une perte de masse d'environ 24% dans le domaine de température $[476-600\text{ °C}]$ cette valeur est en accord avec le pourcentage massique théorique (24,71%) et qui correspond à la perte du premier ligand organique probablement l'acide adipique.

La deuxième perte de masse est d'environ 20% dans le domaine $[600-915\text{ °C}]$ qui correspond à la décomposition de l'acide phtalique, le pourcentage massique théorique est de (28,14%). La décomposition du produit s'achève vers $T=920\text{ °C}$, ce qui conduit à la formation de l'oxyde de baryum BaO (figure III.17).

Chapitre III : Résultats et discussion

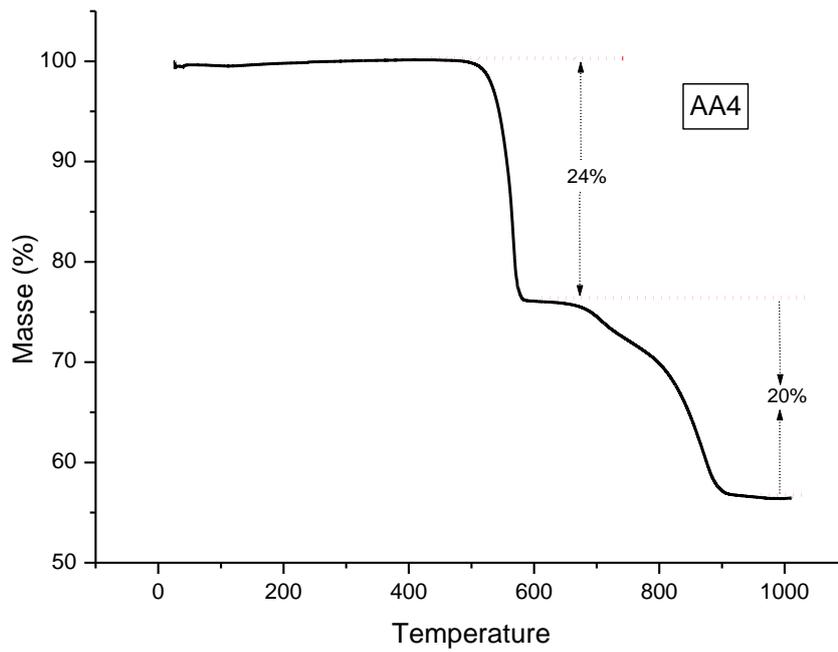


Figure III.17 : Analyse thermogramme de AA4.

Comme conclusion, nous pouvons émettre une hypothèse sur la formule du composé phtalate de baryum. Il s'agit du $\text{Ba}_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4)$.

Chapitre III : Résultats et discussion

III.4.4 Le composé de phtalate de cuivre

Le spectre IR de composé AA6F2 (figure III.), montre une bande d'absorption associées aux vibrations d'élongation asymétriques $\nu_{as}(\text{COO})$ vers 1680 cm^{-1} deux bandes symétriques $\nu_s(\text{COO})$ vers $1419 - 1322.5 \text{ cm}^{-1}$.

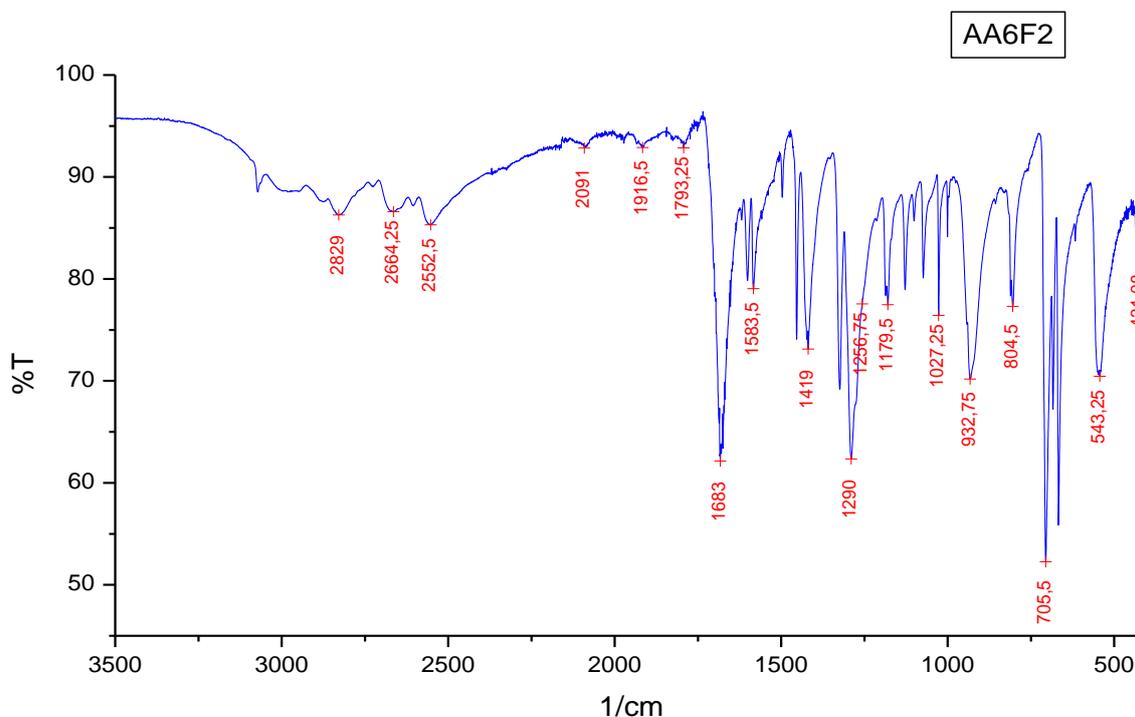


Figure III.18 : Spectre IR de phtalate de cuivre AA6F2.

Tableau III.4 : principales bandes d'adsorption de complexe AA6F2

Nombre d'onde	Intensité d'adsorption	Attribution
1680	Forte, fine	$\nu_{as}(\text{O-C-O})$
1419	Moyenne, fine	$\nu_s(\text{O-C-O})$
1322,5	Moyenne, fine	$\nu_s(\text{O-C-O})$
1290	Forte, fine	$\nu(\text{C-O})$
705,5	Forte, fine	$\gamma(=\text{C-H})$ aromatique
431,4	Faible, fine	$\nu(\text{Cu-O})$

Chapitre III : Résultats et discussion

La comparaison entre le diffractogramme de notre composé et le diffractogramme théorique de $C_8H_6CuO_5$ [20] et de $C_{16}H_{10}CuO_8 \cdot 2H_2O$ [21], nous montre que notre composé est original.

Le diffractogramme de ce complexe est présenté ci-dessous (figure III.19) :

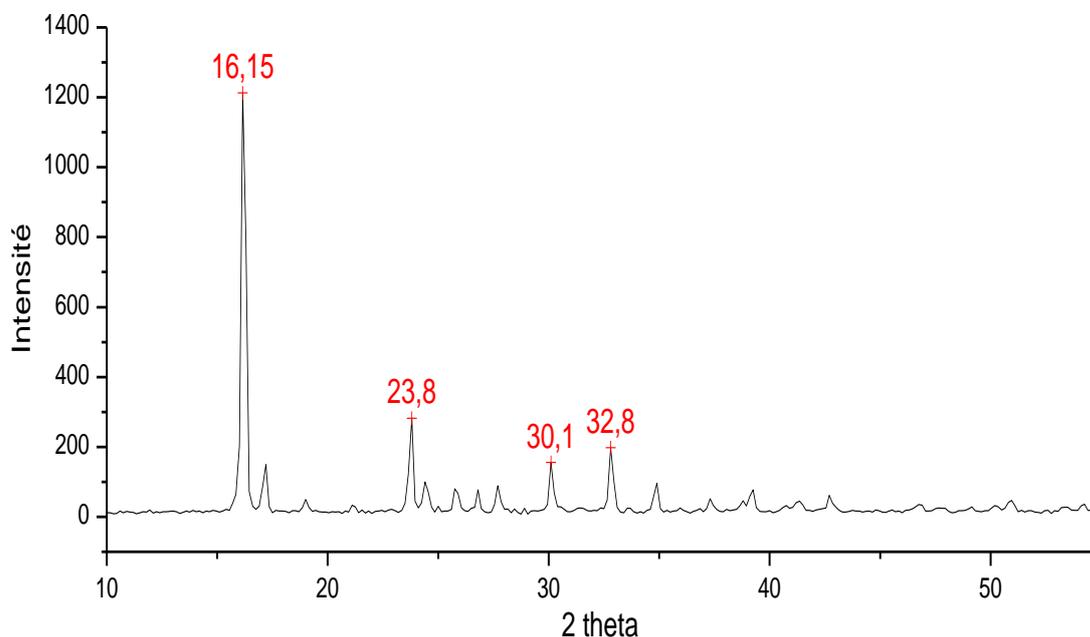


Figure III.19 : Diffractogramme de AA6F2.

III.4.5 Composé de baryum à base de l'acide isophtalique et l'acide malonique

Le spectre IR du complexe AA9f(b) (figure III.20), présente trois principales bandes de vibration d'élongation caractéristiques du groupe carboxyle COO^- . Deux bandes vers $1559-1526\text{ cm}^{-1}$ qui correspondent à la vibration d'élongation asymétrique, et une bande vers 1372 cm^{-1} qui correspond à la vibration d'élongation symétrique.

Chapitre III : Résultats et discussion

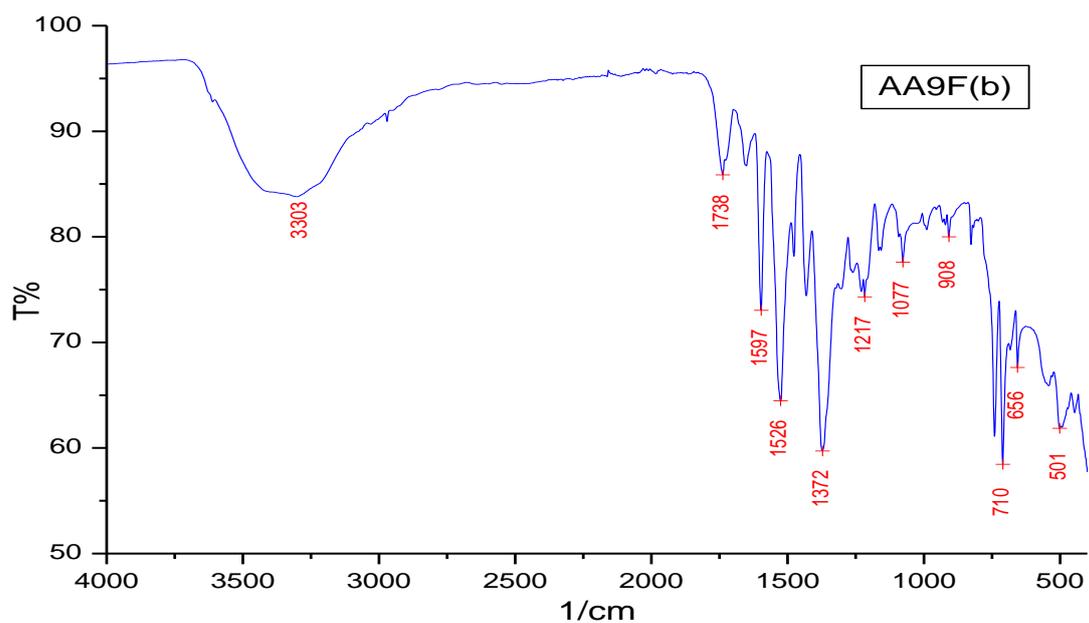


Figure III.20 : Spectre IR de complexe AA9F(b).

Tableau III.5 : principale bande d'adsorption de complexe AA9F(b).

Nombre d'onde	Intensité d'adsorption	Attribution
3303	Moyenne, large	ν (O-H)
1559	Moyenne, fine	ν_{as} (O-C-O)
1526	Forte, fine	ν_{as} (O-C-O)
1372	Forte, fine	ν_s (O-C-O)
710	Forte, fine	γ (=C-H) aromatique
501	Forte, fine	ν_s (Cu-O)

Chapitre III : Résultats et discussion

Le diffractogramme de ce complexe est présenté ci-dessous (figure III.21)

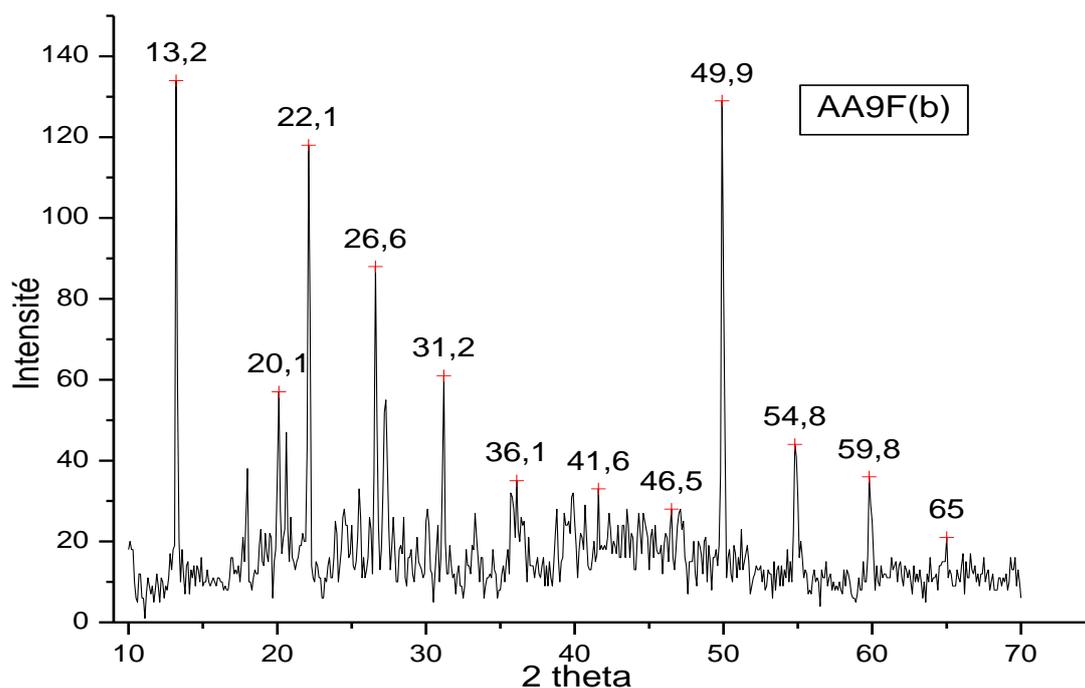


Figure III.21 : Diffractogramme de AA9F(b).

III.4.6 Composé de baryum à base de l'acide isophtalique et l'acide succinique

Le spectre IR du composé AA10F (figure III.22), montre des bandes caractéristiques des groupements fonctionnels présents dans la molécule. Les bandes d'absorption associées aux vibrations d'élongation asymétriques $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ de 1532 cm^{-1} et symétriques $\nu_s(\text{COO}^-)$ de $1419\text{-}14\text{-}1382\text{-}1330\text{ cm}^{-1}$ des fonctions carboxylates du ligand sont observées.

Chapitre III : Résultats et discussion

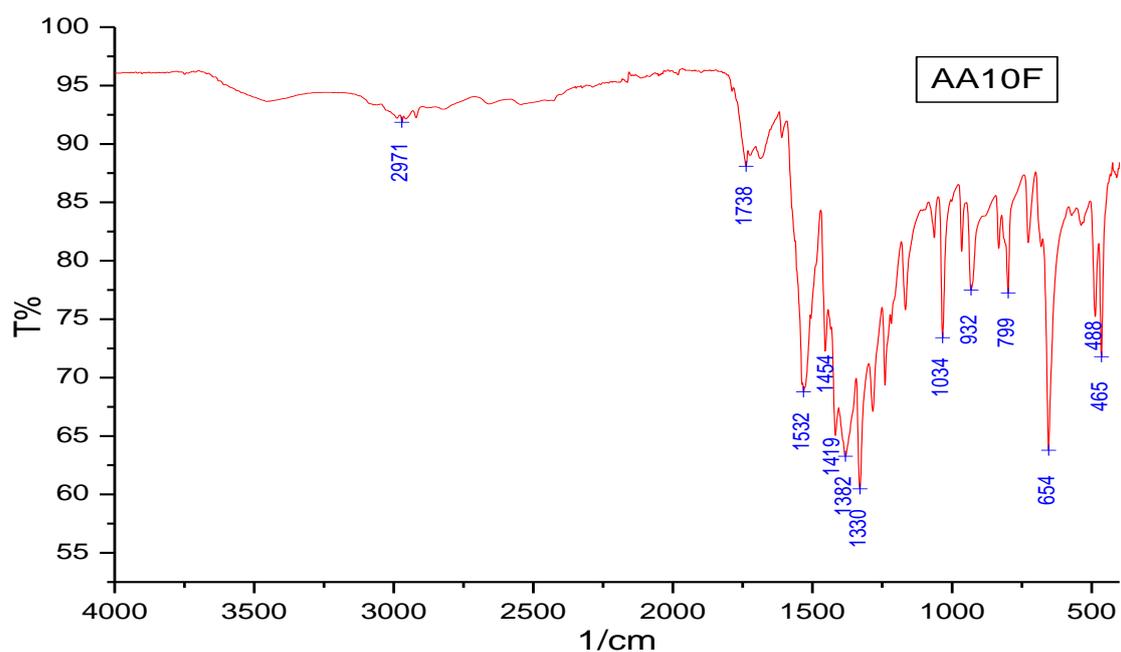


Figure III.22 : Spectre IR de complexe AA10F.

Tableau III.6 : principale bande d'adsorption de complexe AA10F

Nombre d'onde	Intensité	Attribution
d'adsorption		
1532	Forte, fine	$\nu_{as}(\text{O-C-O})$
1454	Moyenne, fine	$\nu_s(\text{O-C-O})$
1419	Forte, fine	$\nu_s(\text{O-C-O})$
1382	Forte, fine	$\nu_s(\text{O-C-O})$
1330	Très forte, fine	$\nu_s(\text{O-C-O})$
488	Moyenne, fine	$\nu(\text{Cu-O})$
465	Moyenne, fine	$\nu(\text{Cu-O})$

La comparaison de notre diffractogramme avec celui d'un succinate de baryum ($\text{BaC}_4\text{H}_4\text{O}_4$) [23], montre que tous les pics de diffraction du succinate de Baryum existe sur le diffractogramme de notre composé. Cependant, on voit en plus deux pics qui doivent être dû à une impureté. Le diffractogramme de ce complexe est présenté ci-dessous (figure III.23) :

Chapitre III : Résultats et discussion

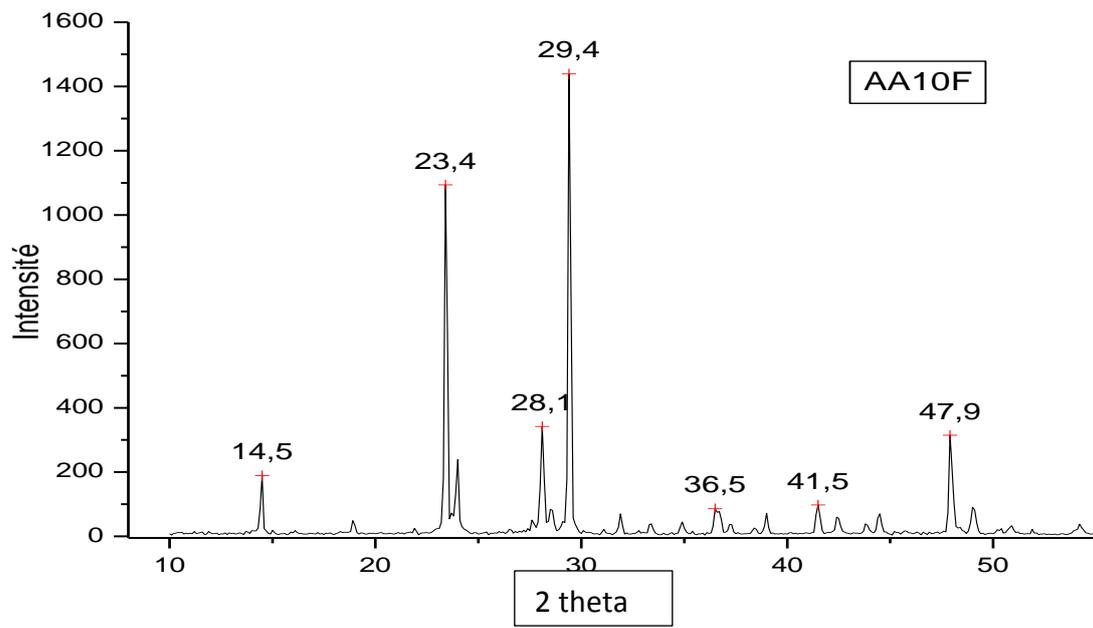


Figure III.23 : Diffractogramme de AA10F

Chapitre III : Résultats et discussion

II.2.1 Modes de coordinations des composés synthétisé

La fonction acide, une fois déprotonée, peut facilement se lier à un cation métallique en fonction des différents modes de coordination de ce dernier : monodentate, bidentate ou pontant (schéma I.1).

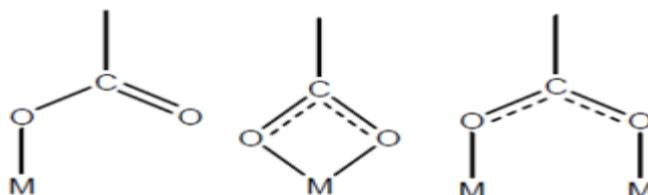


Figure III.24 : Importants modes de coordination de l'ion carboxylate (COO⁻)

En utilisant les spectre IR nous avons calculé l'écart $\Delta\nu$ entre les fréquences asymétrique et symétrique du groupement (COO⁻), [$\Delta\nu = \nu_{as}(\text{COO}^-) - \nu_s(\text{COO}^-)$], pour nous aider à déterminer le mode de coordination [24].

- Les complexes monodentates présentent des valeurs $\Delta\nu \geq 217$.
- Les complexes chélatant (bidentate) présentent des valeurs de $\Delta\nu \leq 115$.
- Les valeurs de $\Delta\nu$ des complexes pontant sont : $130 \leq \Delta\nu \leq 164$.

Tableau III.7 : les différents modes de coordinations des composés synthétisé.

Composés	$\nu_{as}(\text{COO}^-)$	$\nu_s(\text{COO}^-)$	$\Delta\nu$	Mode de coordination
AA1	1558,2	1409,5	148,7 - 176,7 - 187	-Pontant
	1526,2	1381,5 1371,2	116,7 - 144,7 - 155	-Bidentate
AA2F2	1546	1396,5	145,5	-Pontant
AA4	1532,7	1415,5	117,2 - 128,3 - 149,5	-Bidentate
	1484,2	1404,4 1383,2	68,7 - 97,8 - 101	-Pontant
AA6F2	1680	1419	261	-Monodentate
		1322,5	357,5	
AA9F(b)	1559	1372	187	-Pontant
	1526		154	
AA10F	1532	1454	78	-Bidentate
		1419	113	-Pontant
		1382	150	-monodentate
		1330	202	

Conclusion

Dans ce travail, nous avons pu élaborer de nouveaux polymères de coordination à base de deux ligands rigide et flexible en utilisant la voie hydrothermale. Nous avons réussi à synthétiser six complexes.

Les spectres IR et les diffractogramme des complexes de baryum à base de l'acide phtalique et des acides flexibles, nous ont permis de déduire que seulement trois structures sont différentes : (AA1, AA2F2 et AA4) ont été obtenues.

L'interprétation des résultats obtenus nous a conduit à déduire que le composé AA1 est un phtalate de baryum.

Après l'étude comparative des résultats obtenu et les résultats de la recherche sur la base des données (CCDC), nous avons conclu que le composé AA2F2 à base de l'acide phtalique et l'acide succinique est original.

Selon l'étude de tous les résultats obtenus pour le composé AA4 synthétisé à partir phtalique et de l'acide adipique nous avons conclu que les deux acides sont liés à l'ion métallique.

Ainsi les spectres IR nous ont permis de conclure les modes de coordination et l'analyse thermogravimétrique permis de déduire la stabilité thermique de nos composés :

- Le phtalate de baryum (AA1) a deux types de coordination qui sont le bidentate et pontant et une stabilité thermique jusqu'au 445°C.
- Le composé AA2F2 a un seul mode de coordination pontant.
- Le composé AA4 a deux types de coordination, le bidentate et pontant et il a une stabilité thermique jusqu'à 476 °C

En ce qui concerne les composés de cuivre à base de l'acide phtalique et les acides flexibles (AA6F1, AA6F2 et AA8F1), nous avons conclu que les acides flexibles n'étaient pas liés à l'ion métallique et que le composé qu'était formé est le phtalate de cuivre avec un mode de coordination qu'est le monodentate.

On peut conclure aussi que les composés de cuivre à base de l'acide isophtalique et les acides flexibles ont présenté deux composés avec une structure différente qui sont le AA9F(b) et AA10F

- Concernant le composé AA9F(b) a un mode de coordination pontant.
- Le composé AA10F correspond à un succinate de baryum qui a les trois types de coordination possible.

Conclusion

L'introduction d'un ligand rigide et d'un autre flexible en plus d'un ion métallique crée une compétition entre les atomes d'oxygène de ces deux ligands sur cet ion métallique ce qui rend difficile la coordination des deux ce qui fait que dans certains cas l'un des ligands soit flexible ou rigides ne sont pas liés à l'ion métallique.

D'autres analyses comme la DRX sur monocristal, nous permettront de déterminer la formulation exacte et la structure cristalline de nos composés.

La variation des paramètres de synthèse (le solvant, la masse des réactifs, pH, température et la durée de synthèse) ou l'utilisation d'autres métaux qui ont un nombre de coordinations plus élevé comme les lanthanides va nous donner plus de chance pour lier tous les ligands introduits lors de la synthèse.

Références

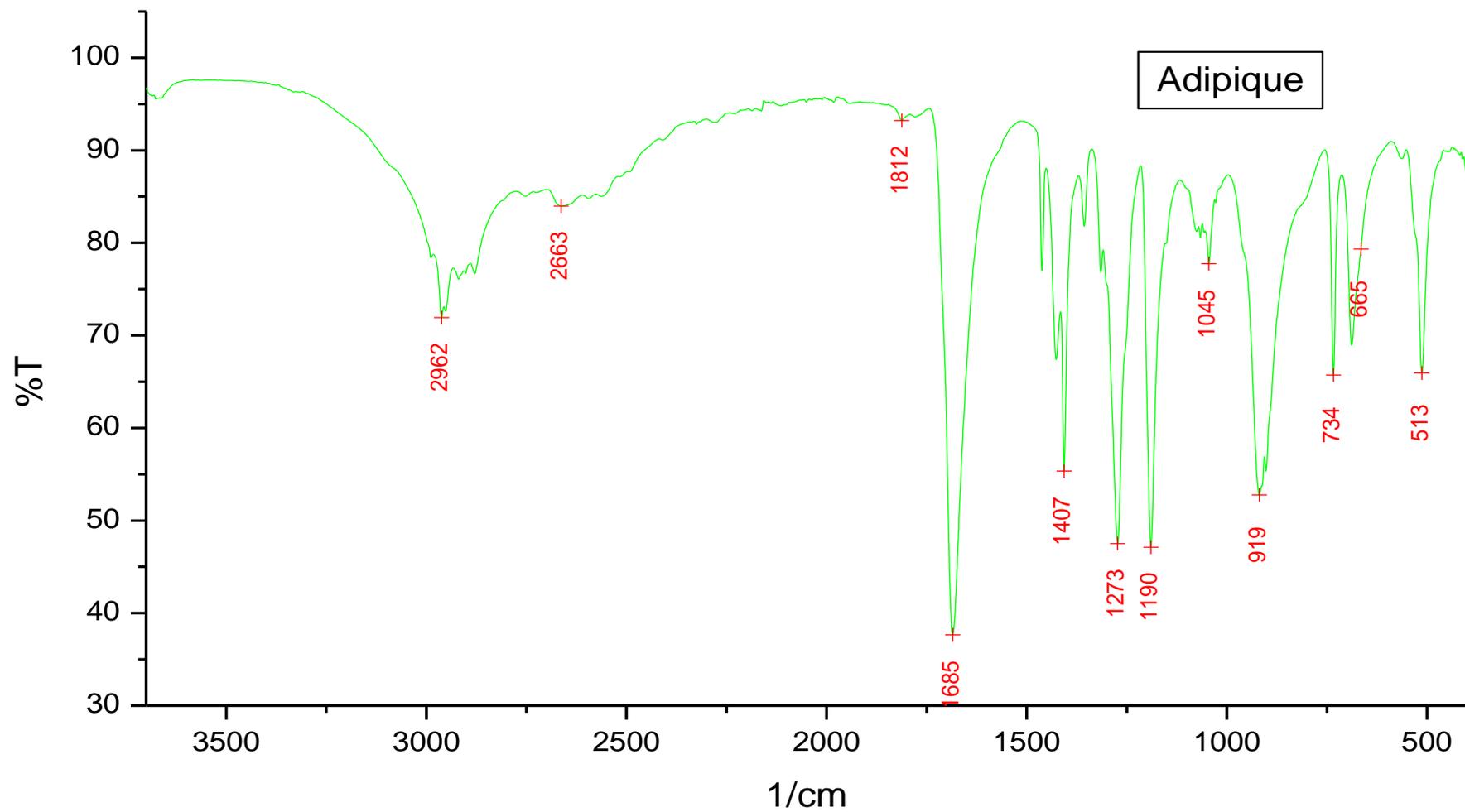
1. KITAGAWA, SUSUMU, KITAURA, RYO, et NORO, SHIN-ICHIRO. Functional porous coordination polymers. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, vol. 43, no 18, p. 2334-2375.
2. D FOUCHER, Impact de l'eau sur la flexibilité des MOFs, 2016. Thèse de doctorat
3. L. Wang, M. Yang, Z. Shi, Y. Chen, S. Feng, *J. Solid State. Chem.*, 2005, 178, 3359-3365
4. DENEUX, M., MEILLEUR, R., et BENOIT, R. L. Chélates du fer (III) avec des anions dicarboxylates. *Canadian Journal of Chemistry*, 1968, vol. 46, no 8, p. 1383-1388.
5. EDDAOUDI, M., Li, H., REINEKE, T., FEHR, M., KELLEY, D., GROU, T. L., & YAGHI, O. M. Design and synthesis of metal-carboxylate frameworks with permanent microporosity. *Topics in Catalysis*, (1999). 9(1-2), 105-111.
6. W. LI, M. LI, M. SHAO, SR. ZHU, *Inorg. Chem. Comm.*, 2007, 10, 753-756
7. CZAJA, A. U., TRUKHAN, N., & MÜLLER, U. Industrial applications of metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, (2009).
8. https://fr.wikipedia.org/wiki/Formule_de_Clapeyron
9. S.-H. FENG and G.-H. LI, *Hydrothermal and Solvothermal Syntheses*, Jilin University, Changchun, China. vol 4, 73-104.
10. S.FENG, R.XU, *Acc.Chem.Res.*, 34, 239, (2001).
11. RABENAU. The Role of Hydrothermal Synthesis in Preparative Chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* (1985). 24, 1026-1040.
12. SEETHARAJ, R., VANDANA, P. V., ARYA, P., & MATHEW, S. Dependence of solvents, pH, molar ratio and temperature in tuning metal organic framework architecture. *Arabian journal of chemistry*.2019, 12(3), 295-315.
13. ASIM, Nilofar, AHMADI, Shideh, ALGHOUL, M. A., et al. Research and development aspects on chemical preparation techniques of photoanodes for dye sensitized solar cells. *International Journal of Photoenergy*, 2014, vol. 2014.
14. G. DEMAZEAU. Solvothermal reactions: an original route for the synthesis of novel materials. *J. Mat. Sci.* 2008. 43, 2104-2114.
15. RUREN Xu, WENGIN Pang, JIHONG Yu, Qisheng Huo, Jiasheng chen, *Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure*, John Wiley & Sons, 29 mai 2009 -p120.

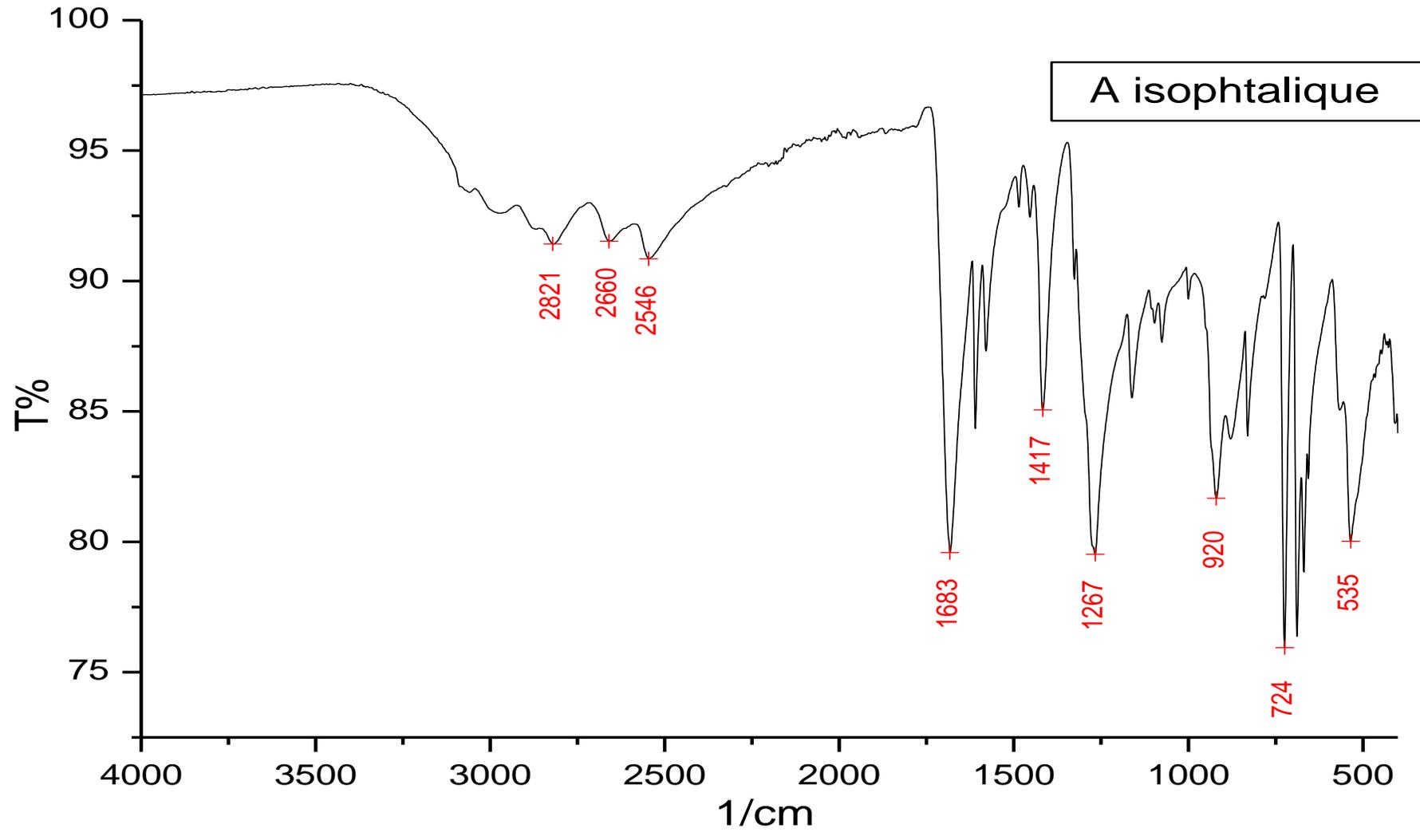
Références

16. http://www-ext.impmc.upmc.fr/~menguy/PDFs/5P440/5P440_Chap3_B_2015_01.pdf
17. MAGUER, Aude. *Manipulation et fonctionnalisation de nanotube: Application aux nanotubes de nitrure de bore*. 2007. Thèse de doctorat.
18. N. BENBELKACEM, Synthèse et caractérisation de complexes mixtes de cobalt (III) avec l'éthylènediamine, une série d'acides aminés et des bases azotées, mémoire de magister. Université de TIZI-OUZOU, 2012.
19. D. MAHNAZ, S. MASOUD, et F. DAVAR. A new inorganic framework in the synthesis of barium carbonate nanoparticles via convenient solid-state decomposition route. *Advanced Powder Technology*, 2013, vol. 24, no 1, p. 14-20.
20. GRZESIAK, Marta, NITEK, Wojciech, RAFALSKA-ŁASOCHA, Alicja, et al. Investigations of new barium dicarboxylates. *Zeitschrift für Kristallographie Crystalline Materials*, 2012, vol. 227, no 9, p. 629-634.
21. PROUT, C. K., CARRUTHERS, J. R., et ROSSOTTI, F. J. C. Structure and stability of carboxylate complexes. Part IX. Crystal and molecular structure of copper (II) phthalate monohydrate. *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*, 1971, p. 3350-3354.
22. B. SARMA, S. BHARALI et D.D. KUMAR. Synthesis, crystal structure and Thermogravimetry of ortho-phthalic acid bridged coordination polymer of Copper (II). *Journal of Chemical Sciences*, 2016, vol. 128, no 6, p. 899-904. G.B.
23. M. P. BINITHA et P. P. PRADYUMNAN. Growth, characterization and dielectric property studies of gel grown barium succinate single crystals. *Bulletin of Materials Science*, 2014, vol. 37, no 3, p. 491-495.
24. G.B. DEACON, R.J. PHILLIPS, Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination, *coordination chemistry reviews*, 1980, vol. 33, p. 227-25.

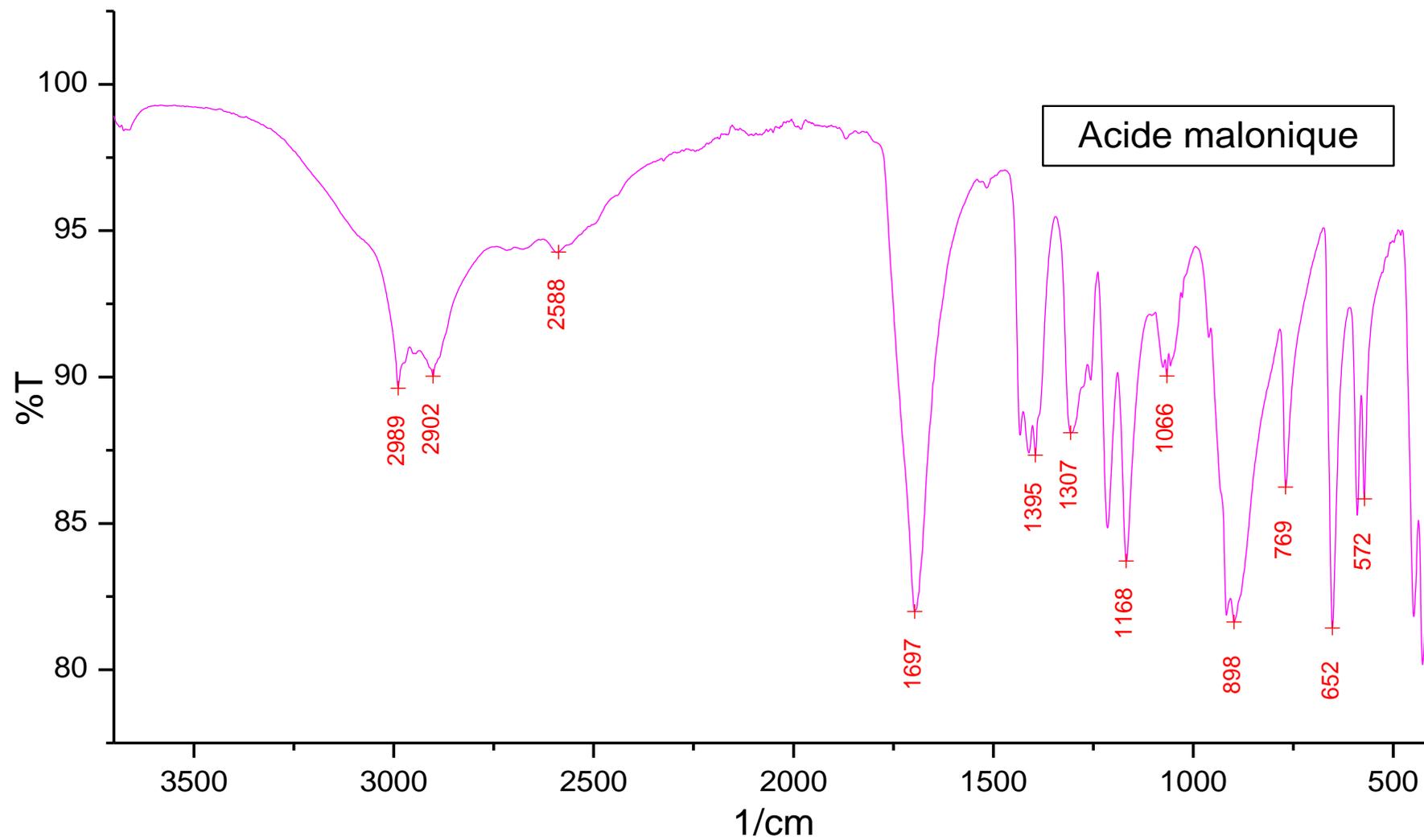
Annexes

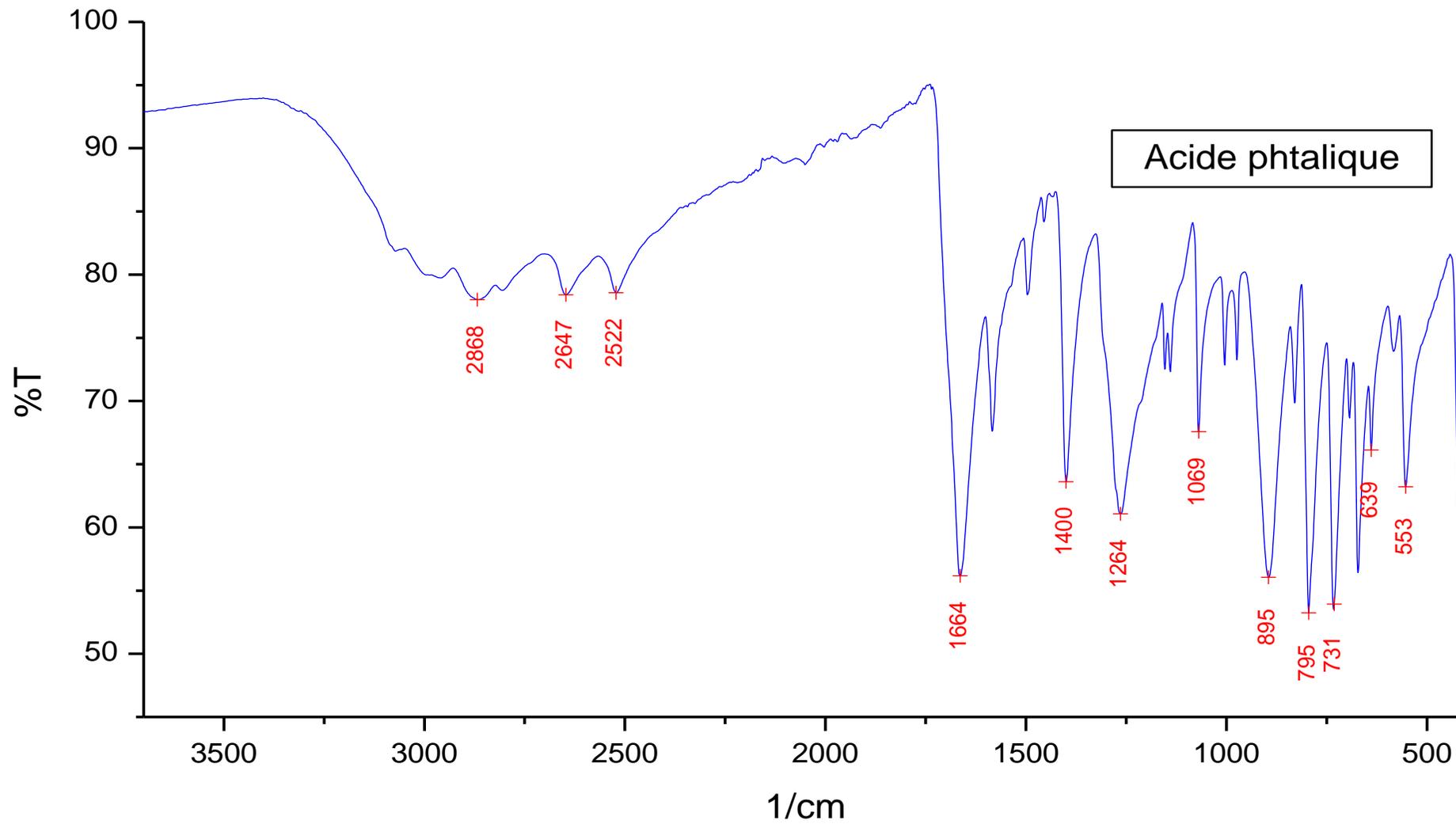
Annexe 1 : spectres IR des acides utilisés

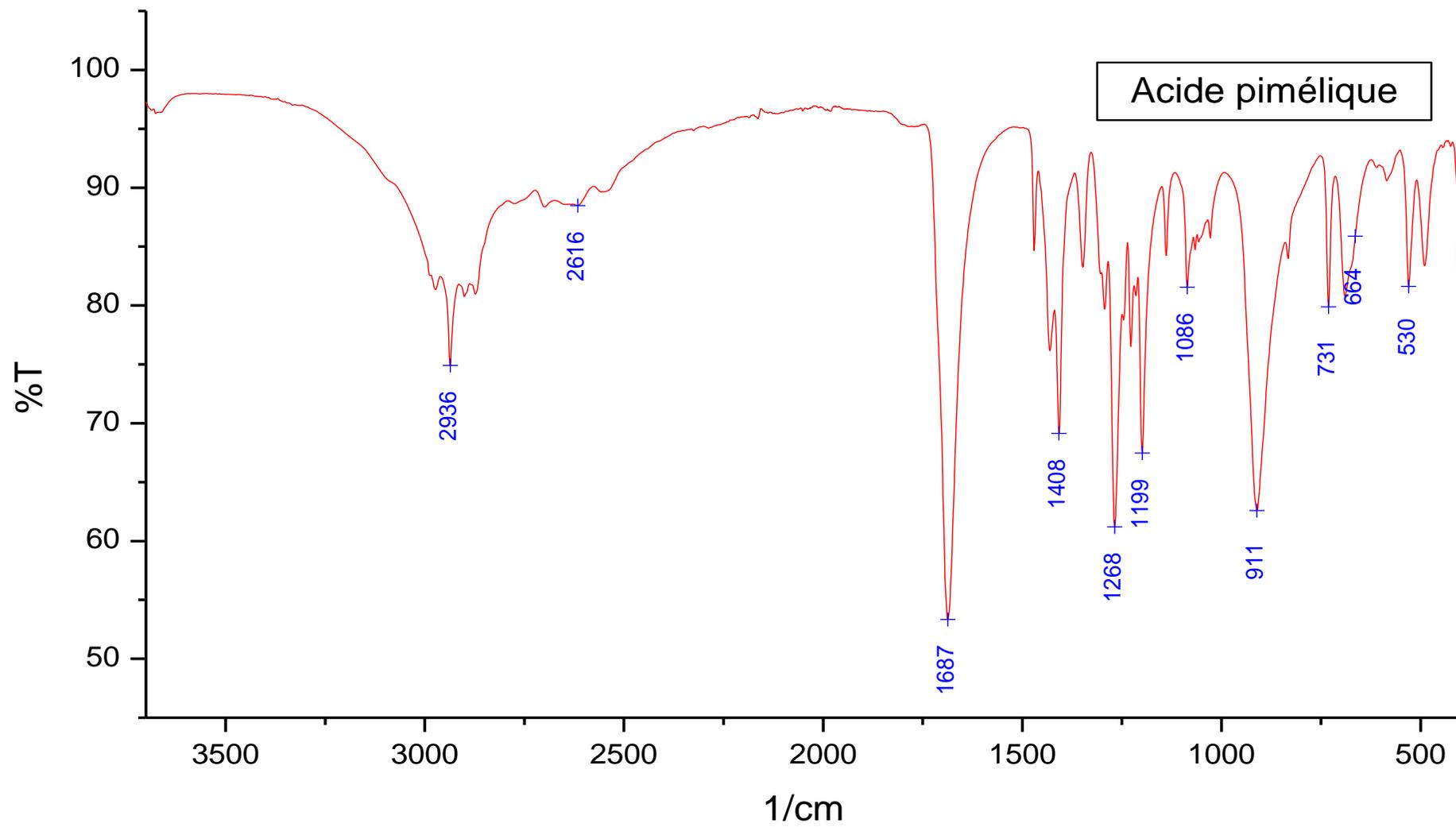


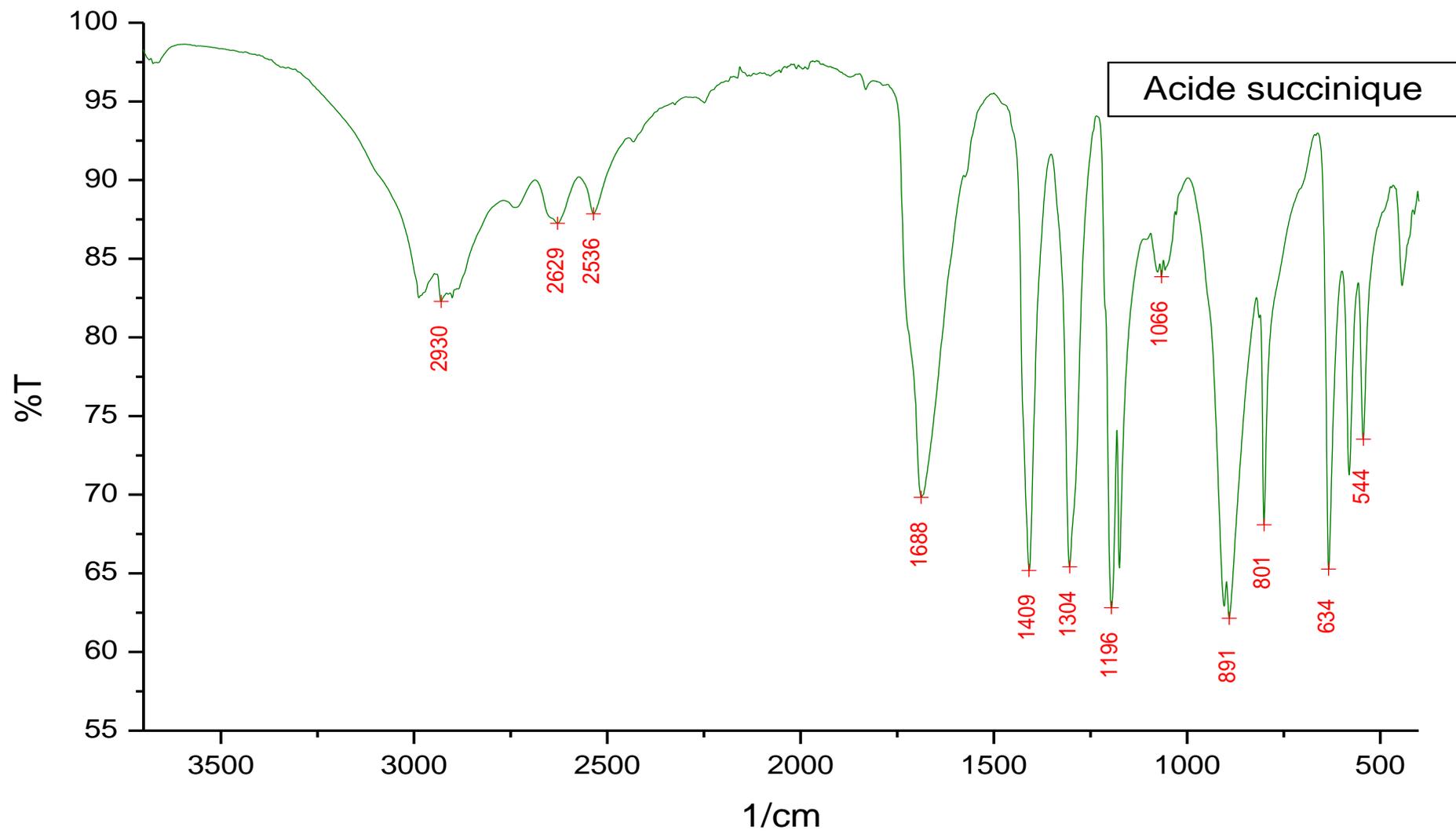


A isophthalique









Annexe n°2 : liste des manipulations retenues

Manip	Précurseur métallique	Ligand	T° et durée	Mélange dans l'autoclave	Filtrat 01	Filtrat 02	IR	DRX	ATG	Observation		
AA1 08-04-2019	Ba(NO ₃) ₂	A phta A malo	190 200°C 5 jours	Précipité blanc			Oui	Oui	Oui	Diff		
				Filtrat transparente	Poudre beige		Oui	Oui		Diff		
AA2 08-04-2019		A phta A succ		Précipité jaune			Oui	Oui		Diff		
				Filtrat jaune	-Grain orange		Oui	Oui		Diff		
								-Cristaux sous forme des aiguille blanc			Oui	Diff
AA3 14-04-2019		A phta A pimé		175°C 3 jours	Précipité blanc			Oui	Oui		Diff	
					Filtrat transparente	-Poudre beige -Placs blanches		Oui	Oui		Diff	
								Oui	Oui		A pimé	
AA4 14-04-2019	A phta A adip	175°C 3 jours	Précipité blanc			Oui	Oui	Oui	Diff			
			Solution blanc	-Grains orange -Placs blanche		Oui	Oui		Diff			
						Oui			A adip			
						Oui	Oui		Diff			
	Oui	Oui				A adip						
						-Grains orange -Aiguille blanc						

AA5 18-04-2019	Cu(NO ₃) ₂	A phta A malo	190°C 3 jours	Précipité rouge sombre			Oui			Spectre bizarre
				Filtrat jaune clair	-Poudre beige foncé					Petite quantité
AA6 18-04-2019		A phta A succ	190°C 3 jours	Précipité rouge sombre			Oui	Oui		Spectre bizarre
				Filtrat jaune clair	-Grains beige foncé	-Grains de couleur beige clair	Oui	Oui		Diff
Oui		Oui					Diff			
AA7 25-04-2019		A phta A adip	180°C 3 jours	Précipité rouge sombre	-Cristaux sous forme des aiguille blanc		Oui			Spectre bizarre
				Filtrat vert clair						Le précipité est dissocié dans les eaux de lavage
AA8 25-04-2019		A phta A pimé	180°C 3 jours	Précipité rouge sombre			Oui			Spectre bizarre
	Filtrat vert clair			-Précipité jaune		Oui			Diff	
AA9	Ba(NO ₃) ₂	A isoph A malo	185°C 5 jours	Aucun précipité						

28-05-2019			Filtrat transparente	-Cristaux sous forme des grains (blanc) -cristaux jaune		Oui			Diff
						Oui			A isoph
AA10 28-05-2019	A isoph A suuc		Précipité Jaune (forme des aiguille)			Oui			A isoph
			Filtrat jaune	-placs blanche		Oui			Diff
AA11 02-06-2019	A isoph A pimé	180°C 6 jours	Précipité blanc (sous forme des aiguille)			Oui			A isoph
			Filtrat jaune	-Placs jaune cohérente et épais		Oui			A isoph
AA12 02-06-2019	A isoph A adip		Précipité blanc (sous forme des aiguille)			Oui			A isoph
			Filtrat jaune	-Placs jaune cohérente et épais		Oui			A isoph

Liste des abréviations

Manip. : manipulation

A phtal : acide phtalique

A isoph : acide isophtalique

A malo : acide malonique

A succ : acide succinique

A pimé : acide pimélique

A adip : acide adipique

Oui : l'analyse est faite

Diff : différent

Résumé :

Notre objectif dans ce travail est de synthétiser par la méthode hydrothermale de nouveaux polymères de coordinations de baryum et de cuivre à base de ligands mixtes (flexible et rigide). Nous avons réussi à synthétiser six complexes : 1- phtalate de baryum $[\text{Ba}_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$, 2- $[\text{Ba}_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4)]$, 3- phtalate de cuivre, 4- succinate de baryum, 5- composé de baryum à base de l'acide isophtalique et l'acide malonique, 6- baryum à base de l'acide phtalique et de l'acide succinique. Ces composé on été caractirisé on utilisant trois technique : IR , DRX, ATG.

Mots-clés : polymeres de coordination , acides dicarboxylates , complexe de baryum, cuivre.

Absetract:

Our objective in this work is to synthesize by the hydrothermal method new polymers of coordination of barium and copper based on mixed ligands (flexible and rigid). We succeeded in synthesizing six complexes: 1-phthalate of barium $[\text{Ba}_2 (\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4) 2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$, 2- $[\text{Ba}_2 (\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4) (\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4)]$, 3-phthalate of copper, 4- succinate of barium, 5- compound of barium based on isophthalic acid and malonic acid, 6-barium based on phthalic acid and succinic acid. These compounds have been characterized using three techniques: IR, DRX, ATG.

Keywords: coordination polymers, dicarboxylate acids, barium complex, copper.