



HAL
open science

Nouveaux metallophosphonates lamellaires à propriétés magnétiques

Felicien Beaubras

► **To cite this version:**

Felicien Beaubras. Nouveaux metallophosphonates lamellaires à propriétés magnétiques. Cristallographie. Normandie Université, 2020. Français. NNT : 2020NORMC217 . tel-03103356

HAL Id: tel-03103356

<https://theses.hal.science/tel-03103356v1>

Submitted on 8 Jan 2021

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

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



Normandie Université

THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité CHIMIE

Préparée au sein de l'Université de Caen Normandie

Nouveaux metallophosphonates lamellaires à propriétés magnétiques

**Présentée et soutenue par
Felicien BEAUBRAS**

**Thèse soutenue publiquement le 20/11/2020
devant le jury composé de**

M. THIERRY LOISEAU	Directeur de recherche, Université de Lille	Rapporteur du jury
Mme VANESSA PREVOT	Directeur de recherche, Université Clermont Ferrand 2 Blaise Pas	Rapporteur du jury
M. MATHIEU BERCHEL	Maître de conférences HDR, Université de Bretagne Occidentale	Membre du jury
M. OLIVIER PEREZ	Directeur de recherche au CNRS, Université Caen Normandie	Président du jury
M. ARNAUD TRAVERT	Professeur des universités, Université Caen Normandie	Membre du jury
M. JEAN-MICHEL RUEFF	Maître de conférences HDR, ENSICAEN	Directeur de thèse

Thèse dirigée par JEAN-MICHEL RUEFF, Laboratoire de cristallographie et sciences des matériaux (Caen)



Remerciements

Étrange sensation que d'écrire ces quelques mots. Étrange car ce mêle ici plusieurs sentiments contradictoires. La peur en premier, la peur de clore ce chapitre de ma vie et d'en écrire un nouveau. La tristesse, la tristesse de devoir quitter des gens que j'apprécie et que j'ai appris à connaître avec leurs qualités et leurs défauts et enfin la joie, la joie de connaître ces mêmes personnes, et c'est pour cela que je tenais particulièrement à leur adresser quelques mots.

Dans premier je temps à remercier Wilfrid Prellier de m'avoir accueilli au sein du laboratoire CRISMAT ainsi que Jean-Michel Rueff pour m'avoir fait confiance il y a trois ans en me prenant pour thésard et me permettant de mener ces recherches avec autonomie et confiance. Merci également de m'avoir permis d'enseigner durant ces trois ans à l'ENSICAEN.

Je tiens également à exprimer mes sincères remerciements à Monsieur Olivier Perez pour avoir accepté d'être le président de ma soutenance de thèse. Je veux également remercier Madame Vanessa Prevot et Monsieur Thierry Loiseau pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce manuscrit ainsi qu'à Monsieur Mathieu Berchel, Monsieur Arnaud Travert d'avoir accepté examinateur de ce travail.

Lors de ces trois années passées au CRISMAT j'ai pu rencontrer et travailler avec un certain nombre de personnes qui ont participé à ma formation. Je tiens particulièrement à remercier Olivier Perez pour m'avoir permis de commencer à me former dans ce vaste domaine des résolutions de structure par diffraction des rayons X sur monocristal, tu m'as ouvert la route et si la vie me mène sur ce chemin je serais ravi de le prendre. Merci également à Alain Pautrat et Fabien Veillon qui ont toujours su répondre à mes questions et demande concernant mes problèmes de magnétisme ou avec les SQUID. Merci également à Vincent Caignaert pour sa sympathie, sa pédagogie lors de ces réponses à mes interrogations. Je veux également remercier Laurence Hervé et Sylvie Collin pour leurs aides et toutes leurs anecdotes.

Mais ces trois ans n'ont pas été basés que sur le travail mais également sur la bonne humeur majoritairement et pour cela je tiens à remercier Véronique Baclet pour sa bonne humeur et humour génial ainsi que pour toutes ses histoires avec pétrus.

Ces trois ans c'est également des amitiés qui se sont continuées ou qui se sont créées et dans ce sens je tiens particulièrement à remercier tous les doctorants, post-doc, agents techniques. Un mot particulier pour Antoine et toutes nos pauses café du matin et de l'après-midi. Clarisse même si l'on a travaillé ensemble qu'un an et demi tu m'as beaucoup fait rire et aidé avec ta bonne humeur et ton sourire constant. Également merci à tous les autres j'ai, je pense, une anecdote pour chacun de vous que je pourrais raconter mais il faudrait trop de temps et d'espace pour tous vous remercier correctement donc simplement je voudrais remercier : Guillaume, Barbara, Justine, Christophe, Marie, Radia, Nahed, Aiman, Raphael, Audric, Chris, Hugo, Rodolphe, Geoffrey, Marie (encore une) et Sandrine merci pour ces trois ans.

Parce qu'il m'a obligé et que je l'aime bien merci à Luc Di Gioia, j'ai bien rigolé avec toi l'ami.

Je ne pourrais pas écrire ces pages sans évidemment remercier Elen Duverger-Nedellec qui fut un vrai coup de foudre amical et avec qui les fous rires ont été particulièrement nombreux, notamment une sombre histoire de pédza j'en rigole encore. Pour se rappeler de ces moments on doit toujours se faire « un brunch sans quinoaahaaa, quinoaahaaa »

Pour terminer enfin je veux bien évidemment remercier mes deux familles, ma famille naturelle ou je tiens à remercier mes parents et ma sœur qui m'ont toujours encouragé et supporté malgré des moments compliqués et quelques sautes d'humeur pendant la période de rédaction. Et merci à mes plus proches amis qui sont devenus cette deuxième famille et qui prennent une place énorme dans ma vie (Clémence et Yvann, Lisa et Sébastien, Jérôme, GuiGui, Titi et Lulu, Mathilde) merci à tous d'être là.

Encore merci à tous pour ces années en espérant que l'on puisse rapidement se retrouver dans un bar pour fêter ça dignement.

Table des matières

Liste des figures et tableaux	i
Liste des figures	iii
Liste des tableaux	xii
Introduction générale	1
Chapitre I : Introduction et état de l'art	5
Matériaux hybrides : généralités	7
Les métallophosphonates	11
Présentation des ligands organiques utilisés	15
Acide benzylphosphonique	15
Acide 2-nitrophenylphosphonique	16
Acide 6-hydroxy-2-naphtylphosphonique	17
Acide 2, 1, 3-Benzothiadiazole-4, 7-diphosphonique	18
Présentation des métallophosphonates magnétiques	19
Métallophosphonates magnétiques à base de cobalt.	20
Matériaux hybrides magnétiques à base de manganèse.	22
Matériaux hybride magnétique à base de cuivre	24
Solutions solides de métallophosphonates magnétiques	26
Chapitre II : Techniques expérimentales	31
Méthodes de synthèses	31
Synthèse hydrothermale : chauffage dit « conventionnel »	31
Chauffage micro-onde	32
Synthèse en ballon	33
Caractérisations structurales et microstructurales	34
Diffraction des rayons-X sur poudres	34
Les diffractomètres poudres et leurs configurations	34
Préparations des échantillons	36
Diffraction des rayons-X sur monocristaux	37
Appareillage et configuration	37
Préparation des échantillons	38
Enregistrement et traitement des données expérimentales	39

Résolution structurale et « pattern matching »	39
Résolution structurale	39
Pattern matching	40
Microscope électronique à balayage	41
Caractérisation des propriétés physiques	41
Propriétés magnétiques	41
Analyses thermogravimétriques	42
Analyses élémentaires	43
Mesures optiques	43
Mesure d'absorbance	43
Photoluminescence	43
Spectroscopie d'absorption atomique	44
Chapitre III : Métallophosphonates à base d'Acide benzylphosphonique	51
Introduction	49
Synthèses et étude structurales	50
Recristallisation du ligand en vue de son étude structurale	50
Synthèses hydrothermales des composés $Mn_{1-x}Co_x(H_2O)(PO_3-CH_2-C_6H_5)$	51
Analyses thermogravimétriques	53
Description structurale du ligand et des composés $Mn_{1-x}Co_x(H_2O)(PO_3-CH_2-C_6H_5)$ avec $x=0$ et $x=1$	55
Structure du ligand	56
Structure des composés $Mn_{1-x}Co_x(H_2O)(PO_3-CH_2-C_6H_5)$ pour $x=0$ et $x=1$	59
Propriétés magnétiques des matériaux $Mn(H_2O)(PO_3-CH_2-C_6H_5)$ et $Co(H_2O)(PO_3-CH_2-C_6H_5)$	67
Propriétés magnétiques du matériau $Mn(H_2O)(PO_3-CH_2-C_6H_5)$	67
Propriétés magnétiques du matériau $Co(H_2O)(PO_3-CH_2-C_6H_5)$	69
Études des solutions solides $Mn_{1-x}Co_x(H_2O)(PO_3-CH_2-C_6H_5)$ (avec $x= 0.25, 0.5, 0.75$)	70
Etude structurale et caractérisation chimique des composés de formules $Mn_{1-x}Co_x(H_2O)(PO_3-CH_2-C_6H_5)$ (avec $x= 0.25, 0.5, 0.75$)	71

Propriété magnétique des composés $Mn_{0.5}Co_{0.5}(PO_3-CH_2-C_6H_5)(H_2O)$, $Mn_{0.75}Co_{0.25}(PO_3-CH_2-C_6H_5)(H_2O)$ et $Mn_{0.25}Co_{0.75}(PO_3-CH_2-C_6H_5)(H_2O)$.	74
Propriétés magnétiques du composé $Mn_{0.5}Co_{0.5}(PO_3-CH_2-C_6H_5)(H_2O)$	74
Propriétés magnétiques du composé $Mn_{0.75}Co_{0.25}(PO_3-CH_2-C_6H_5)(H_2O)$	82
Propriétés magnétiques du composé $Co_{0.75}Mn_{0.25}(H_2O)(PO_3-CH_2-C_6H_5)$	87
Conclusion	89
Chapitre IV : Métallophosphonates à base d'acide 2-nitrophenylphosphonique	101
Introduction	93
Synthèses hydrothermales	94
Analyses thermogravimétriques	95
Caractérisations structurales des matériaux	98
Structure du matériau tout cobalt de formule $Co_3(PO_3C_6NO_2H_4)_2(OH)_2$ (1)	98
Structure des matériaux substitués à base de cobalt et de zinc $Co_{2.33}Zn_{0.67}(PO_3C_6NO_2H_4)_2(OH)_2$ (2) et $CoZn_2(PO_3C_6NO_2H_4)_2(OH)_2$ (3)	102
Structure du matériau à base de zinc $Zn_2(O_3P-C_6H_4-NO_2)(H_2O)$ (4)	107
Caractérisations magnétiques des matériaux $Co_3(PO_3C_6NO_2H_4)_2(OH)_2$ (1) $Co_{2.33}Zn_{0.67}(PO_3C_6NO_2H_4)_2(OH)_2$ (2) et $CoZn_2(PO_3C_6NO_2H_4)_2(OH)_2$ (3)	111
Propriétés magnétiques du composé $Co_3(PO_3C_6NO_2H_4)_2(OH)_2$ (1)	112
Propriétés magnétiques des composés $Co_{2.33}Zn_{0.67}(PO_3C_6NO_2H_4)_2(OH)_2$ (2) et $CoZn_2(PO_3C_6NO_2H_4)_2(OH)_2$ (3)	115
Calcul théorique des moments magnétiques	122
Conclusion	124
Chapitre V : Métallophosphonates à base d'acide 6-hydroxy-2-naphtylphosphonique	141
Introduction	127
Synthèse et études structurales	128
Synthèse et croissance cristalline par voie hydrothermale et chauffage conventionnel.	128
Analyses thermiques	132
Etude et résolution structurale sur monocristaux	134

Etude structurale en fonction de la température du composé $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH})\cdot(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$	145
Etude des propriétés magnétiques et de luminescences des composés $\text{M}^{2+}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH})\cdot(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$	149
Propriétés magnétiques	149
Étude magnétique du composé $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH})\cdot(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ (1)	149
Étude magnétique du composé $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH})\cdot(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ (2)	152
Etude magnétique du composé $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH})\cdot(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ (3)	153
Propriétés de luminescences	154
Conclusion	158
Chapitre VI : Métallophosphonates à base d'acide 2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diphosphonique	181
Introduction	163
Synthèse du composé $\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{P}_2\text{O}_6\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_2\text{S})\cdot(\text{H}_2\text{O})_2$ et caractérisation structurale	163
Synthèse hydrothermale	164
Analyse thermogravimétrique	165
Description structurale	167
Analyse structurale combiné.	171
Etude du comportement magnétique	177
Conclusion	179
Conclusion et perspectives	205
Annexes	215

Liste des figures et tableaux

Liste des figures

Figure 1 : Représentation des différentes voies de synthèses répertoriées par le Professeur Clément Sanchez	8
Figure 2 : Bleu maya utilisé pour représenter un guerrier maya du site de Bonampak (Mexique)	9
Figure 3 : modes de coordination possibles des acides phosphoniques.	10
Figure 4 : a) projection suivant le plan ac et ab du composé $Zr(PO_4H)_2 \cdot (H_2O)$, b) projection suivant les mêmes plans du composé $Zr(PO_3C_6H_5)$. Ces figures montrent la similarité entre les couches inorganiques	11
Figure 5 : a) projection suivant les plans ab et bc des composés de formule $Cu(H_2O)PO_3-C_6H_4X$ avec $X = F, Cl, Br$ ayant une couche inorganique constituée de dimères de cuivre b) projection suivant les plans ac et ab du composé de formule $Cu(H_2O)PO_3-C_6H_4I$ ayant une couche inorganique constituée de pyramides à bases carrées de cuivre ³²	13
Figure 6 : Projection sur le plan ab des deux matériaux synthétisés en utilisant l'acide 3-phosphonobenzoïque et de l'acétate de cuivre. À gauche le composé de formule $Cu_6(H_2O)_7(3-PO_3C_6H_4CO_2)_4$, à droite le composé de formule $Cu(H_2O)(3-PO_3C_6H_4COOH)$	14
Figure 7 : a) Schéma des ligands organiques utilisés dans cette thèse présentant un ligand avec une ou deux fonctions acides phosphoniques. b) représentation des symétries interdites sur ces ligands.	15
Figure 8 : représentation de l'acide benzylphosphonique.	16
Figure 9 : Représentations de l'acide 2-nitrophenylphosphonique.	16
Figure 10 : Représentation de l'acide 6-hydroxy-2-naphtylphosphonique.	17
Figure 11 : Mécanismes réactionnels de la synthèse de l'acide 6-hydroxy-2-naphtylphosphonique.	18
Figure 12 : Représentation de l'acide 2, 1, 3-Benzothiadiazole-4, 7-diphosphonique.	19
Figure 13 : Représentation de la structure du composé $Co(CH_3PO_3)(H_2O)$ (a) et $Co(C_2H_5PO_3)(H_2O)$ (b) et de leurs courbes de susceptibilité magnétique $\chi(T)$ et $1/\chi(T)$. ⁵¹	21
Figure 14 : a) Représentation de la structure du composé $Co_3(O_3PC_2H_4CO_2)_2$ b) courbe de l'aimantation en fonction du champ appliqué. c) courbes de susceptibilité en fonction de la température et courbe de susceptibilité par température en fonction de la température du composé $Co_3(O_3PC_2H_4CO_2)_2$. ⁵²	22
Figure 15 : Représentation suivant les plans ab et ac de la structure du composé $Mn_2(H_2O)[HO_3PCH_2NH(CH_2CO_2)_2]$, et courbe de susceptibilités magnétique χ en fonction de la température pour ce composé ⁵³	23
Figure 16 : a) Représentation de la structure du composé $MnCH_3PO_3 \cdot H_2O$, b) susceptibilité en fonction de la température	24
Figure 17 : Représentation de la structure des composés de formule $Cu(PO_3-C_{13}H_9) \cdot H_2O$ et $Cu(H_2O)PO_3-C_6H_4-F$ et courbe de susceptibilité χ , χT et $1/\chi$ en fonction de la température. ⁶⁵	25
Figure 18 : Courbe de la susceptibilité magnétique en fonction de la température du composé de formule $Cu(H_2O)(PO_3C_6H_4COOH)$. ⁶⁸	26
Figure 19 : représentation de la structure du composé $Mn(PO_3C_6H_5)(H_2O)$ isotype de la solution solide de formule générale $Mn_xCo_{1-x}(PO_3C_6H_5)(H_2O)$ avec $0 < x < 1$. ⁷¹	27

Figure 20 : Réacteur de type DAB-2 de la marque Berghof®, utilisé pour les synthèses hydrothermales en chauffage conventionnel.	31
Figure 21 : Fiole de synthèse de 0.2ml à 20ml pour micro-ondes BiotAge Initiator+®	32
Figure 22 : Biotage initiator+	33
Figure 23 : montage de la technique de synthèse en ballon	34
Figure 24 : Représentation des deux configurations des diffractomètres poudres (a) configuration Bragg-Brentano, (b) configuration Debye-Scherrer.	35
Figure 25 : Diffractomètre poudre PANalytical X'Pert PRO	35
Figure 26 : Diffractomètre poudre Bruker D8 Advance.	36
Figure 27 : diffractomètre monocristal Rigaku XtaLaB Synergy	38
Figure 28 : Représentation schématisée du montage expérimental de mesures de photoluminescence. [thèse Clarisse Bloyet]	44
Figure 29: Courbes d'analyse thermogravimétriques des quatre composés de formule $M_{n1-x}Co_x(H_2O)(PO_3-CH_2-C_6H_5)$ enregistrées de la température ambiante jusqu'à 1000°C sous flux d'air à une vitesse de 3°C/min	54
Figure 30: diffractogramme du résidu du composé $Mn_{0.5}Co_{0.5}(H_2O)PO_3-CH_2-C_6H_5$ montrant la présence de trois pyrophosphates de formule $Co_2P_2O_7$; $Mn_2P_2O_7$ et $Co_{0.55}Mn_{0.45}P_2O_7$.	55
Figure 31 : Diagramme de diffraction des rayons-X sur poudre du ligand acide benzylphosphonique après recristallisation ayant servi à la résolution structurale de ce dernier	56
Figure 32 : Représentation de la structure du ligand suivant le plan ac.	58
Figure 33 : a) Représentation de la structure du ligand suivant le plan bc. b) Représentation des liaisons C-H---C assurant la structure du ligand.	59
Figure 34 : Représentation de la couche inorganique de type pseudo-pérovskite du composé $Mn(O_3P-CH_2-C_6H_5)(H_2O)$ suivant le plan bc. Pour plus de lisibilité, la partie organique a été supprimée de la représentation.	61
Figure 35 : Représentation de la structure globale du composé $Mn(O_3P-CH_2-C_6H_5)(H_2O)$ suivant le plan ac, permettant la visualisation de l'enchaînement des sous-réseaux organiques et inorganiques	61
Figure 36 : Représentation de la structure du composé $Mn(O_3P-CH_2-C_6H_5)(H_2O)$ dans le plan ac, permettant de voir en ligne pointillée bleue les liaisons C-H---C inter plan et en rose les liaisons C-H---C intra plan dans la direction [001].	62
Figure 37 : Structure du composé $Mn(O_3P-CH_2-C_6H_5)(H_2O)$ dans le plan ab, permettant de visualiser les liaisons C-H---C intra plan dans la direction [010] (lignes pointillées grises) au sein des cycles présentant une organisation face à face.	62
Figure 38 : Affinement par la méthode de Le Bail du matériau $Mn(PO_3-CH_2-C_6H_5)(H_2O)$. En noir le diffractogramme enregistré sur poudre, en pointillé rouge le diffractogramme simulé à l'aide du logiciel Jana2006, en vert les pics de Bragg et en bleu la différence entre le diffractogramme enregistré et simulé.	64

- Figure 39 : A gauche : structure moyenne du composé $\text{Co}(\text{PO}_3\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)(\text{H}_2\text{O})$ suivant le plan bc. À droite : représentation de la structure vue selon le plan ab. Dans les deux représentations, les deux positions équiprobables des cycles benzénique ont été représentées. 65
- Figure 40 : Données de diffraction du composé $\text{Co}(\text{PO}_3\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5)(\text{H}_2\text{O})$ dans les plans de diffraction $(h0l)^*$ et $(h1l)^*$ mettant en évidence la présence les trainées de diffusions diffuses.. 66
- Figure 41 : Affinement de Le Bail du matériau $\text{Co}(\text{PO}_3\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5)(\text{H}_2\text{O})$. En noir le diffractogramme enregistré sur poudre, en rouge le diffractogramme simulé à l'aide du logiciel Jana2006, en vert les pics de Bragg et en bleu la différence entre le diffractogramme enregistré et simulé. 66
- Figure 42 : Courbes de susceptibilité magnétique χ (carrés noirs) et du produit de la susceptibilité par la température $\chi T(T)$ (carrés blancs) en fonction de la température pour le composé $\text{Mn}(\text{PO}_3\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5)(\text{H}_2\text{O})$. Insert : courbe de $1/\chi_{\text{f}}=f(T)$. 68
- Figure 43 : Courbes d'aimantation en fonction du champs appliqué réalisé à 5K sur le composé $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5)$. 69
- Figure 44 : Courbes de susceptibilité magnétique du composé $\text{Co}(\text{PO}_3\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5)(\text{H}_2\text{O})$. 70
- Figure 45 : Comparatif entre la structure d'un composé de formule $\text{Mn}(\text{PO}_3\text{C}_6\text{H}_5)(\text{H}_2\text{O})$ (a) et notre composé au manganèse (b) permettant de voir les différences d'orientation des sous-réseaux organique 71
- Figure 46 : Images obtenues par Microscopie Electronique à Balayage en mode cartographie EDS sur le composé $\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.75}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5)$. Sur ces images sont représentées : la cartographie de répartition du cobalt, en vert, du manganèse en jaune(c) et celle du phosphore et en rose (d). 72
- Figure 47 : Pattern matching du composé $\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}(\text{PO}_3\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5)(\text{H}_2\text{O})$ réalisé par affinement de Le Bail. 73
- Figure 48 : a) diffractogramme de rayon-X sur poudre du composé $\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.75}(\text{PO}_3\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5)(\text{H}_2\text{O})$ b) diffractogramme du composé $\text{Mn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}(\text{PO}_3\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5)(\text{H}_2\text{O})$. 73
- Figure 49 : Courbe de l'inverse de la susceptibilité $1/\chi(T)$ en fonction de la température pour le composé $\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}(\text{PO}_3\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5)(\text{H}_2\text{O})$. 75
- Figure 50 : A gauche : courbe $\chi(T)$ de la susceptibilité magnétique en fonction de la température . À droite courbe $\chi(T)T$ de la susceptibilité par la température en fonction de la température pour le composé $\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}(\text{PO}_3\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5)(\text{H}_2\text{O})$. 75
- Figure 51 : Pattern matching du composé présentant une fraction de ligand cristallisé, les traits supérieurs représentent les positions de bragg du ligand, les traits inférieurs représente les position de Bragg du composé $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5)$ 76
- Figure 52 : a) courbe de $1/\chi$ du composé présentant une fraction "avec ligand". b) courbe de $1/\chi$ du composé pur. 77
- Figure 53 : Courbes de la χ' et χ'' de la susceptibilité magnétique en fonction de la température du composé $\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}(\text{PO}_3\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5)(\text{H}_2\text{O})$ (échelle logarithmique) ("avec ligand"). 77
- Figure 54 : Courbes d'aimantation en fonction du champ appliqué mesurées au température de 2K, 5K, 8K, 11K et 14K pour le composé $\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}(\text{PO}_3\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5)(\text{H}_2\text{O})$ réalisé sous un champ de 0.1T. ("avec ligand") 78

Figure 55 : Schéma explicatif de l'échange bias rapportant l'orientation des moments magnétiques au cours de la mesure de susceptibilité en fonction du champ appliqué.	80
Figure 56 : courbe d'aimantation en fonction du champ appliqué réalisé en field cooling (rouge)(5T) et en zero field cooling (gris) ("avec ligand")	81
Figure 57 : Courbe de de l'inverse de la susceptibilité $1/\chi(T)$ en fonction de la température pour le $Mn_{0.75}Co_{0.25}(PO_3-CH_2-C_6H_5)(H_2O)$.	82
Figure 58 : Représentation de la susceptibilité en fonction de la température (figure de gauche) et susceptibilité par la température en fonction de la température (figure de droite).	83
Afin de déterminer les températures de transition magnétique de notre matériau nous avons tracé la courbe de l'aimantation en fonction de la température $M(T)$ (ZFC à 100G) et la courbe d'aimantation alternative $m'(T)$ de ce composé présentées Figure 60. Ces courbes montrent à la température de 13K un premier pic fin correspondant à la température de Curie ainsi qu'une anomalie centrée à 11.5K pouvant correspondre à la température de Néel de ce composé. Ce comportement est très similaire à celui de l'échantillon à 50% de cobalt et 50% de manganèse pour lequel les températures étaient de 13K et 8K (Figure 59).	83
Figure 60 : ZFC à 100G et susceptibilité alternative du composé de formule $Co_{0.25}Mn_{0.75}(H_2O)(PO_3-CH_2-C_6H_5)$ réalisé sous un champ de 10e et une fréquence de 122Hz.	84
Ainsi, concernant les courbe $M=f(H)$ effectuée sur ce matériau, celle-ci ont été réalisés à différentes températures (2K, 5K, 8K, 10K, 11K, 12K, 13K et 14K) (Figure 61). Celles-ci présentent comme pour le composé précédent les mêmes caractéristiques de l'« exchange bias » c'est-à-dire : i) un décalage du cycle d'hystérésis à basse température (2K) la valeur de ce décalage est de 5540e soit 0,5T. ii) une évolution de la forme de la courbe, iii) un cycle d'hystérésis plat a 2K typique d'un comportement antiferromagnétique, iv) une ouverture du cycle entre 5K et 12K qui adopte une forme de « s » typique du comportement ferromagnétique, et vi) une fermeture total du cycle d'hystérésis au-dessus de la température de curie à 15K.	84
Figure 62 : Courbes d'aimantation en fonction du champ appliqué du composé $Co_{0.25}Mn_{0.75}(H_2O)(PO_3-CH_2-C_6H_5)$ aux températures de 2K, 5K, 8k, 10K, 11K, 12K, 13K, et 15K.	85
Figure 63 : comparaison entre les courbe d'aimantation enregistré en FC (bleu) et ZFC (rouge) en fonction du champ appliqué.	86
Figure 64 : Tracé du champ de décalage bias en fonction de la température.	86
Figure 65 : Courbe de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour le composé $Co_{0.75}Mn_{0.25}(H_2O)(PO_3-CH_2-C_6H_5)$.	87
Figure 66 : Courbes de la susceptibilité magnétique $\chi(T)$ et de la susceptibilité par la température $\chi(T)T$ en fonction de la température pour le composé riche en cobalt. Pour plus de visibilité des transitions magnétiques, chacune des courbes a été agrandie dans la gamme de température 2K à 50K..	88
Figure 67 : À gauche : Courbe d'aimantation en fonction du champ appliqué enregistrée effectué à 2K pour le composé $Co_{0.75}Mn_{0.25}(H_2O)(PO_3-CH_2-C_6H_5)$. À droite : agrandissement de la partie centrale du cycle d'hystérésis.	88

Figure 68 : graphique permettant de vérifier la concordance entre les moments effectifs théoriques et les moments effectifs observés. Composé nommé a $\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5)$; composé nommé b $\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5)$ composé nommé c $\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5)$	90
Figure 69 : Courbe de la perte de masse en fonction de la température pour le composé $\text{Co}_3(\text{PO}_3\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_4)_2(\text{OH})_2$ réalisé sous flux d'air à 3°C/min.	96
Figure 70 : Diffractogramme du résidu ATG montrant identifié comme le composé $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$.	97
Figure 71 : Courbe de la perte de masse en fonction de la température du composé $\text{Zn}_2(\text{O}_3\text{P-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2)(\text{H}_2\text{O})$ réalisé sous flux d'air avec une rampe de température de 3°C/min.	97
Figure 72 : Diffractogramme du résidu ATG identifié comme de pyrophosphate de zinc $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$.	98
Figure 73 : Représentation du composé $\text{Co}_3(\text{PO}_3\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_4)_2(\text{OH})_2$ dans le plan ac permettant la visualisation de la structure lamellaire.	99
Figure 74 : Représentation de la couche inorganique du composé $\text{Co}_3(\text{PO}_3\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_4)_2(\text{OH})_2$ suivant le plan bc mettant en évidence les chaînes de tétraèdres CoO_3 joints par les octaèdre CoO_6 et les tétraèdre PO_3C	100
Figure 75 : Représentation dans le plan ac des liaison O-H---O entre les groupements hydroxyles et les fonctions nitro du composé $\text{Co}_3(\text{PO}_3\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_4)_2(\text{OH})_2$	101
Figure 76 : Représentation dans le plan ac des liaisons C-H---O (pointillé bleu) et des liaisons C-H---C (pointillé grises) du composé $\text{Co}_3(\text{PO}_3\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_4)_2(\text{OH})_2$. Pour plus de clarté seul la partie organique est représentée	102
Figure 77 : Photo MEB mettant en évidence la présence des deux phases obtenues lors de la synthèse du composé $\text{Co}_{2.33}\text{Zn}_{0.67}(\text{PO}_3\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_4)_2(\text{OH})_2$.	103
Figure 78 : Représentation dans le plan ac du composé $\text{Co}_{2.33}\text{Zn}_{0.67}(\text{PO}_3\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_4)_2(\text{OH})_2$ mettant en évidence le caractère lamellaire du composé ainsi que l'isostructuralité avec le composé (1). En bleu sont représentés les sites tétraédriques occupés par des atomes de cobalt ou de zinc.	104
Figure 79 : représentation de la couche inorganique du composé $\text{Co}_{2.33}\text{Zn}_{0.67}(\text{PO}_3\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_4)_2(\text{OH})_2$ permettant de visualiser les sites de substitution possibles pour les ions Co^{2+} et Zn^{2+} en sites tétraédriques	106
Figure 80 : cartographie EDS du composé $\text{Co}_{2.33}\text{Zn}_{0.67}(\text{PO}_3\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_4)_2(\text{OH})_2$ montrant la répartition de différents éléments : phosphore en rose, zinc en vert et cobalt en rouge.	106
Figure 81 : Cartographie EDS du composé $\text{CoZn}_2(\text{PO}_3\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_4)_2(\text{OH})_2$ montrant la répartition de différents élément : phosphore en rose, zinc en vert et cobalt en rouge.	107
Figure 82 : Cliché de diffraction monocristal permettant de voir des réflexions trainantes et peu intenses.	107
Figure 83 : représentation de la structure lamellaire du composé $\text{Zn}_2(\text{O}_3\text{P-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})$ suivant le plan bc.	109
Figure 84 : représentation de la couche inorganique du composé $\text{Zn}_2(\text{O}_3\text{P-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})$ suivant le plan ac.	109
Figure 85 : a) Mise en évidence des liaisons électrostatiques dans le composé $\text{Zn}_2(\text{O}_3\text{P-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})$ dans le plan bc : C-H---O (verts clair), C-H---O (vert foncé), O-H---C (bleu) et O-H---O en pointillé (rouge). b) C-H---C (gris).	110

Figure 86 : Affinement des diagrammes de poudre du composé $\text{Co}_3(\text{PO}_3\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_4)_2(\text{OH})_2$ (1) à partir de son fichier cif par la méthode de Le Baile. En pointillé rouge : diffractogramme simulé, en noir : le diffractogramme enregistré, en trait noir les positions de Bragg et en bleu la différence entre les diffractogrammes calculé et observé	112
Figure 87 : Courbe représentant l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température du composé $\text{Co}_3(\text{PO}_3\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_4)_2(\text{OH})_2$ (1) .	113
Figure 88 : La courbe de gauche représente la susceptibilité magnétique du composé $\text{Co}_3(\text{PO}_3\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_4)_2(\text{OH})_2$ (1) en fonction de la température. La courbe de droite représente la courbe de la susceptibilité magnétique par la température en fonction de la température du composé $\text{Co}_3(\text{PO}_3\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_4)_2(\text{OH})_2$ (1).	114
Figure 89 : Représentation de la susceptibilité magnétique en fonction du champ appliqué du composé (1) au température de 5K,20K et 40K	115
Figure 90 : Ajustement des paramètres par la méthode de Le Baile pour le composé a) $\text{Co}_{2.33}\text{Zn}_{0.67}(\text{PO}_3\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_4)_2(\text{OH})_2$ (2) (2) et b) $\text{CoZn}_2(\text{PO}_3\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_4)_2(\text{OH})_2$ (3)	116
Figure 91 : Ajustement des paramètres par la méthode de Le Baile pour le composé a) $\text{Co}_{2.33}\text{Zn}_{0.67}(\text{PO}_3\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_4)_2(\text{OH})_2$ (2) (2) et b) $\text{CoZn}_2(\text{PO}_3\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_4)_2(\text{OH})_2$ (3). Les barres vertes supérieur représentent les pics de Bragg appartenant au composé $\text{Co}_3(\text{PO}_3\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_4)_2(\text{OH})_2$, et les barres vertes inférieur les pics de bragg du composé de formule $\text{Zn}_2(\text{O}_3\text{P-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})$	117
Figure 92 : Courbe de susceptibilité magnétique du composé $\text{Co}_{2.33}\text{Zn}_{0.67}(\text{PO}_3\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_4)_2(\text{OH})_2$ (2) avant une étape de tri.	118
Figure 93 : courbe représentant l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température du composé $\text{Co}_{2.33}\text{Zn}_{0.67}(\text{PO}_3\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_4)_2(\text{OH})_2$ (2)	119
Figure 94 : À gauche : susceptibilité magnétique $\chi(T)$ À droite : $\chi T(T)$ produit de la susceptibilité par la température du composé $\text{Co}_{2.33}\text{Zn}_{0.67}(\text{PO}_3\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_4)_2(\text{OH})_2$ (2)	119
Figure 95 : Variation de l'aimantation en fonction du champ appliqué du composé $\text{Co}_{2.33}\text{Zn}_{0.67}(\text{PO}_3\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_4)_2(\text{OH})_2$ (2) à 5K	120
Figure 96 : Susceptibilité magnétique $\chi(T)$ (à gauche) et produit de la susceptibilité par la température $\chi T(T)$ (à droite) du composé $\text{CoZn}_2(\text{PO}_3\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_4)_2(\text{OH})_2$ (3) en fonction de la température.	121
Figure 97 : courbe représentant l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température du composé $\text{CoZn}_2(\text{PO}_3\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_4)_2(\text{OH})_2$ (3)	121
Figure 98 : Représentation de la susceptibilité magnétique en fonction du champ appliqué du composé (3) à la température de 5K	122
Figure 99 : Diagrammes de diffractions obtenus sur un échantillon de formule $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5)$ synthétisé par, a) synthèse hydrothermale par chauffage conventionnel, b) par synthèse en ballon.	131
Figure 100 : Courbes obtenues par analyses thermogravimétriques pour les composés de formule $\text{M}^{2+}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH})0.5\text{H}_2\text{O}$ réalisées de la température ambiante jusqu'à 1000°C sous flux d'air à une vitesse de chauffage de 3°C/min.	133

- Figure 101 : Reconstruction des clichés de diffractions des plans a) 0kl ,b) hk0 et c) h0l, montrant la présence de macles au seins du matériau $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH})\cdot(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$: tâches dédoublées à l'intérieur des cercles rouge. 136
- Figure 102 : Reconstruction des clichés de diffractions des plans hk0 et h0l, montrant la possibilité d'indexations des réflexions dans le groupe d'espace P1n1 du composé $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH})\cdot(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ 136
- Figure 103 : Représentation de la structure du composé $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ suivant le plan (100) dans le groupe d'espace P1n1 avec les paramètres de maille suivants $a=4.8956(1) \text{ \AA}$, $b=40.7802(7) \text{ \AA}$, $c=5.7371(1) \text{ \AA}$, $\beta=91.1356(18)^\circ$. La représentation de gauche montre la distorsion présente au sein de la partie organique. Les ellipsoïdes d'anisotropies sont représentés sur la figure de droite. Pour plus de clarté seule, une couche organique est représentée. 137
- Figure 104 : Reconstruction des clichés de diffractions des plans hk0 et h0l du composé $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ après optimisation de la croissance cristalline montrant l'apparition de réflexions supplémentaires (dans le cercles bleu) permettant l'intégration dans une nouvelle maille et nouveau groupe d'espace.. 139
- Figure 105 : Représentation de la structure du composé $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH})\cdot(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ dans sa maille et groupe d'espace présenté dans le Tableau 5. À gauche la représentation effectuée suivant la direction (101) montre le motif en zigzag des paires organique. La représentation de droite montre les colonnes noires (CN) et colonnes grises (CG) formées par les ligands, représentées suivant la direction (010). 140
- Figure 106 : Représentation en bleu et gris des deux types de liaison C-H---C dans le composé $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH})\cdot(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$. Pour plus de visibilité seule une couche organique est représentée sur cette figure. 141
- Figure 107 : Représentation présentant les liaisons O-H---O assurant la cohésion entre les couches organiques. 142
- Figure 108 : Représentation du plan $(h\frac{1}{2}l)^*$ et du plan $(h0l)^*$ montrant la diffusion diffuse le long de la direction c^* . Vue de la structure lamellaire du composé $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH})\cdot(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ (3) : la ligne orange représente l'organisation parallèle des paires de cycles naphtalène. 143
- Figure 109 : Représentation des deux organisations possibles du cycle naphtalène dans $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH})\cdot(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ (3) , (les lignes en pointillé orange sont séparées d'un angle de 32° et symbolise les deux orientations possibles du cycle organique. 144
- Figure 110 : Affinement par la méthode de Le Bail réalisé à partir de données de diffraction des rayons X sur poudre enregistrées sur des échantillons synthétisés en ballon et des données obtenues sur monocristal : (1) $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH})\cdot(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ (2) $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH})\cdot(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ (3) affinement de Le Bail du $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH})\cdot(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ (4) $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH})\cdot(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ 145
- Figure 111 : Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre de $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH})\cdot(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ (3) enregistrés à 30°C , 65°C , 100°C , 120°C , 150°C , 180°C et 220°C . 147
- Figure 112 : Variation des paramètres de maille de $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH})\cdot(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ (1) déterminé à l'aide du logiciel DICVOL de 30°C à 220°C . 148

- Figure 113 : Matrice de passage (droite) et schéma de la maille simple à la maille double utilisé pour la détermination sur poudre des paramètres de maille lors de l'étude en température. 148
- Figure 114 : Courbe de la susceptibilité magnétique χ (carrés noirs) et du produit de la susceptibilité magnétique par la température χT (carrés rouges) en fonction de la température sous un champ de 100 Oe (mode zfc) pour le composé (1). La ligne rouge épaisse correspond au meilleur ajustement. $1/\chi = f(T)$, en rouge la loi de Curie-Weiss adaptée pour $T > 200$ K. 149
- Figure 115 : Courbes zfc et fc pour le composé (1) sous un champ appliqué de (a) 100 Oe, (b) 10 kOe et 30 kOe. (c) Courbes de susceptibilité ac (champ oscillant de 1 Oe) à diverses fréquences et sous un champ dc continu appliqué. 151
- Figure 116 : Courbes de $M(H)$ vs H à différentes températures pour le composé (1). En insert sont présentées les courbes de dérivées correspondantes. 152
- Figure 117 : Courbes de χ (carrés noirs) et χT (carrés rouges) en fonction de la température sous un champ de 100 Oe en courant continu (mode zfc) pour le composé $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH})\cdot(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ (2). En insert : courbe de $1/\chi = f(T)$, avec en rouge la modélisation de loi de Curie-Weiss adaptée pour $T > 150$ K. 153
- Figure 118 : χ (carrés noirs) et χT (carrés rouges) en fonction de la température sous un champ de 100 Oe en courant continu (mode zfc) pour le composé (2). Encadré : $1/\chi = f(T)$, en rouge la loi de Curie-Weiss adaptée pour $T > 200$ K. 154
- Figure 119 : Spectres d'absorption modélisés par des fonctions de Voigt pour le ligand et les composés à base de Mn^{2+} (1), Co^{2+} (2), Cu^{2+} (3) et Zn^{2+} (4) pour des bandes d'absorption du métal de transition à l'état d'oxydation II et en symétrie octaédrique comme reporté dans la littérature,, 156
- Figure 120 : Spectres de photoluminescence ajustés par les fonctions de Voigt du ligand et des composés au Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} et Zn^{2+} . 158
- Figure 121 : Image MEB du composé $\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{P}_2\text{O}_6\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_2\text{S})\cdot(\text{H}_2\text{O})_2$ permettant de voir le caractère aciculaire du composé. 164
- Figure 122 : Affinement de Le Bail réalisé sur les composés réalisé par méthode micro-onde 165
- Figure 123 : Courbe de la perte de masse en fonction de la température du composé $\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{P}_2\text{O}_6\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_2\text{S})\cdot(\text{H}_2\text{O})_2$. 166
- Figure 124 : Diffractogramme des rayons-X effectué sur le résidu ATG présenté avec la concordance de phase de pyrophosphate de manganèse. 167
- Figure 125 : Représentation de la structure du composé $\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{P}_2\text{O}_6\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_2\text{S})\cdot(\text{H}_2\text{O})_2$ suivant le plan ab. Cette vue permet de voir la structure en zigzag de la couche inorganique 168
- Figure 126 : Représentation de la structure du composé $\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{P}_2\text{O}_6\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_2\text{S})\cdot(\text{H}_2\text{O})_2$ suivant le plan ac. Cette vue permet la mise en évidence de la présence des dimères de manganèses liés par une arêtes. 169
- Figure 127 : Représentation des liaisons C-H...O et O-H...C (en bleu) et O-H...O (en rouge) dans les deux cas possibles d'occupation des molécules d'eau libres. 170

- Figure 128 : A) courbe ATG effectué au LCS avec l'AGIR : les losange sont les températures encadrés (A : 28°C, B : 50°C, C : 70°C, D : 155°C, E : 230°C) par spectres IR enregistré à 20°C, 39°C, 59°C, 133°C, 210°C, 265°C, et 295°C de la figure , B). 172
- Figure 129 : A) spectres IR en température enregistrés avec l'AGIR, B) spectres IR enregistrés avec une DSC couplé IR in situ. 173
- Figure 130 : A gauche : courbes ATG et DTG ; A droite : profil de concentrations en eau en sorti de cellule AGIR obtenu par spectrométrie de masse. 173
- Figure 131 : Comparaison des courbes ATG et DSC repérant les changements de structure du composés. 174
- Figure 132 : Représentation 3D des différents diffractogrammes de rayons-x en température effectué pour le composé $Mn_2(H_2O)(P_2O_6C_6H_2N_2S).(H_2O)_2$. 175
- Figure 134 : Courbe de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour le composé $Mn_2(H_2O)(P_2O_6C_6H_2N_2S).(H_2O)_2$ 177
- Figure 135 : dans le grand encadré est reporté la courbe de la susceptibilité magnétique χ en fonction de la température, dan le petit cadre est reporté la courbe de $\chi T=f(T)$ 178
- Figure 136 : Courbe de l'aimantation magnétique du composé en fonction du champ magnétique appliqué. 178
- Figure 137 : représentation schématique des ligands a) acide benzylphosphonique, b) acide 2-nitrophenylphosphonique, c) acide 6-hydroxy-2-naphtylphosphonique, et d) acide 2, 1, 3-Benzothiadiazole-4, 7-diphosphonique. 182
- Figure 138 : Représentations suivant les plans ac et bc du composé $Mn(H_2O)(PO_3-CH_2-C_6H_5)$ mettant en évidence la structure en couche du composé sur la figure de droite et la structure pseudo-pérovskite de la couche inorganique à droite. 183
- Figure 139 : a) Représentation suivant le plan bc du composé de formule $Co_3(PO_3C_6NO_2H_4)_2(OH)_2$ mettant en évidence la couche inorganique du composé. b) représentation suivant le plan bc du composé de formule $Zn_2(O_3P-C_6H_4-NO_2)_2(H_2O)$ mettant en évidence la couche inorganique du composé. 184
- Figure 140 : Courbes d'aimantation en fonction du champ appliqué à la température de 5K pour les composés de formule a) $Co_3(PO_3C_6NO_2H_4)_2(OH)_2$, b) $Co_{2.33}Zn_{0.67}(PO_3C_6NO_2H_4)_2(OH)_2$, c) $CoZn_2(PO_3C_6NO_2H_4)_2(OH)_2$ 184
- Figure 141 : a) Structure du composé $Mn(H_2O)(PO_3C_{10}H_6OH).(H_2O)_{0.5}$ suivant l'axe d'empilement et sa couche inorganique. b) Structure du composé $Cu(H_2O)(PO_3C_{10}H_6OH).(H_2O)_{0.5}$ suivant l'axe d'empilement et sa couche inorganique. 185
- Figure 142 : Représentation suivant le plan ab du composé $Cu(H_2O)(PO_3C_{10}H_6OH).(H_2O)_{0.5}$ mettant en évidence les canaux présents entre les couches inorganiques. 186

Liste des tableaux

Tableau 1 : Conditions de synthèses hydrothermales des composés $Mn_{1-x}Co_x(H_2O)(PO_3-CH_2-C_6H_5)$ avec $x= 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$	52
Tableau 2 : Pourcentages en cobalt et manganèse obtenus par absorption atomique pour les composé $x= 0.25, 0.5, 0.75$.	52
Tableau 3 : Récapitulatif des différentes pertes de masse ainsi que leurs températures.	55
Tableau 4 : Différents paramètres de mailles obtenus en utilisant les logiciels Treor , Ito et Dicvol lors de la première étape de résolution structurale sur poudre du ligand recristallisé.	57
Tableau 5 : Données cristallographiques du composé $Mn(PO_3-CH_2-C_6H_5)(H_2O)$ obtenues par diffraction des rayons X sur monocristal.	60
Tableau 6 : tableau rassemblant les différentes distances C-H...C observables dans le composé $Mn(O_3P-CH_2-C_6H_5)(H_2O)$	63
Tableau 8 : Récapitulatif des conditions de synthèses des matériaux à base du ligand acide 2-nitro-phenylphosphonique obtenu par chauffage conventionnel.	95
Tableau 9 : Données cristallographiques du composé $Co_3(PO_3C_6NO_2H_4)_2(OH)_2$ obtenues sur monocristal.	99
Tableau 10 : Données cristallographique du composé $Co_{2.52}Zn_{0.48}(O_3P-C_6H_4-NO_2)(OH)_2$ obtenues sur monocristal.	104
Tableau 11 : Données cristallographiques du composé $Zn_2(O_3P-C_6H_4-NO_2)_2(H_2O)$	108
Tableau 12 : Distances caractéristiques des interactions électrostatiques au sein du composé $Zn_2(O_3P-C_6H_4-NO_2)_2(H_2O)$	111
Tableau 12 : Tableau récapitulatif des meilleurs conditions de synthèses des matériaux à base du ligand acide 6-hydroxy-2-naphthylphosphonique obtenu par chauffage conventionnel.	129
Tableau 13 : Tableau récapitulatif des synthèses des matériaux à base du ligand acide 6-hydroxy-2-naphthylphosphonique obtenus par synthèse en ballon.	130
Tableau 14 : Pourcentages de carbone et hydrogène mesurés par analyses élémentaires pour les composés de formule $M^{2+}(H_2O)(PO_3C_{10}H_6OH)0.5H_2O$.	132
Tableau 15 : Pertes de masses et températures de déshydratation pour les composés de formule $M_2+(H_2O)(PO_3C_{10}H_6OH)0.5H_2O$. * trouvé (calculée)	133
Tableau 17 : Données cristallographiques des quatre composés de formule $M^{2+}(H_2O)(PO_3C_{10}H_6OH)(H_2O)_{0.5}$.	138
Tableau 17 : données cristallographique du composé $Mn_2(H_2O)(P_2O_6C_6H_2N_2S).(H_2O)_2$	168
Tableau 18 : Distance des liaison O-H...C, C-H...O et O-H...O pour les deux configurations possible des molécules d'eau libres.	170
Les composés nécessaires pour réaliser cette étude devant être fournie en quantité importante pour préparer les pastilles utilisées (Tableau 19), des synthèses par voie micro-onde ont été préalablement mises en œuvre comme décrites au début de ce chapitre.	171
Tableau 19 : Paramètres expérimentaux utilisés lors des mesures AGIR et DSC-IR.	171
Tableau 20 : Différentes mailles cristallographiques possibles pour le composé $Mn_2(H_2O)(P_2O_6C_6H_2N_2S).(H_2O)_2$ en fonction de la température.	176

Introduction générale

Introduction générale

Les travaux menés au cours de cette thèse ont été réalisés sous la direction du Dr. Jean-Michel Rueff du laboratoire de Cristallographie et Sciences des Matériaux (CRISMAT, Caen, France). Ce manuscrit présente au cours des différents chapitres les synthèses et caractérisations structurales et physico-chimiques de plusieurs matériaux hybrides lamellaires. Les composés qui seront présentés ont été synthétisés par synthèse hydrothermale en engageant différents ligands organiques avec des sels de métaux de transitions divalents de configuration électronique 3d. Les molécules organiques utilisées possèdent comme points communs de posséder une plateforme aromatique ou sont greffées une ou deux fonctions acides phosphoniques. Grâce à des liaisons iono-covalentes, les groupements acides phosphoniques permettent de relier les sous-réseaux organiques et inorganiques et permettent ainsi la formation des matériaux hybrides. Le travail produit lors de cette thèse a consisté à synthétiser, caractériser et mettre en relation les propriétés physiques et structurales de ces matériaux.

Afin de comprendre et de présenter les résultats obtenus au cours de ces trois années de thèse, ce manuscrit sera divisé en six chapitres.

Le premier chapitre, introductif sera consacré à présenter les matériaux hybrides organiques-inorganiques du type métallophosphonate et également les molécules organiques qui seront utilisées dans cette étude pour les synthétiser.

Le chapitre II présente les diverses techniques expérimentales employées pour la synthèse de ces matériaux ainsi que les techniques de caractérisation physico-chimique.

Le chapitre III porte sur les synthèses et les caractérisations structurales et magnétiques d'une série de composés isotypes de formule $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5)$ avec $x=0; 0.25; 0.5; 0.75; 1$ synthétisés à partir de l'acide benzylphosphonique et de nitrate de cobalt et/ou de manganèse.

Le chapitre IV présente une série de composés synthétisés avec l'acide 2-nitrophenylphosphonique et du nitrate de cobalt et/ou de zinc. Ce chapitre présente les structures et propriétés magnétiques de

quatre composés de formule $\text{Co}_3(\text{PO}_3\text{-C}_6\text{NO}_2\text{H}_4)(\text{OH})_2$, $\text{Co}_{2.33}\text{Zn}_{0.67}(\text{PO}_3\text{-C}_6\text{NO}_2\text{H}_4)(\text{OH})_2$, $\text{CoZn}_2(\text{PO}_3\text{-C}_6\text{NO}_2\text{H}_4)(\text{OH})_2$ et $\text{Zn}_2(\text{PO}_3\text{-C}_6\text{NO}_2\text{H}_4)(\text{H}_2\text{O})$.

Le chapitre V rapporte l'étude d'une série de métallophosphonates isotopes de formule $\text{M}^{2+}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ (avec $\text{M}=\text{Co}; \text{Cu}; \text{Mn}; \text{Zn}$) réalisés à base d'acide 6-hydroxy-2-naphtylphosphonique, de différents sels de métaux de transition (nitrate de cobalt, de zinc de manganèse) et de sulfate de cuivre. Ce chapitre décrira en plus de la synthèse, la caractérisation structurale et les propriétés magnétiques ainsi que les propriétés de luminescence de ces quatre composés.

Le chapitre VI se concentre sur un composé de type MOF réalisé à partir de l'acide 2,1,3-Benzothiadiazole-4,7-diphosphonique et de nitrate de manganèse. L'étude menée sur le composé $\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{P}_2\text{O}_6\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_2\text{S})(\text{H}_2\text{O})_2$ porte sur la caractérisation structurale ainsi que sur une étude conjointe menée avec le laboratoire de catalyse et de spectroscopie (LCS de Caen) visant à suivre par des techniques spectroscopiques et de caractérisation structurale couplées, les changements dans le matériau lors des étapes de sa déshydratation.

Enfin, ce manuscrit sera clôturé par un rappel des résultats obtenus au cours de cette thèse ainsi que sur les perspectives liées à ce travail.

Chapitre I :

Introduction

Chapitre 1 : Introduction

Dans ce chapitre, après avoir donné une courte définition des matériaux hybrides, nous verrons comment ces derniers sont classés, ainsi que leurs modes de synthèse. Puis nous nous focaliserons sur la famille des matériaux hybrides organiques-inorganiques de type phosphonate qui sont l'objet de cette étude par différents exemples tirés de la littérature au travers desquels nous pourrions voir l'influence de la structure sur les propriétés physiques des composés. Nous décrirons également la méthode de synthèse d'un ligand et l'ensemble des ligands engagés dans cette étude.

Matériaux hybrides : généralités

Pour avoir une définition des matériaux hybrides, il faut attendre 2007 pour que l'IUPAC, the International Union of Pure and Applied Chemistry, définisse les matériaux hybrides comme étant composés d'un mélange intime de substances inorganiques, organiques, ou bien des deux, s'interpénétrant sur des échelles inférieures à $1 \mu\text{m}^1$. Selon cette définition divers matériaux peuvent être pris en compte comme les matériaux cristallins inorganiques, organiques-inorganiques, des mélanges de polymères ou encore des nanocomposites. Notre étude concernera l'interpénétration de réseaux organiques-inorganiques.

Les matériaux hybrides ne sont pas seulement synthétisés en laboratoire. Il faut préciser qu'un nombre important de ces matériaux existent déjà dans la nature. Par exemple dans le règne animal les crabes, lors de la formation de leur carapace, vont créer un matériau composé de chitine et de carbonate de calcium CaCO_3 . La plupart des matériaux hybrides naturels forment des nanocomposites très performants issus d'un processus de biominéralisation impliquant un système de construction ordonnée qualifié de « lego-chimie »^{2,3,4}. Les matériaux hybrides permettent donc dans une unique architecture de réunir les propriétés des sous-réseaux organique, inorganique et entourent la possibilité de créer une synergie entre ces réseaux/propriétés afin de créer de nouvelles propriétés grâce à un assemblage contrôlé de ces constituants^{5,6,7}. L'intérêt scientifique pour ces composés n'a

¹ J. V. Alemán, A. V. Chadwick, J. He, M. Hess, K. Horie, R. G. Jones, P. Kratochvíl, I. Meisel, I. Mita, G. Moad, S. Penczek, R. F. T. Stepto, *Pure and Applied Chemistry* 2007, 79, 1801.

² C. Sanchez, *Chimie des matériaux hybrides*, Clément Sanchez | Fayard 2011.

³ C. Sanchez, In *Chimie des matériaux hybrides; Leçons inaugurales*; Collège de France: Paris, 2013.

⁴ C. Sanchez, H. Arribart, M. M. G. Guille, *Nat Mater* 2005, 4, 277.

⁵ P. Gómez-Romero, C. Sanchez, In *Functional Hybrid Materials*; Wiley-Blackwell, 2005; pp. 1–14.

⁶ Rogez Guillaume, Viart Nathalie, Drillon Marc, *Angewandte Chemie International Edition* 2010, 49, 1921.

⁷ M. Li, S. Mann, *Angewandte Chemie International Edition* 47, 9476.

réellement débuté que dans les années 1980 et ne cesse depuis cette date de prendre de l'importance parmi les chimistes, physico-chimistes ou cristallographes. En effet un point d'intérêt de ces matériaux résulte de leurs capacités à être synthétisés dans des conditions de chimie « douces », simples et de faible coup en énergie⁸.

Plusieurs voies de synthèses peuvent être envisagées conduisant à l'obtention de diverses familles de composés hybrides d'architectures et de dimensionnalités variées influencées par la nature des précurseurs organiques (précurseurs moléculaires, macromolécules, ou monomères) et inorganiques. (sel inorganique, nano-objet, feuillets ...) comme illustré Figure 1 .

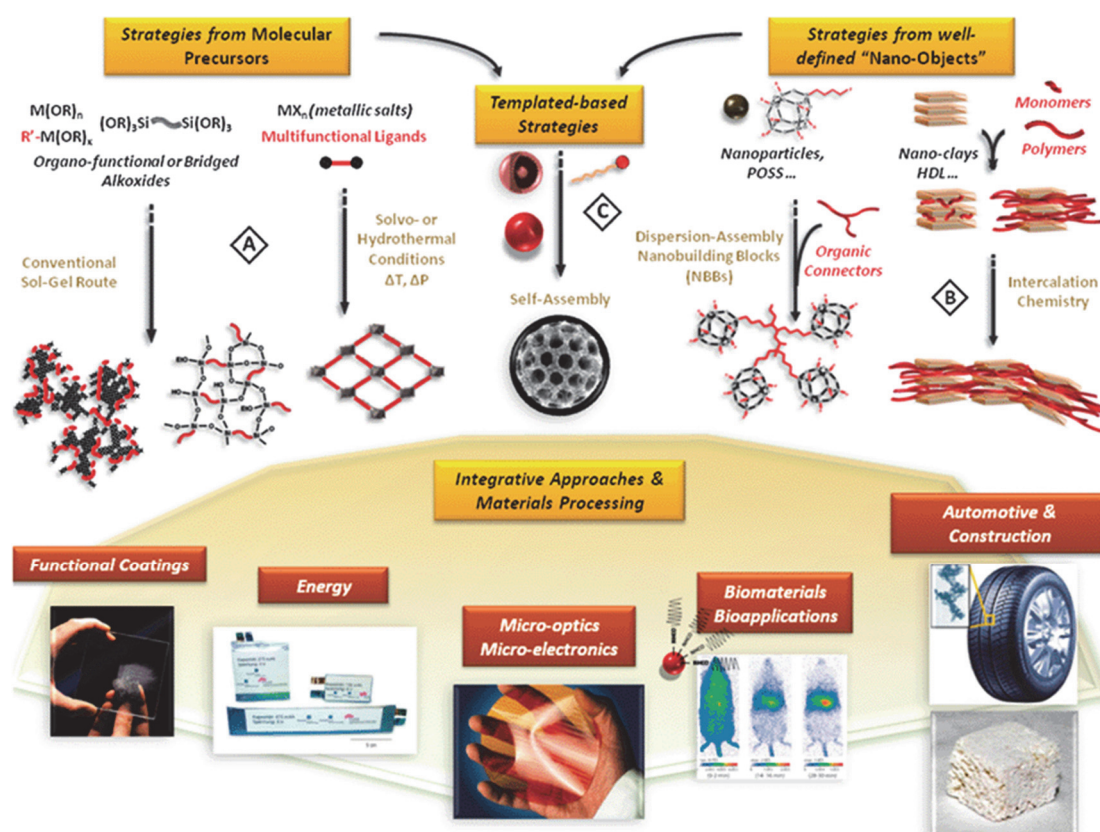


Figure 1 : Représentation des différentes voies de synthèses répertoriées par le Professeur Clément Sanchez⁹

Pour notre part, nous nous sommes exclusivement consacrés à la synthèse par voie hydrothermale de matériaux hybrides de type polymère de coordination réalisée à partir de précurseurs organiques de type acides phosphoniques rigides et de sels inorganiques. Ce mode de synthèse est connu pour faciliter l'obtention de monocristaux ou de poudres cristallines permettant ainsi d'envisager une étude de résolution structurale de ces composés qui pourra ensuite être mise en relation avec leurs

⁸ J. Livage, L'Actualité Chimique 1997, 10, 4.

⁹ Sanchez, C.; Belleville, P.; Popall, M.; Nicole, L.. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40 (2), 696–753.

propriétés physiques. Selon la géométrie du précurseur organique utilisé et la géométrie de coordinations du sel inorganique, ces matériaux peuvent présenter des dimensionnalités variables, tels que des chaînes (1D), des feuillets (2D) ou de réseaux tridimensionnels (3D). Lors de cette thèse, nous rechercherons des matériaux à la dimensionnalité 2D.

Enfin une classification établie par C. Sanchez¹⁰ organise les matériaux hybrides en deux classes selon la nature des interactions entre les réseaux organiques et inorganiques

Les matériaux mettant en jeu des sous-réseaux liés par des liaisons faibles (Van der Waals, hydrogènes, ou électrostatiques) sont regroupés dans la Classe I comme l'illustre l'exemple du bleu maya (Figure 2) datant de l'ère précolombienne et largement cité dans la littérature. Pour sa préparation les Mayas mélangeaient des fleurs d'indigotier d'où est extrait le pigment indigo avec des argiles comme la palygorskite (silicate de magnésium) et une résine de copal. Ces trois composants portés à une température variant de 150°C à 200°C permettent à l'indigo de pénétrer dans les canaux de l'argile et lui donne cette couleur bleue résistante au temps, à la biodégradation et à des températures allant jusqu'à 3000°C.



Figure 2 : Bleu maya utilisé pour représenter un guerrier maya du site de Bonampak (Mexique)¹¹

La Classe II, est constituée des matériaux où les sous-réseaux organiques et inorganiques sont liés entre eux par des liaisons fortes de type covalentes, coordinations ou ioniques. Notons que la majorité des matériaux hybrides présentant une combinaison de liaisons faibles et fortes entre leurs sous-réseaux

¹⁰ C. Sanchez, F. Ribot, New J. Chem. 1994, 18, 1007.

¹¹ C.Sanchez, B.Julian, P.Belleville, and M.Popall. Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites. Journal of Materials Chemistry, 15(35-36):3559–3592, 2005

organiques et inorganiques sont classifiés dans cette seconde catégorie. C'est le cas pour la plupart des métallophosphonates, MOFs (Metal Organic Frameworks) ou hydroxydes lamellaires simples (HLS). Au sein de la Classe II, ces matériaux sont regroupés selon leurs dimensionnalités (1D, 2D ou 3D) et suivant les modes de connectivités entre les réseaux organiques et inorganiques.

Pour réaliser la jonction entre les réseaux organique et inorganique plusieurs fonctions d'ancrage sont utilisées les acides carboxyliques^{12,13,14}, sulfoniques¹⁵, les amines¹⁶ ou, comme le traite cette thèse, les acides phosphoniques^{17,18,19,20,21}. L'intérêt d'utiliser des acides phosphoniques se comprend aisément, car ils présentent une géométrie tétraédrique ; un nombre d'oxygènes important pouvant être impliqués dans un grand nombre de liaisons métal-oxygène et deux pKa²² dont le premier entre 1 et 2 peut rester sous sa forme ionisée sur une plage de pH important. Enfin L'acide phosphonique permet, de part ces nombreux modes de coordination, de créer de nombreux types de réseaux avec des cations de taille variable permettant ainsi d'accéder à un plus grand nombre d'arrangements structuraux (Figure 3).

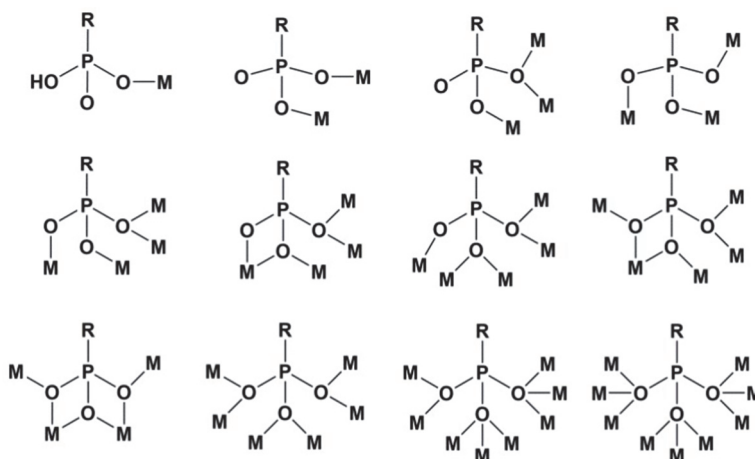


Figure 3 : modes de coordination possibles des acides phosphoniques.²³

¹² J. Robin, N. Audebrand, C. Poriel, J. Canivet, G. Calvez, T. Roisnel, V. Dorcet, P. Roussel, *CrystEngComm* 2017, 19, 2042

¹³ J.-M. Rueff, O. Perez, V. Caignaert, G. Hix, M. Berchel, F. Quentel, P.-A. Jaffrès, *Inorg. Chem.* 2015, 54, 2152

¹⁴ Rao C. N. R., Natarajan Srinivasan, Vaidhyanathan R., *Angewandte Chemie International Edition* 2004, 43, 1466.

¹⁵ D. J. Hoffart, S. A. Dalrymple, G. K. H. Shimizu, *Inorg. Chem.* 2005, 44, 8868.

¹⁶ S. Chausson, V. Caignaert, R. Retoux, J.-M. Rueff, L. Le Pluart, P.-J. Madec, P.-A. Jaffrès, *Polymer* 2008, 49, 488.

¹⁷ E. M. Bauer, C. Bellitto, G. Righini, M. Colapietro, G. Portalone, M. Drillon, P. Rabu, *Inorg. Chem.* 2008, 47, 10945

¹⁸ N. Hugot, M. Roger, J.-M. Rueff, J. Cardin, O. Perez, V. Caignaert, B. Raveau, G. Rogez, P.-A. Jaffrès, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2016, 2016, 266.

¹⁹ Q. Evrard, Z. Chaker, M. Roger, C. M. Sevrain, E. Delahaye, M. Gallart, P. Gilliot, C. Leuvrey, J.-M. Rueff, P. Rabu, C. Massobrio, M. Boero, A. Pautrat, P.-A. Jaffrès, G. Ori, G. Rogez, *Advanced Functional Materials* 2017, 27

²⁰ A. Clearfield, K. Demadis, *Metal Phosphonate Chemistry: From Synthesis to Applications*; Royal Society of Chemistry, 2011

²¹ Beaubras, F.; Rueff, J.-M.; Perez, O.; Veillon, F.; Caignaert, V.; Lohier, J.-F.; Cardin, J.; Rogez, G.; Jestin, C.; Couthon, H.; Jaffrès, P.-A.. *Dalton Trans.* 2020,

²² C. M. Sevrain, M. Berchel, H. Couthon, P.-A. Jaffrès, *Beilstein Journal of Organic Chemistry* 2017, 13, 2186

²³ Rao C. N. R., Natarajan Srinivasan, Vaidhyanathan R., *Angewandte Chemie International Edition* 2004, 43, 1466.

Les métallophosphonates

Les acides phosphoniques sont le plus généralement impliqués dans la synthèse de matériaux hybrides et sont utilisés comme greffons de nanoparticules inorganiques²⁴, briques de type « guest » dans les matériaux d'intercalations¹⁸ ou comme briques organiques dans les métallophosphonates. Ils ouvrent donc la porte à une grande variété de matériaux hybrides aux compositions chimiques, structures et propriétés variées.

Les premières études concernant les métallophosphonates remontent à 1978 et également à celle de la synthèse, réalisée par l'équipe du Professeur Alberti des phosphonates de zirconium de formule $Zr(PO_3R)_2$ ou $R = C_6H_5$; OC_2H_5 ; CH_2OH ²⁵ dont seule la structure lamellaire a alors été mise en évidence par diffraction des rayons X sur poudres. Il faudra en effet attendre 1993 pour que Poojary et al.²⁶ résolve la structure et confirme ce caractère lamellaire pour le composé de formule $Zr(PO_3C_6H_5)$ (Figure 4)

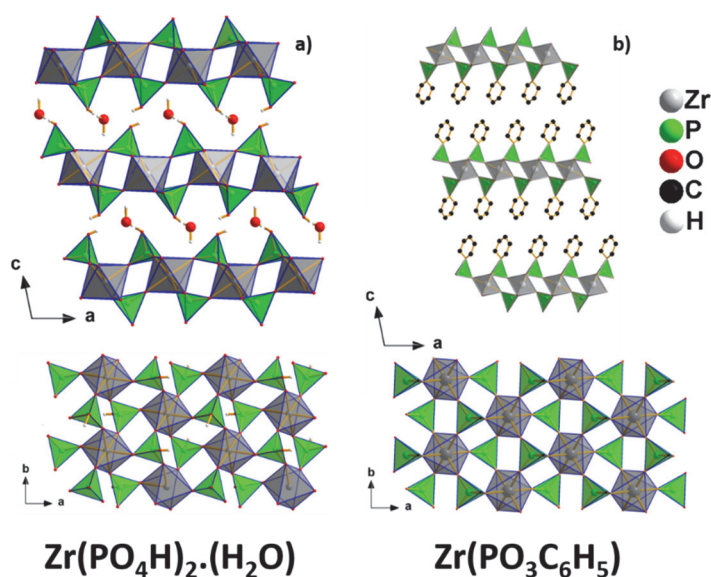


Figure 4 : a) projection suivant le plan *ac* et *ab* du composé $Zr(PO_4H)_2 \cdot (H_2O)$, b) projection suivant les mêmes plans du composé $Zr(PO_3C_6H_5)$. Ces figures montrent la similarité entre les couches inorganiques^{27,28}

On observe sur la Figure 4b que la structure du composé $Zr(PO_3C_6H_5)$ présente un sous-réseau inorganique très similaire à celui du phosphate de zirconium tétravalent $Zr(HPO_4)_2 \cdot (H_2O)$ (Figure 4a)

²⁴ E. Bourgeat-Lami, Journal of Nanoscience and Nanotechnology 2002, 2, 1

²⁵ G. Alberti, U. Costantino, S. Allulli, N. Tomassini, Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry 1978, 40, 1113

²⁶ M. D. Poojary, H.-L. Hu, F. L. Campbell, A. Clearfield, Acta Crystallographica Section B 1993, 49, 996

²⁷ M. D. Poojary, H.-L. Hu, F. L. Campbell, A. Clearfield, Acta Crystallographica Section B 1993, 49, 996.

²⁸ G. Alberti, U. Costantino, S. Allulli, N. Tomassini, Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry 1978, 40, 1113

publié par Clearfield en 1968²⁹. Par la suite d'autres métallophosphonates lamellaires ont été décrits dans la littérature tels ceux constitués de cations trivalents comme les vanadyl³⁰ ou encore divalents comme le cobalt, le manganèse, le cuivre, ou le zinc que nous avons utilisés dans cette thèse. La première étude concernant l'étude de la structure de métallophosphonates à base de cation divalent et a été réalisée par Malouk et al.³¹ en 1988 sur des alkyls phosphonates à base de métaux de transition de formule $M^{II}(O_3PR)(H_2O)$ avec $M = Mg, Mn, Co, Zn$ et $R = C_nH_{2n+1}$ et $1 < n < 12$. Depuis ces travaux innovants, des centaines de nouveaux métallophosphonates ont été synthétisés. Une grande partie de ces matériaux possède une structure lamellaire où deux couches inorganiques sont séparées par une simple ou une double couche organique.

L'intérêt que présente également ce type de matériau est la possibilité de contrôler leurs architectures en faisant varier les paramètres de synthèses ou la nature des réactifs. Ainsi suivant le squelette de la molécule organique il est possible de jouer sur la rigidité, la position des groupes fonctionnels, le nombre de ces groupes fonctionnels, l'électronégativité des fonctions ou leurs encombrements stériques qui sont autant de facteurs pouvant influencer la structure de ces composés comme l'a montré le Dr. Clarisse Bloyet durant sa thèse³². À titre d'exemple, cette dernière a mené une étude des propriétés structurales et magnétiques d'une série de composés au cuivre synthétisés à partir d'acides halogénophosphoniques de formule $PO_3H_2-C_6H_4X$ avec $X = Br, I, Cl, F$. Il a ainsi été montré que dans cette série, les composés pour lesquels $X = F, Cl$ et Br sont isotopes et leurs couches inorganiques sont composées de dimères de cuivre tétraédriques alors que le composé synthétisé à partir d'acide iodophosphonique présente une couche inorganique constituée de pyramides à base carrée reliées entre elles par les sommets (Figure 5).

²⁹ A. Clearfield, G. D. Smith, *Inorg. Chem.* 1969, 8, 431

³⁰ Sahoo, D.; Metre, R. K.; Kroener, W.; Gieb, K.; Müller, P.; Chandrasekhar, V. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 2014 (15), 2490–2494.

³¹ G. Cao, H. Lee, V. M. Lynch, T. E. Mallouk, *Inorg. Chem.* 1988, 27, 2781.

³² Bloyet, C. *Métallophosphates bidimensionnels luminescents et magnétiques : relation structure-propriétés*. phdthesis, Normandie Université, 2018

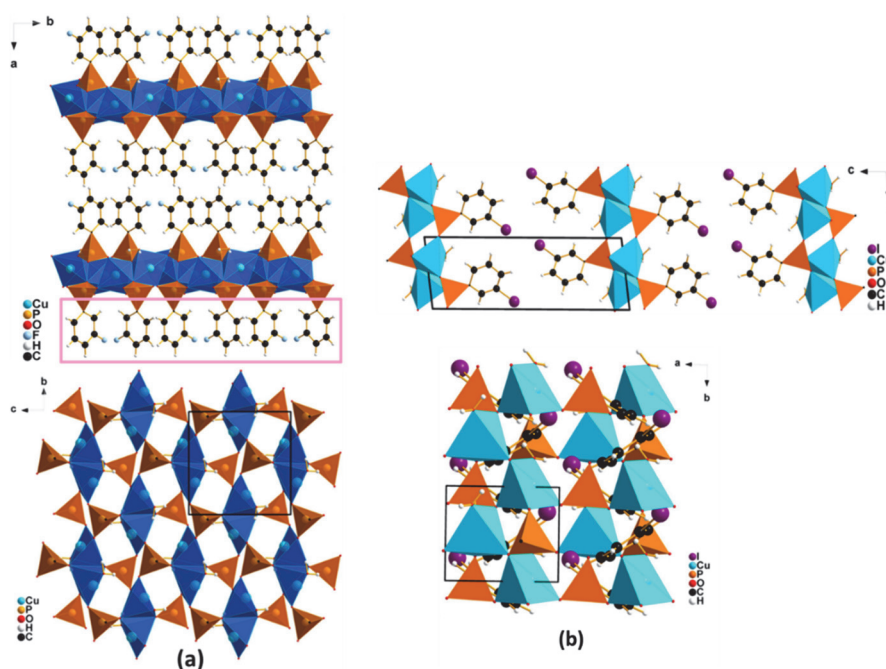


Figure 5 : a) projection suivant les plans ab et bc des composés de formule $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})\text{PO}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{X}$ avec $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ ayant une couche inorganique constituée de dimères de cuivre b) projection suivant les plans ac et ab du composé de formule $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})\text{PO}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{I}$ ayant une couche inorganique constituée de pyramides à bases carrées de cuivre³²

Un autre moyen d'influencer la structure finale d'un composé est de changer les paramètres de synthèses et/ou la nature du sel inorganique³³ comme l'ont montré certaines études réalisées à partir de l'acide 3-phosphonobenzoïque.^{34,35,36}

Ainsi cette molécule engagée dans des synthèses hydrothermales avec un sel de cuivre, a conduit à différentes architectures dues à une chimiosélectivité de ses fonctions réactives liée au pH du milieu de synthèse.

Plus spécifiquement lorsque l'acide 3-phosphonobenzoïque est engagé dans des synthèses hydrothermales avec de l'acétate de cuivre, deux composés de structure très éloignés peuvent être obtenus. Sans urée dans le milieu réactionnel le composé obtenu de formule $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-COOH})$ cristallise dans un groupe d'espace $\text{P2}_1/\text{c}$ avec une structure lamellaire dont la couche inorganique est de type pseudo-pérovskite alors que la bi couche organique est constituée de dimères d'acides carboxyliques. A contrario en présence d'urée le composé obtenu, qui cristallise dans le groupe

³³ J.-M. Rueff, V. Caignaert, A. Leclaire, C. Simon, J.-P. Haelters, P.-A. Jaffrès, *CrystEngComm* 2009, 11, 556.

³⁴ Rueff, J.-M.; Perez, O.; Caignaert, V.; Hix, G.; Berchel, M.; Quentel, F.; Jaffrès, P.-A. *Inorg. Chem.* 2015, 54 (5), 2152–2159.

³⁵ Rueff, J.-M.; Perez, O.; Leclaire, A.; Couthon-Gourvès, H.; Jaffrès, P.-A. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2009, 2009 (32), 4870–4876.

³⁶ Rueff, J.-M.; Caignaert, V.; Chausson, S.; Leclaire, A.; Simon, C.; Perez, O.; Le Pluart, L.; Jaffrès, P.-A. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2008, 2008 (26), 4117–4125.

d'espace non centrosymétrique P6₅22, présente une structure composée d'hélices isolées les unes des autres par les groupements phosphono-carboxylates.

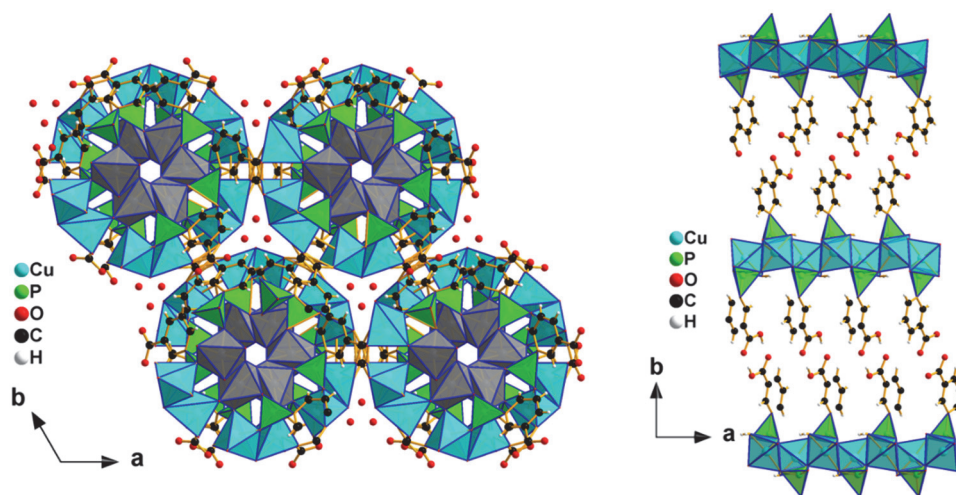


Figure 6 : Projection sur le plan *ab* des deux matériaux synthétisés en utilisant l'acide 3-phosphonobenzoïque et de l'acétate de cuivre. À gauche le composé de formule $\text{Cu}_6(\text{H}_2\text{O})_7(3\text{-PO}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_4$, à droite le composé de formule $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(3\text{-PO}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH})^{37}$

Ces exemples ont mis en évidence le fait que cette chimiosélectivité peut avoir un impact important sur la structure des composés obtenus qui, combinée à la nature des sels inorganiques utilisés, au pH du milieu réactionnel, à la nature des substituants implantés sur les cycles aromatiques, ouvre la voie à une infinité de matériaux^{37,27,28,34,35}.

Grâce à la grande diversité des acides phosphoniques à former des structures originales et donc variées, diverses propriétés sont accessibles et étudiées pour leur grand potentiel dans des domaines divers tels que : la catalyse^{38,39}, la conductivité ionique⁴⁰, le milieu médical avec les propriétés bactéricides¹² ou encore grâce à leurs propriétés magnétiques^{41,42,43} ou de luminescences^{44,45}. Ce

³⁷ J.-M. Rueff, V. Caignaert, A. Leclaire, C. Simon, J.-P. Haelters, P.-A. Jaffrès, *CrystEngComm* 2009, 11, 556.

³⁸ O. R. Evans, H. L. Ngo, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 10395.

³⁹ S. Chessa, N. J. Clayden, M. Bochmann, J. A. Wright, *Chem. Commun.* 2009, 0, 797

⁴⁰ X. Liang, F. Zhang, W. Feng, X. Zou, C. Zhao, H. Na, C. Liu, F. Sun, G. Zhu, *Chem. Sci.* 2013, 4, 983

⁴¹ Basu, T.; Bloyet, C.; Beaubras, F.; Caignaert, V.; Perez, O.; Rueff, J.-M.; Pautrat, A.; Raveau, B.; Lohier, J.-F.; Jaffrès, P.-A.; Couthon, H.; Rogez, G.; Taupier, G.; Dorkenoo, H. *Adv. Funct. Mater.* 2019, 29 (33), 1901878..

⁴² Bernot, K.; Luzon, J.; Sessoli, R.; Vindigni, A.; Thion, J.; Richeter, S.; Leclercq, D.; Larionova, J.; van der Lee, A. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130 (5), 1619–1627.

⁴³ Carling, S. G.; Day, P.; Visser, D.; Kremer, R. K. *Solid State Chem.* 1993, 106 (1), 111–119.

⁴⁴ P. W. Thulstrup, L. Broge, E. Larsena, J. Springborga, *Dalton Trans.*, 2003, 3199 – 3204.

⁴⁵ S. Chandra and L. K. Gupta, *Spectrochim. Acta-A*, 2004, 60, 1751–1761.

manuscrit est dédié à la recherche de nouveaux métallophosphonates lamellaires magnétiques qui, lorsque cela sera possible, seront aussi étudiés pour leurs propriétés de luminescences.

Présentation des ligands organiques utilisés.

Le sujet principal de cette thèse consiste à synthétiser de nouveaux matériaux hybrides magnétiques et également à regarder la possibilité d'influencer les propriétés magnétiques de ces derniers en effectuant des substitutions entre cations métalliques. Pour ce faire, quatre molécules organiques ont été engagées dans des synthèses hydrothermales : une molécule commerciale et trois autres synthétisées en collaboration avec le Professeur Paul-Alain Jaffres du CEMCA de Brest. Leur architecture est constituée d'une plateforme rigide sur laquelle sont présents un ou deux acides phosphoniques ainsi que des groupements fonctionnels polaires.

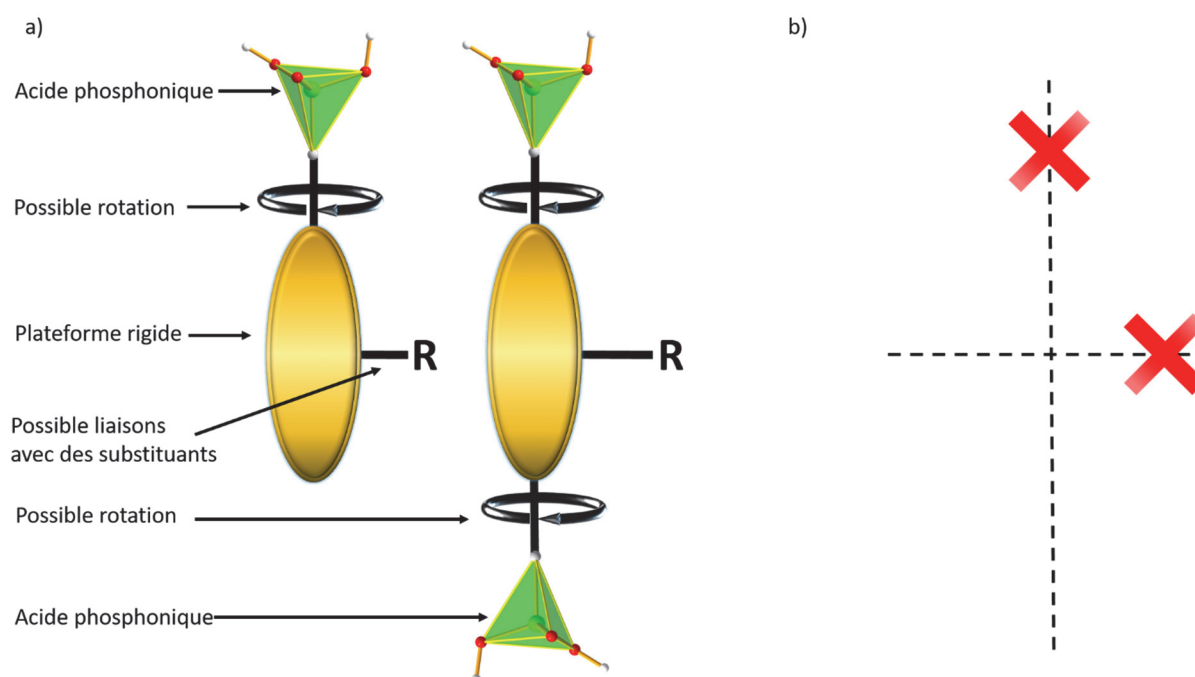


Figure 7 : a) Schéma des ligands organiques utilisés dans cette thèse présentant un ligand avec une ou deux fonctions acides phosphoniques. b) représentation des symétries interdites sur ces ligands.

Acide benzylphosphonique

La première molécule utilisée dans la synthèse de matériaux lamellaires est l'acide benzylphosphonique, ligand commercial de chez Epsilon Chimie (Brest). Cette molécule est constituée d'un cycle aromatique et d'un groupement phosphonate reliés entre eux par un groupement $-CH_2-$ comme il est possible de le voir sur la Figure 7.

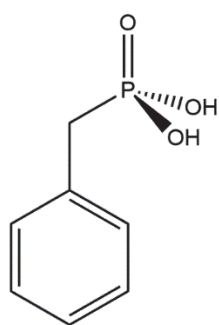


Figure 8 : représentation de l'acide benzylophosphonique.

L'intérêt porté à ce ligand vient justement de son groupement $-CH_2-$ qui lui confère une certaine flexibilité. Comme nous le verrons dans le chapitre qui lui est dédié, très peu de matériaux lamellaires ont été synthétisés et décrits à partir de cette molécule. Lors de l'étude menée sur les matériaux synthétisés à partir de ce ligand nous nous sommes intéressés à synthétiser des matériaux magnétiques à base de cobalt, de manganèse, mais aussi à étudier la possibilité de substituer une partie des atomes de manganèse par des atomes de cobalt afin d'obtenir des matériaux à cations magnétiques mixtes Co/Mn. L'influence de ces substitutions sur les propriétés magnétiques de nos matériaux a ensuite été analysée.

Acide 2-nitrophenylphosphonique

La seconde molécule organique utilisée dans cette thèse est l'acide 2-nitrophenylphosphonique (Figure 8) non commercial et synthétisé par l'équipe du Professeur Paul-Alain Jaffres (CEMCA, Brest). Cette molécule est composée d'un cycle phényl sur lequel est directement greffé la fonction acide phosphonique et en position ortho une fonction nitro ($-NO_2$) (Figure 9). La présence de ce groupement nitro relié au cycle, de par son importante électronégativité, apporte une forte délocalisation électronique dans ce ligand dont l'influence sera considérée.

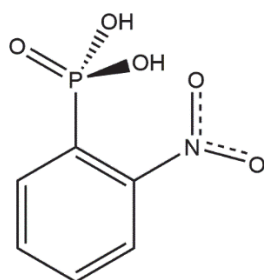


Figure 9 : Représentations de l'acide 2-nitrophenylphosphonique.

L'étude effectuée sur les matériaux synthétisés à partir de ce ligand décrite au chapitre IV porte sur la synthèse de matériaux possédant un feuillet inorganique à base de cobalt ou de zinc. L'étude de la substitution d'une partie des cations cobalt Co^{2+} par des cations zinc Zn^{2+} a été entreprise et comme nous le verrons dans le chapitre concerné, a permis d'influencer les propriétés magnétiques des composés.

Acide 6-hydroxy-2-naphtylphosphonique

Les matériaux synthétisés à partir de l'acide 6-hydroxy-2-naphtylphosphonique (Figure 9) sont l'objet du chapitre V. Ce ligand non commercial se compose pour sa partie aromatique d'un cycle naphthalène c'est-à-dire de deux cycles aromatiques partageant une liaison C-C. Sur ce naphthalène une fonction acide phosphonique est directement greffée alors qu'à l'autre bout du cycle de manière symétrique à cette fonction se trouve un groupement hydroxyl (-OH).

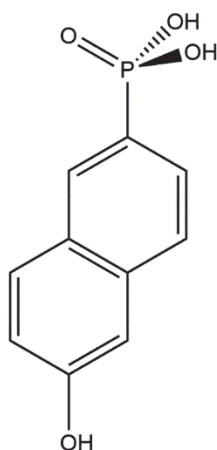


Figure 10 : Représentation de l'acide 6-hydroxy-2-naphtylphosphonique.

La synthèse de ce ligand se base sur la méthode de Michaelis-Arbusov dans les conditions de Tavs⁴⁶ qui est une méthode de création de liaison C-P. Pour réaliser cette molécule, les réactifs de départ sont le 6-bromonapht-2-ol et la triéthylphosphite mis en présence du catalyseur NiBr_2 . Cette réaction est une substitution nucléophile d'ordre un et s'effectue donc en deux étapes. La première étape consiste en une attaque nucléophile de la triéthylphosphite sur le carbone portant le brome entraînant le départ de celui-ci. La deuxième étape est également une attaque nucléophile, mais cette fois de l'ion bromure sur un carbone d'un des groupements alcoxy entraînant le départ de celui-ci. Une fois cette

⁴⁶ P. Tavs, *Chem. Ber.* 1970, **103**, 2428.

étape réalisée l'ester d'acide phosphonique est traité successivement par du bromotriméthylsilane et du méthanol pour obtenir notre ligand : l'acide 6-hydroxy-2-naphtylphosphonique.

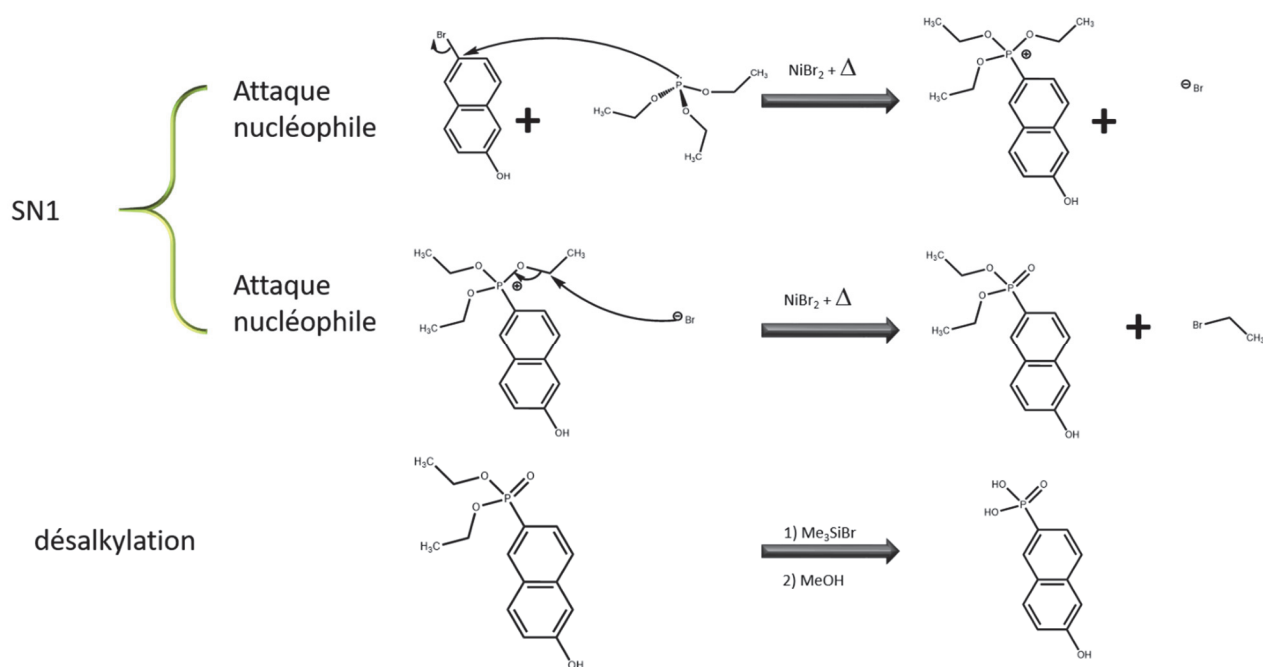


Figure 11 : Mécanismes réactionnels de la synthèse de l'acide 6-hydroxy-2-naphtylphosphonique.

L'étude présentée sur ce ligand, rapporte la synthèse d'une série de composés hybrides isotopes à base de cobalt, zinc, manganèse et de cuivre. Nous présenterons, au cours de ce chapitre, les études des propriétés magnétiques et de luminescence de ces quatre composés.

Acide 2, 1, 3-Benzothiadiazole-4, 7-diphosphonique

Enfin les derniers matériaux étudiés seront ceux synthétisés à partir de l'acide 2, 1, 3-Benzothiadiazole-4, 7-diphosphonique (Figure 10) qui est une molécule non commerciale également synthétisée par l'équipe du Professeur Paul-Alain Jaffres. Cette molécule est constituée de deux cycles aromatiques, dont un cycle benzénique sur lequel est greffé sur une arête un second cycle formé de deux atomes d'azote relié par un atome de soufre. Cette plateforme rigide est fonctionnalisée par deux groupements réactifs acides phosphoniques situés en position para sur le cycle benzénique.

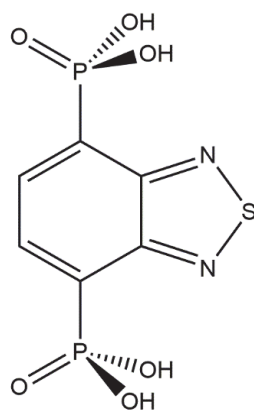


Figure 12 : Représentation de l'acide 2, 1, 3-Benzothiadiazole-4, 7-diphosphonique.

L'étude menée sur ce ligand est présentée au chapitre VI et rapporte la synthèse d'un composé de formule $Mn_2(H_2O)(P_2O_6C_6H_2N_2S).(H_2O)_2$ obtenu à l'aide de nitrate de manganèse. L'évolution de la structure de ce composé, et particulièrement sa déshydratation, sera étudiée par des techniques originales (ATG couplé IR (AGIR), DSC couplé IR, diffraction des rayons-X en température) dans le cadre d'une étude conjointement menée entre le CRISMAT et l'équipe du Professeur Arnaud Travert du Laboratoire de catalyse et spectroscopie (LCS) de Caen.

Présentation des métallophosphonates magnétiques

Comme pour tous les matériaux, les propriétés magnétiques des métallophosphonates dépendent des ions magnétiques dont ils sont composés. Dans notre cas ceux sont des métaux de transition de configuration électronique 3d qui apporteront le caractère magnétique à nos matériaux. Sans être exhaustif, nous présenterons dans cette partie quelques comportements magnétiques au travers de différents exemples tirés de la littérature de métallophosphonates à base de cobalt (Co^{2+}), manganèse (Mn^{2+}) ou cuivre (Cu^{2+}).

Ion	Configuration électronique	Electrons célibataires	Spin	$\mu_{\text{eff}}(\text{calc}) = 2[S(S+1)]^{1/2} \mu_B$	$\mu_{\text{eff}}(\text{exp})^{47}$
Co^{2+}	$3d^7$	3	3/2	3.87	4.3-5.2
Mn^{2+}	$3d^5$	5	5/2	5.92	5.8-6.0
Cu^{2+}	$3d^9$	1	1/2	1.73	1.7-2.2
Zn^{2+}	$3d^{10}$	0			

⁴⁷ R. L. Carlin, Magnetochemistry; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1986.

Le nombre de métallophosphonates à dimensionnalité 1D, 2D et 3D étant très important nous n'aborderons et présenterons que les propriétés des matériaux présentant une structure lamellaire 2D ou plus rarement 3D lorsque la structure de ces derniers est composée de feuillets connectés entre eux.

Métallophosphonates magnétiques à base de cobalt.

La plupart des propriétés magnétiques de métallophosphonates lamellaires à base de cobalt concernent des matériaux dont les feuillets inorganiques sont de types pseudo-pérovskite. D'un système à l'autre, les propriétés magnétiques des composés décrits varient peu et semblent indépendantes de la nature de la molécule organique comme nous pourrions le voir à travers différents exemples^{48,49, 50,51,51}. Ainsi, les nombreux auteurs ayant étudié des matériaux à couche pseudo-pérovskite à base de cobalt rapportent pour ce type de composés un comportement magnétique de type antiferromagnétique. À titre d'exemple, nous pouvons citer les travaux de Bauer et al.⁵² qui rapportent l'étude des propriétés magnétiques du composé de formule $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{PO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ cristallisant dans le groupe d'espace $\text{Pna}2_1$ et présentant une structure lamellaire où deux couches inorganiques successives de type pseudo-pérovskite sont séparées les unes des autres par une double couche organique constituée de courtes chaînes aliphatiques. Ce composé présente une température de Weiss négative de -75K et un comportement antiferromagnétique tout comme son homologue de formule $\text{Co}(\text{CH}_3\text{PO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ (Figure 13).

⁴⁸ Cai, Z.-S.; Hoshino, N.; Bao, S.-S.; Jia, J.; Akutagawa, T.; Zheng, L.-M. *Chem. - Eur. J.* **2018**, *24* (51), 13495–13503.

⁴⁹ Le Bideau, J.; Payen, C.; Bujoli, B.; Palvadeau, P.; Rouxel, J. *J. Magn. Magn. Mater.* **1995**, *140–144*, 1719–1720.

⁵⁰ Salami, T. O.; Fan, X.; Zavalij, P. Y.; Oliver, S. R. *J. Dalton Trans.* **2006**, No. 12, 1574–1578.

⁵¹ Laget, V.; Rouba, S.; Rabu, P.; Hornick, C.; Drillon, M. *J. Magn. Magn. Mater.* **1996**, *154* (1), L7–L11.

⁵² Bauer, E. M.; Bellitto, C.; Colapietro, M.; Ibrahim, S. A.; Mahmoud, M. R.; Portalone, G.; Righini, G. *J. Solid State Chem.* **2006**, *179* (2), 389–397.

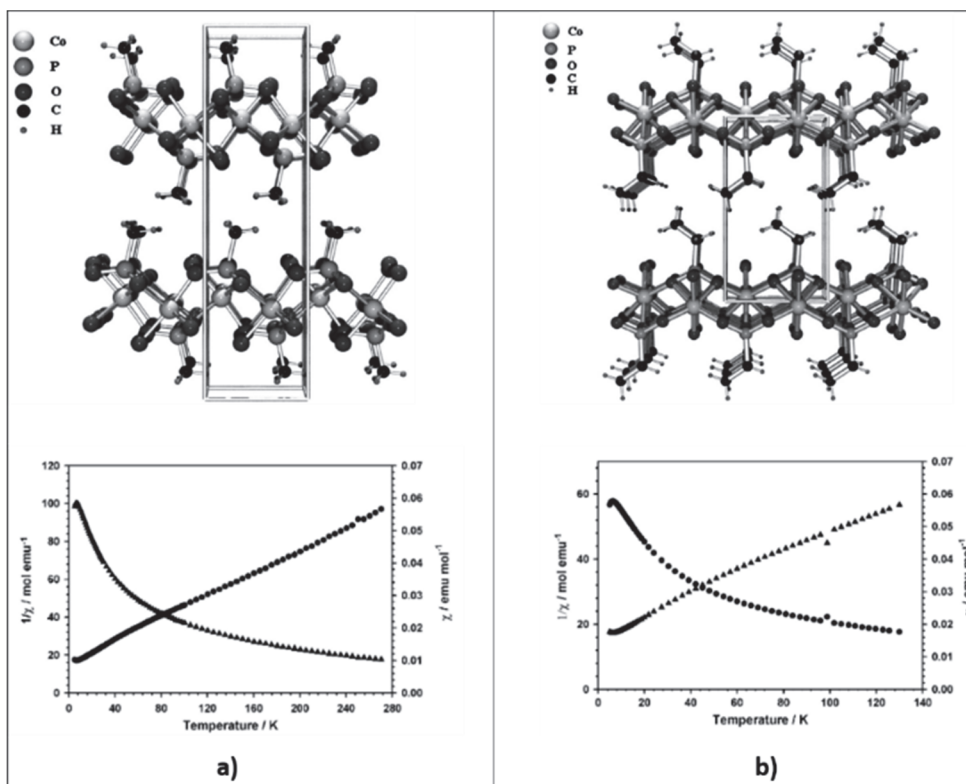


Figure 13 : Représentation de la structure du composé $\text{Co}(\text{CH}_3\text{PO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ (a) et $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{PO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ (b) et de leurs courbes de susceptibilité magnétique $\chi(T)$ et $1/\chi(T)$.⁵¹

Comme nous l'avons déjà dit, ce comportement antiferromagnétique concerne les composés hybrides lamellaires pseudo-pérovskite à base de cobalt et semble être de manière générale la norme pour ce type de composés. On trouve toutefois des contre-exemples à ce comportement comme l'illustrent les travaux de Rabu et al.⁵³ Dans cette étude les auteurs rapportent la synthèse ainsi que les caractérisations magnétiques d'un composé de formule $\text{Co}_3(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{CO}_2)_2$. Ce composé présente une structure lamellaire où les couches inorganiques sont séparées les unes des autres par une monocouche organique. Concernant la couche inorganique, celle-ci présente la particularité d'être composée de dimères de tétraèdres de cobalt connectés les uns aux autres par des octaèdres de cobalt.

⁵³ Rabu, P.; Janvier, P.; Bujoli, B. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9* (6), 1323–1326

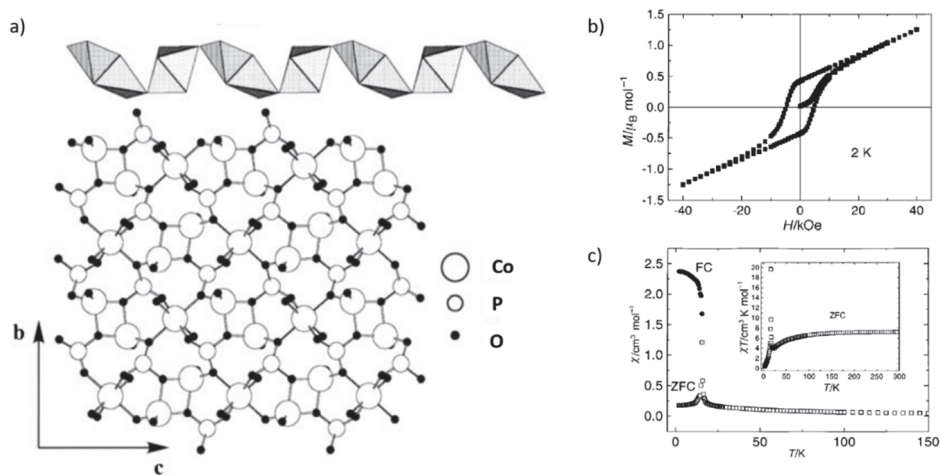


Figure 14 : a) Représentation de la structure du composé $\text{Co}_3(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{CO}_2)_2$ b) courbe de l'aimantation en fonction du champ appliqué. c) courbes de susceptibilité en fonction de la température et courbe de de susceptibilité par a température en fonction de la température du composé $\text{Co}_3(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{CO}_2)_2$.⁵²

Comme nous pouvons le voir sur la Figure 14 le composé présente également une transition antiferromagnétique, mais cette fois lorsque l'on regarde la courbe d'aimantation en fonction du champ appliqué, il est possible de voir un cycle d'hystérésis présentant une allure en « s » clairement ouvert traduisant un caractère ferromagnétique. Cet effet nous indique que ce composé présente un comportement antiferromagnétique canté induisant un effet ferromagnétique faible.

Au cours de ce manuscrit, nous traiterons le cas de trois métallophosphonates lamellaires synthétisés à base de cobalt, et décrirons dans les différents chapitres qui leur sont dédiés leurs propriétés magnétiques.

Matériaux hybrides magnétiques à base de manganèse.

Le manganèse est lui aussi très couramment utilisé dans la recherche de nouveaux métallophosphonates. Sa configuration électronique, différente de celle du cobalt, lui permet d'accéder à des comportements magnétiques différents de ce dernier, même si ces deux atomes peuvent présenter des géométries de coordination octaédrique similaires au sein de matériaux isotypes. Ce dernier point concerne tout particulièrement les matériaux présentant une couche inorganique de type pseudo-pérovskite comme nous le verrons dans un des exemples suivants. Le premier exemple de métallophosphonates à base de manganèse concerne une étude rapportée par Fan et al.⁵⁴. Ici les auteurs décrivent la synthèse et la caractérisation structurale d'un composé de formule $\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{O})[\text{HO}_3\text{PCH}_2\text{NH}(\text{CH}_2\text{CO}_2)_2]$ qui cristallise dans un système monoclinique et un groupe d'espace $\text{P}2_1/n$. Ce composé possède une structure lamellaire où la couche inorganique est constituée

⁵⁴ Fan, Y.; Li, G.; Shi, Z.; Zhang, D.; Xu, J.; Song, T.; Feng, S. *J. Solid State Chem.* **2004**, 177 (11), 4346–4350.

d'octaèdres de manganèse MnO_6 connectés les uns aux autres par des tétraèdres de phosphonate PO_3C ainsi que par des acides carboxyliques. Dans ce système les couches inorganiques sont reliées entre elles par une mono couche organique.

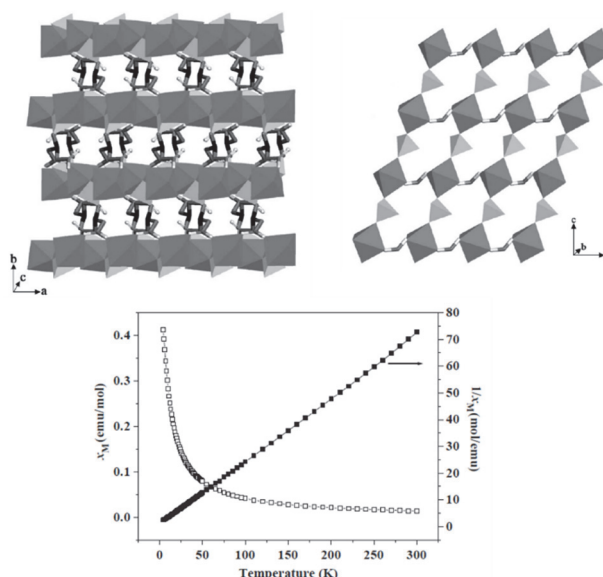


Figure 15 : Représentation suivant les plans ab et ac de la structure du composé $Mn_2(H_2O)[HO_3PCH_2NH(CH_2CO_2)_2]$, et courbe susceptibilités magnétique χ en fonction de la température pour ce composé⁵³

Lors de l'analyse du comportement magnétique de ce composé, les auteurs ont déterminé une température de Weiss égale à $-0.23K$ ce qui traduit l'existence d'interactions antiferromagnétiques dans ce matériau.

Le deuxième exemple se base sur l'étude menée par Carling et al.⁵⁵ et concerne une série de composés analogues de formule $MnC_nH_{2n+1}PO_3 \cdot H_2O$ avec $n=1-4$ synthétisés à partir d'acide alkyls phosphonates. Les composés de cette étude possèdent tous la même structure c'est pourquoi dans cette introduction nous ne nous intéresserons qu'à celui de formule $MnCH_3PO_3 \cdot H_2O$. Ce composé cristallise dans un groupe d'espace $Pmn2_1$ et possède une structure lamellaire avec une couche inorganique possédant une structure pseudo-pérovskite composée d'octaèdres de manganèse MnO_6 et de tétraèdres de phosphonate (Figure 16). Les couches inorganiques sont séparées les unes des autres par une double couche organique. Ce matériau présente une structure similaire à celui de formule $Co(CH_3PO_3)(H_2O)$ décrit précédemment et ne diffère que par la nature de son cation magnétique.⁵¹

⁵⁵ Carling, S. G.; Day, P.; Visser, D.; Kremer, R. K.. *J. Solid State Chem.* **1993**, 106 (1)

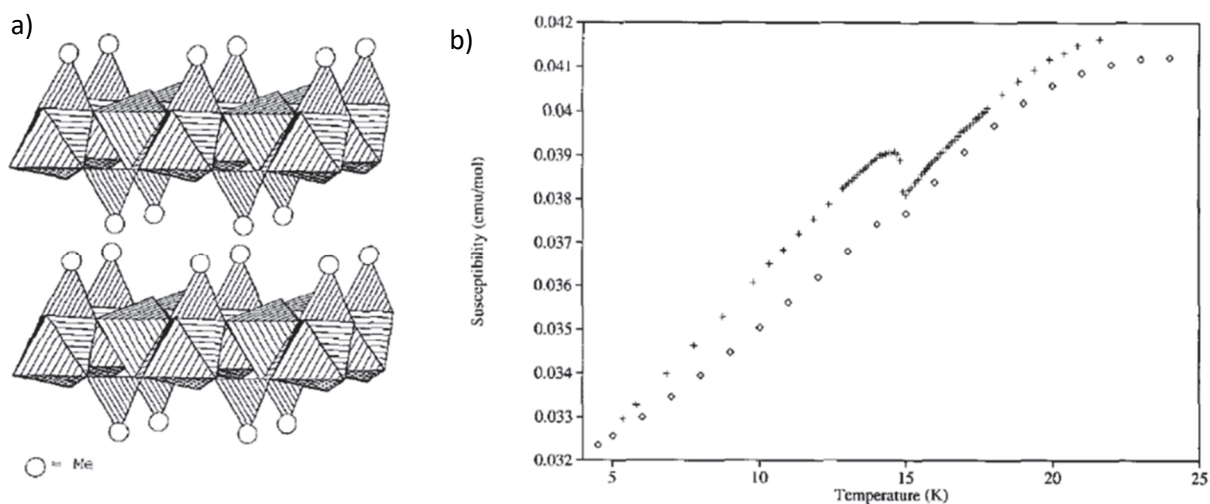


Figure 16 : a) Représentation de la structure du composé $MnCH_3PO_3 \cdot H_2O$, b) susceptibilité en fonction de la température

Les auteurs de cette étude ont déterminé une température de transition magnétique à 14,87K et une température de Weiss égale à -48,9K ce qui traduit un comportement globalement antiferromagnétique. Toutefois l'allure de la courbe de susceptibilité laisse également apparaître un comportement ferromagnétique. Ce comportement ferro vient du fait que le composé possède un ordre antiferromagnétique canté à basse température c'est-à-dire des moments magnétiques possédant un angle d'inclinaison induisant un ordre général ferromagnétique faible. Ce type de comportement a largement été reporté dans la littérature^{56,57,58,59,60,61} et diffère clairement du comportement antiferromagnétique observé pour des composés isotypes au cobalt.

Dans ce travail de thèse plusieurs métallophosphonates de manganèse ont été synthétisés dont certains présentant ce comportement magnétique et qui sera décrit plus en détail dans les chapitres dédiés.

Matériaux hybride magnétique à base de cuivre

Tout comme le cobalt et le manganèse, les métallophosphonates lamellaires à base de cuivre ont eux aussi été largement décrits dans la littérature, mais, comparé à leurs homologues au cobalt ou au manganèse, la structure de leur sous-réseau inorganique est très majoritairement composée de

⁵⁶ Basu, T.; Bloyet, C.; Beaubras, F.; Caignaert, V.; Perez, O.; Rueff, J.-M.; Pautrat, A.; Raveau, B.; Lohier, J.-F.; Jaffrès, P.-A.; Couthon, H.; Rogez, G.; Taupier, G.; Dorkenoo, H. *Adv. Funct. Mater.* **2019**, *29* (33), 1901878.

⁵⁷ Cao, G.; Lee, H.; Lynch, V. M.; Mallouk, T. E. *Inorg. Chem.* **1988**, No. 27, 2781–2785

⁵⁸ Fan, Y.; Li, G.; Shi, Z.; Zhang, D.; Xu, J.; Song, T.; Feng, S. *J. Solid State Chem.* **2004**, *177* (11), 4346–4350.

⁵⁹ Fernández, S.; Mesa, J. L.; Pizarro, J. L.; Lezama, L.; Arriortua, M. I.; Olazcuaga, R.; Rojo, T. *Chem. Mater.* **2000**, *12* (8), 2092–2098.

⁶⁰ Fu, R.; Xiang, S.; Zhang, H.; Zhang, J.; Wu, X. *Cryst. Growth Des.* **2005**, *5* (5), 1795–1799.

⁶¹ Kim, Y.; Lee, E.; Jung, D.-Y. *Chem. Mater.* **2001**, *13* (8), 2684–2690.

dimères de cuivre sauf rares exceptions^{62,63,64}. Pour illustrer ce point nous pouvons donner comme exemple l'étude menée par Bloyet et al.⁶⁵ ou Hugot et al.⁶⁶ qui concernent respectivement l'étude d'une série homologe de métallophosphonates à base de cuivre de formule $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})\text{PO}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-X}$ avec $\text{X}=\text{F},\text{Cl},\text{Br}$ ou celle d'un composé lamellaire dérivant du fluorene de formule $\text{Cu}(\text{PO}_3\text{-C}_{13}\text{H}_9)\cdot\text{H}_2\text{O}$. Les composés de ces études possèdent une structure lamellaire avec une couche inorganique constituée de dimères de cuivre $\text{Cu}_2\text{O}_6(\text{H}_2\text{O})_2$ joints les uns aux autres par des tétraèdres de phosphonates. Dans ces structures les couches inorganiques sont séparées les unes des autres par une double couche organique (Figure 15). Dans ces études le comportement magnétique de ces composés est issu de la présence des dimères dans la couche inorganique et est décrit comme antiferromagnétique et modélisable par la loi de Bleaney-Bowers.⁶⁷

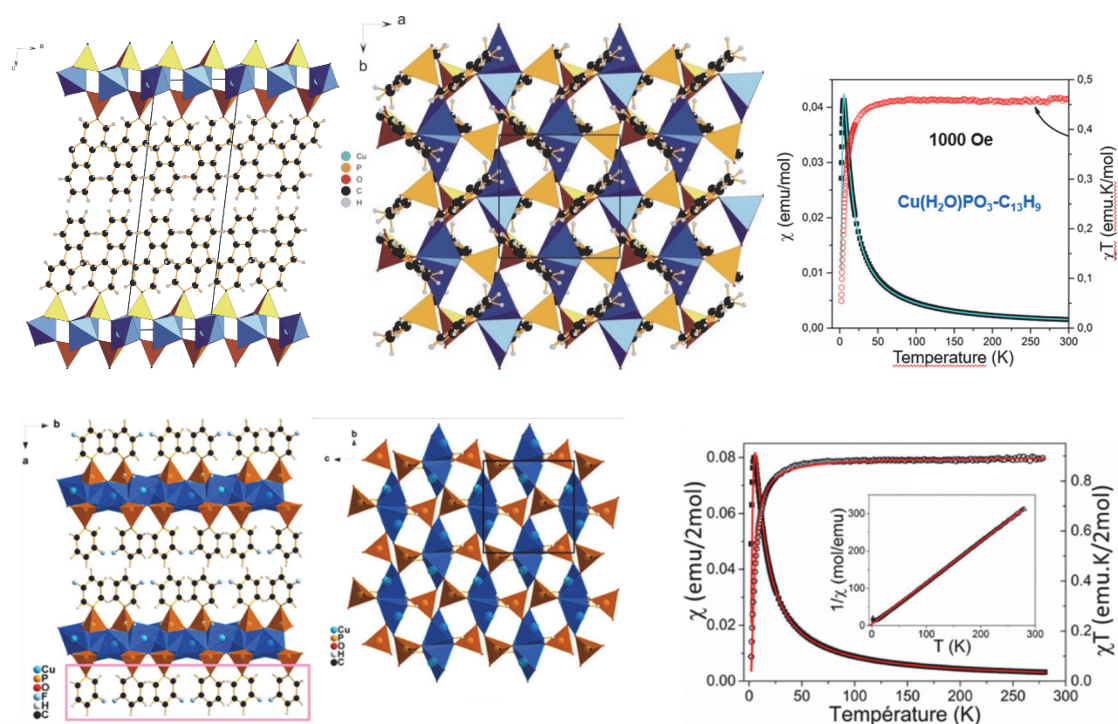


Figure 17 : Représentation de la structure des composés de formule $\text{Cu}(\text{PO}_3\text{-C}_{13}\text{H}_9)\cdot\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})\text{PO}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-F}$ et courbe de susceptibilité χ , χT et $1/\chi$ en fonction de la température.^{68,65}

⁶² W.-X. Nie, S.-S. Bao, D. Zeng, L.-R. Guo, L.-M. Zheng, Chem. Commun. 2014, 50, 10622.

⁶³ S. Drumel, P. Janvier, P. Barboux, M. Bujoli-Doeuff, B. Bujoli, Inorg. Chem. 1995, 34, 148.

⁶⁴ S. Chausson, J.-M. Rueff, M. B. Lepetit, O. Perez, R. Retoux, C. Simon, L. Le Pluart, P.-A. Jaffrès, Eur. J. Inorg. Chem. 2012, 2012, 2193.

⁶⁵ Bloyet, C.; Roger, M.; Rueff, J.M.; Raveau, B.; Lohier, J.F.; Rogez, G.; Jaffrès, P.A. Eur. J. Inorg. Chem., 2016, 28, 4643–4648,

⁶⁶ Hugot, N.; Roger, M.; Rueff, J.-M.; Cardin, J.; Perez, O.; Caignaert, V.; Raveau, B.; Rogez, G.; Jaffrès, P.-A.. Eur. J. Inorg. Chem. 2016, 2016 (2), 266–271.

⁶⁷ B. Bleaney, K. D. Bowers, Proc. R. Soc. Lond. A 1952, 214, 451-465.

⁶⁸ Bloyet, C. Métallophosphates bidimensionnels luminescents et magnétiques : relation structure-propriétés. Thèse, Normandie Université, 2018

Certaines structures, plus rares de notre point de vue, font exceptions au fait d'être constituées de dimères de cuivre et présentent donc des propriétés magnétiques différentes. C'est le cas par exemple du composé de formule $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH})$ à base de cuivre qui à notre connaissance est un rare exemple de composé présentant une structure lamellaire avec une couche inorganique de type pseudo-pérovskite (Figure 6)⁶⁹ espacée par une double couche organique. Les auteurs rapportent pour ce matériau une température de Weiss égale à -8K indiquant l'existence d'interactions antiferromagnétiques faibles entre les centres magnétiques.

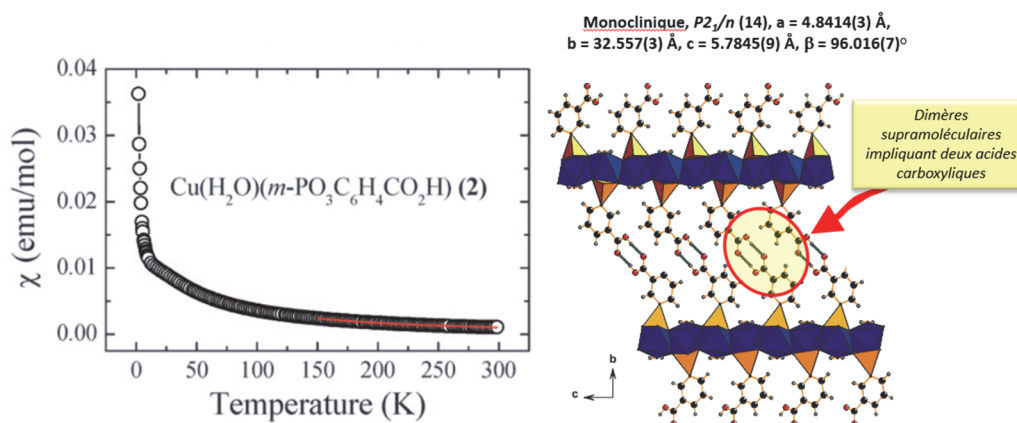


Figure 18 : Courbe de la susceptibilité magnétique en fonction de la température du composé de formule $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH})$.⁶⁸

Comme nous venons de le voir, même si beaucoup de métallophosphonates de cuivre présentent une structure composée de dimère il est toutefois possible de trouver des matériaux présentant une autre architecture, ce qui sera le cas du composé présenté dans le chapitre V.

Solutions solides de métallophosphonates magnétiques

Une des voies de ce travail consista à explorer la synthèse de composés lamellaires constitués de deux cations magnétiques différents, tous deux présents en quantités différentes au sein de la couche inorganique afin d'étudier leur influence sur les propriétés magnétiques du matériau.

Ce type d'étude a été récemment reporté par D. Packiam et al.⁷⁰ pour des métallophosphonates lamellaires à base de cobalt de formules $\text{ACo}(\text{O}_3\text{PR})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ et $\text{ACo}(\text{O}_3\text{P-R-PO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ avec A = Ca, Sr, Ba; R = Phenyl.

⁶⁹ J.-M. Rueff, V. Caignaert, A. Leclaire, C. Simon, J.-P. Haelters, P.-A. Jaffrès, CrystEngComm2009, 11, 556.

⁷⁰ Elias Jesu Packiam, D.; Vidyasagar, K. *J. Solid State Chem.* **2018**, 268, 115–122

Nos recherches bibliographiques nous ont plus particulièrement amenées à considérer les travaux de Culp et al.⁷¹ qui ont mis en évidence la possibilité de synthétiser une solution solide de métallophosphonates à base de cobalt et manganèse. Dans cette étude les auteurs se basent sur les travaux de Cao et al.⁷² qui mettent en évidence la structure d'un composé de formule $Mn(PO_3C_6H_5)(H_2O)$ isotype du composé au cobalt. Fort de ces connaissances Culp et al. rapportent l'étude qu'ils ont menée sur des composés de formules $Mn_xCo_{1-x}(PO_3C_6H_5)(H_2O)$ avec $0 < x < 1$. Ces composés décrits comme des solutions solides possèdent la même structure que les composés purs et une architecture lamellaire où la couche inorganique pseudo- pérovskite, est constituée d'octaèdres de cobalt CoO_6 et d'octaèdres de manganèse MnO_6 répartis de façon aléatoire au sein de celle-ci et régulièrement espacés par une double couche organique (Figure 19). Les auteurs rapportent également le comportement magnétique de ces matériaux et déterminent une mise en ordre magnétique à longue distance de type antiferromagnétique canté. Enfin, pour les membres riches en cobalt de cette solution solide une magnétisation négative est observée.

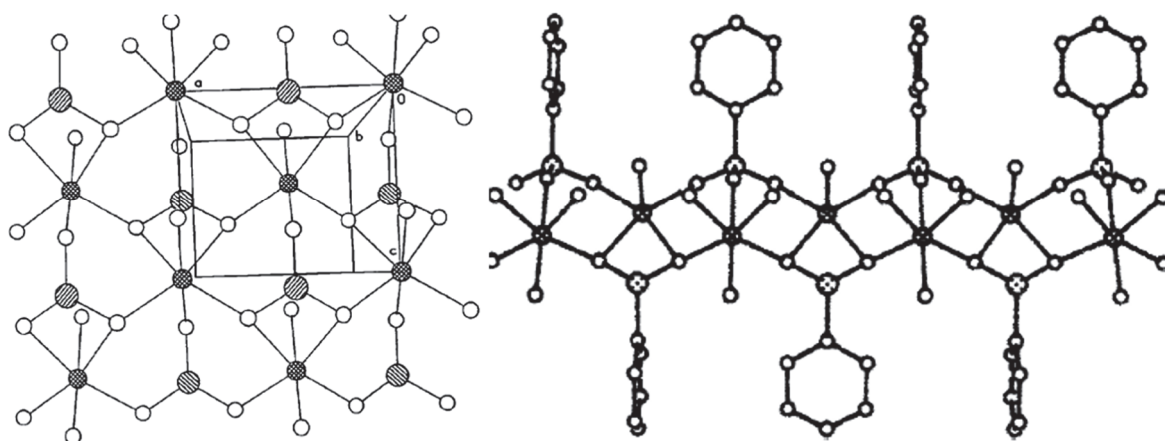


Figure 19 : représentation de la structure du composé $Mn(PO_3C_6H_5)(H_2O)$ isotype de la solution solide de formule générale $Mn_xCo_{1-x}(PO_3C_6H_5)(H_2O)$ avec $0 < x < 1$.⁷¹

Pour cette thèse nous présenterons au chapitre III les résultats de l'étude que nous avons menés sur des composés de formule $Mn_xCo_{1-x}(H_2O)(PO_3-CH_2-C_6H_5)$ à la couche inorganique d'architecture similaire à celle décrite par Culp et al. Nous présenterons tout particulièrement la structure des composés et les comportements magnétiques obtenus lors de l'étude des composés $Mn_{1-x}Co_x(H_2O)(PO_3-CH_2-C_6H_5)$ pour lesquels $X=0; 0.25; 0.5; 0.75$ et 1 .

⁷¹ Culp, J. T.; Fanucci, G. E.; Watson, B. C.; Nicole Morgan, A.; Backov, R.; Ohnuki, H.; Meisel, M. W.; Talham, D. R. *J. Solid State Chem.* **2001**, *159* (2), 362–370.

⁷² Cao, G.; Hong, H. G.; Mallouk, T. E. *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25* (9), 420–427.

Enfin dans le chapitre IV nous étudierons l'influence de la substitution d'atome de cobalt par des atomes de zinc dans les composés de formule $\text{Co}_3(\text{PO}_3\text{-C}_6\text{NO}_2\text{H}_4)(\text{OH})_2$ ainsi que l'influence de cette substitution sur l'évolution du comportement magnétique de ces matériaux.

CHAPITRE II : Techniques expérimentales

Chapitre II : Techniques expérimentales

L'ensemble de ce chapitre est dédié aux techniques expérimentales employées tout au long de ces trois ans pour mener à bien ce travail de thèse. Ce chapitre débutera par la description des diverses méthodes utilisées pour les synthèses des matériaux présentés plus tard dans ce manuscrit. Dans un second temps nous détaillerons les méthodes et appareillages utilisés pour la caractérisation des matériaux aussi bien du point de vue structural que de leurs propriétés physiques.

Méthodes de synthèses

Synthèse hydrothermale : chauffage dit « conventionnel ».

Durant cette thèse, ce mode de synthèse a été le plus employé, car il permet l'obtention de phases cristallisées constituées de monocristaux. Toutefois cet équipement ne donne aucune information in situ sur les mécanismes de cristallisation des composés ou aux paramètres intervenant sur celle-ci comme la pression ou la température.

Le Procédé de chauffage dit « conventionnel », est un procédé de synthèse hydrothermale utilisant un système de chauffage par convection à basse pression (<200 bars) et pour des températures pouvant aller jusqu'à 250°C. Cette méthode de synthèse s'effectue au sein d'un réacteur composé de deux parties. La première est un insert en polytétrafluoroéthylène (PTFE) venant s'insérer dans un autoclave en acier inoxydable de la marque Berghof de type DAB-2.

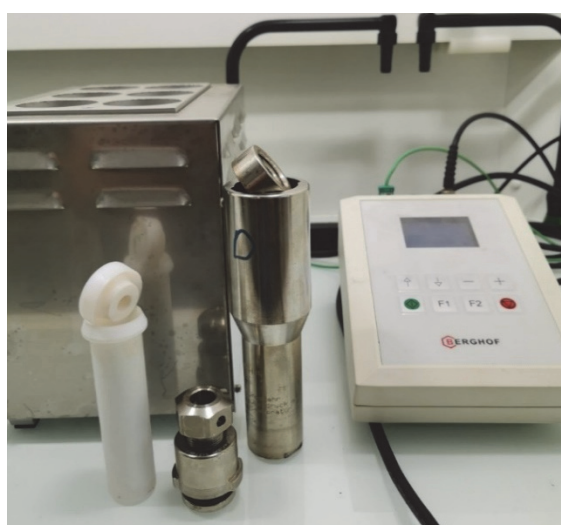


Figure 20 : Réacteur de type DAB-2 de la marque Berghof®, utilisé pour les synthèses hydrothermales en chauffage conventionnel.

Les réactifs sont introduits à l'intérieur de la chemise en PTFE et mis en solution qui est ensuite fermée avec un bouchon en PTFE et insérée dans l'autoclave en acier inoxydable. L'autoclave est fermé par un écrou en appui sur une plaque de pression assurant l'étanchéité de la chemise et scellé à l'aide d'une clé à pipe dynamométrique avec un moment de force de 15N.m. L'utilisation de cette clé assure que toutes les synthèses seront réalisées à la même pression par souci de reproductibilité. Les autoclaves sont ensuite chauffés, selon un cycle thermique défini, par un bloc chauffant en acier composé de résistances.

Chauffage micro-onde

Lors de cette thèse la synthèse hydrothermale par chauffage micro-onde a également été employée pour la formation de matériaux hybrides en grande quantité ou se présentant sous forme de poudres cristallines. Les synthèses ont été réalisées à l'aide d'un micro-onde Biotage initiator+. Les réactifs sont introduits et mis en solution dans des ampoules en verre de capacité variant de 0.2 à 20ml.



Figure 21 : Fiole de synthèse de 0.2ml à 20ml pour micro-ondes BiotAge Initiator+®



Figure 22 : Biotage initiator+

L'ampoule est ensuite scellée avec un septum et insérée dans le micro-onde. Ce micro-onde émet une onde de fréquence de 2.45 GHz pour une puissance variant de 0 à 400W permettant d'atteindre des températures allant de 40°C à 300°C. Cette technique présente deux avantages : la synthèse de matériaux sous forme de poudres parfaitement cristallisées et un temps d'exécution extrêmement court comparé à la synthèse par chauffage « conventionnel ».

Synthèse en ballon

Cette méthode de synthèse est empruntée à la chimie organique, où les réactifs sont introduits dans un ballon en verre et mis en solution dans celui-ci. Le ballon contenant les réactifs est ensuite placé dans un bain d'huile, reposant sur une plaque chauffante, et surmontée d'une colonne de refroidissement. Cette voie de synthèse permet la synthèse de très fines poudres très bien cristallisées et permet également de suivre visuellement la réaction. Cette méthode ne peut être appliquée et généralisée à l'ensemble des matériaux compte tenu du fait que le ballon jouant le rôle d'enceinte n'est pas scellé et que la température de réaction ne peut dépasser la température d'ébullition du solvant.

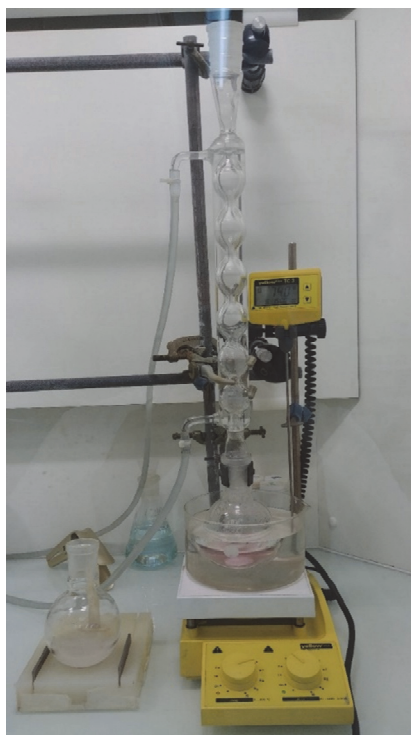


Figure 23 : montage de la technique de synthèse en ballon

Caractérisations structurales et microstructurales.

Diffraction des rayons-X sur poudres.

Lors de cette thèse l'ensemble des matériaux synthétisés ont été caractérisés par diffractions des rayons-X sur poudres préalablement à toutes études physico-chimiques. L'utilisation de cette méthode permet de déterminer les phases en présence, la pureté des échantillons et leur degré de cristallinité. En effet c'est lors de l'analyse de poudres cristallines, donc d'objets ordonnés périodiquement dans les trois dimensions de l'espace, que cette technique permet l'obtention du plus grand nombre d'informations.

Les diffractomètres poudres et leurs configurations.

Lors de cette étude, deux types de diffractomètres ont été utilisés pour enregistrer les clichés de diffraction de nos échantillons.

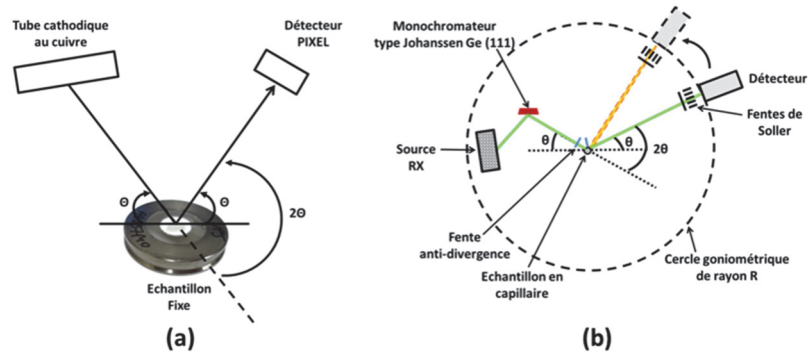


Figure 24 : Représentation des deux configuration des diffractomètres poudres (a) configuration Bragg-Brentano, (b) configuration Debye-Scherrer.

Les premiers de ces instruments, sont deux diffractomètres de la marque Panalytical X'pert Pro équipés d'un détecteur PIXEL, utilisés pour des analyses rapides et de routine. Le premier est équipé d'une anticathode au cuivre tandis que le second possède une anticathode au cobalt. Ces diffractomètres sont munis d'un goniomètre en configuration Bragg-Brentano en configuration $\theta-\theta$ dans laquelle l'échantillon reste fixe alors que la source de rayons-X et le détecteur se déplacent de façon symétrique. Les faisceaux incidents sont composés des raies $\text{CuK}_{\alpha 1}$ ($\lambda=1.54059 \text{ \AA}$) et $\text{CuK}_{\alpha 2}$ ($\lambda=1.54443 \text{ \AA}$) pour le tube au cuivre et des raies $\text{CoK}_{\alpha 1}$ ($\lambda=1.788996 \text{ \AA}$) et $\text{CoK}_{\alpha 2}$ ($\lambda=1.792835 \text{ \AA}$) pour le tube au cobalt. Les paramètres instrumentaux de ces machines sont calibrés grâce à un échantillon de référence de LaB_6 . Le temps d'acquisition des diffractogrammes est de 15 minutes pour des valeurs de 2θ allant de 5° à 90° .



Figure 25 : Diffractomètre poudre PANalytical X'Pert PRO

Le deuxième type de diffractomètre est un D8 Advance Vario1 de la marque Bruker équipé d'une anticathode de cuivre, d'un monochromateur en germanium type Johansson aligné selon le plan (111) et d'un détecteur LynxEye. L'échantillon est placé dans un capillaire ou sur un support creux en silicium. Le temps d'acquisition d'un diagramme de diffraction est de 1 heure à plusieurs heures. Le domaine angulaire est déterminé à partir des données fournies par les analyses des rayons-X de routines. Cet instrument a été utilisé uniquement pour les mesures de diffraction en températures, pour ce faire l'appareil est équipé d'une chambre haute température Anton Paar HTK1200N dont la température varie de 20 à 1200°C.



Figure 26 : Diffractomètre poudre Bruker D8 Advance.

Préparations des échantillons

Plusieurs méthodes de préparation ont été utilisées pour réaliser les analyses de diffraction des rayons-X sur poudres. Pour la première méthode, les composés sont broyés dans un mortier en agate et les poudres obtenues sont disposées sur un support en verre dépoli ou en silicium. L'ajout d'une goutte d'éthanol sur cette préparation permet une meilleure répartition aléatoire des grains pour limiter l'orientation préférentielle. La deuxième méthode consiste à déposer de l'éthanol sur le support DR-X puis à venir saupoudrer le composé, sous forme de poudre, au-dessus du support toujours dans le but d'obtenir une répartition statistique de l'orientation des cristallites et dans le but de limiter l'orientation préférentielle. Il est à noter que la deuxième méthode limite beaucoup mieux l'orientation préférentielle et qu'elle fonctionne encore mieux lorsque l'on n'a pas à broyer les composés déjà sous forme de fine poudre.

Lors de cette thèse les meilleurs résultats ont été obtenus en couplant synthèses par voie micro-onde ou ballon et de la deuxième méthode de préparation.

Pour les mesures en température sur le D8 Advance Vario1 seuls les échantillons provenant des synthèses par chauffage micro-onde ou ballon ont été utilisés. Lors de ces mesures, un support carré en silicium est rempli avec de la poudre puis arasé à l'aide d'une lame de rasoir.

Diffraction des rayons-X sur monocristaux

Lors de cette étude, toutes les structures de nos composés ont été résolues à l'aide de la diffraction des rayons-X sur monocristal. Cette technique complémentaire à la diffraction des rayons-X sur poudre permet d'accéder à la structure atomique des matériaux et présente l'avantage de ne pas être dépendante de la méthode de préparation de l'échantillon. Elle permet ainsi de s'affranchir du phénomène d'orientation préférentiel qui peut apparaître dans la méthode des poudres. En revanche cette méthode est directement impactée par le choix et la sélection du cristal à analyser.

Appareillage et configuration

Deux diffractomètres ont été utilisés pour les résolutions structurales de nos matériaux. Le premier diffractomètre présent au laboratoire CRISMAT est un appareil Rigaku XtaLaB Synergy équipé d'une source au molybdène ($K\alpha = 0.71073 \text{ \AA}$) et d'une source au cuivre ($K\alpha = 1.54184 \text{ \AA}$). Cet appareil est également muni d'un détecteur de photon EIGER R 1M de la marque Dectris.

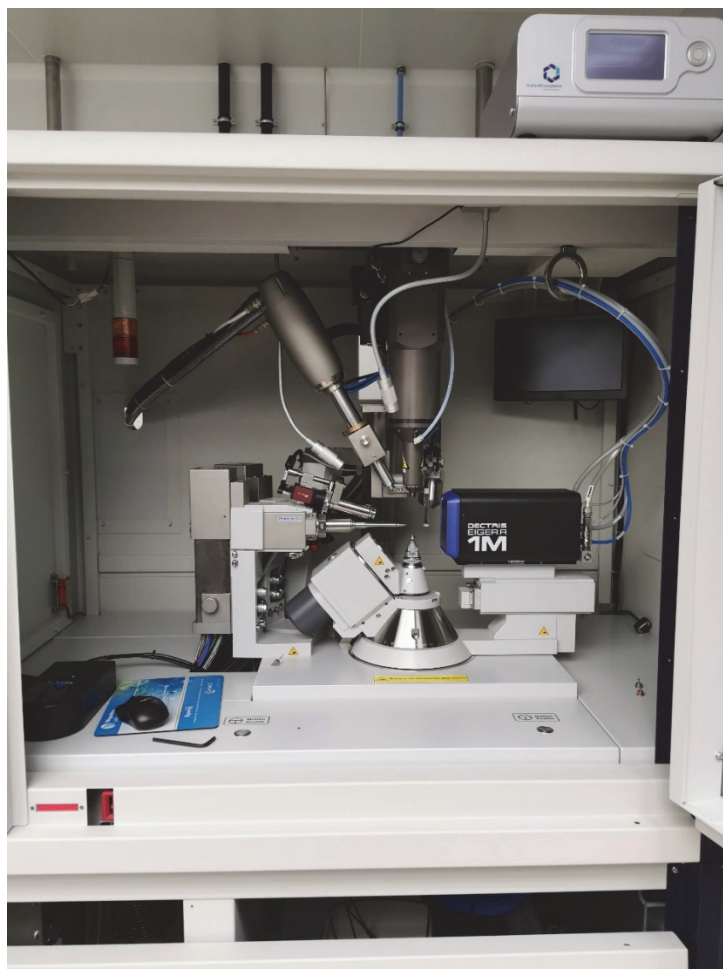


Figure 27 : diffractomètre monocristal Rigaku XtaLab Synergy

Le deuxième diffractomètre, celui du laboratoire de chimie moléculaire et thio-organique (LCMT), est un appareil Bruker-Nonius KappaCCD équipé d'une source au molybdène et les analyses réalisées sur cet appareil ont été conduites à 150K en collaboration avec Jean-François Lohier (IE, LCMT).

Préparation des échantillons

Concernant les structures résolues en utilisant le diffractomètre présent au laboratoire CRISMAT de la marque Rigaku, le mode opérationnel est décrit ci-dessous.

La sélection des cristaux a été effectuée sous lumière polarisée à l'aide d'un microscope stéréographique Zeiss V20. Cet équipement permet de vérifier la taille de l'échantillon et de sélectionner un échantillon monocristallin présentant le moins possible de macles. En effet sous l'action de la lumière polarisée lors qu'un échantillon présente plusieurs individus ou encore des macles la lumière passant à travers celui-ci sera déviée et l'échantillon présentera différentes couleurs lors de l'observation. Une fois le sujet sélectionné celui-ci est prélevé avec une aiguille et plongé dans une goutte d'huile Paratone pour le nettoyer des résidus qui pourrait être accrochés dessus. Il est

ensuite prélevé à l'aide d'une plume MiTeGen et fixé sur un support qui sera déposé sur un goniomètre quatre cercles motorisé.

Enregistrement et traitement des données expérimentales

Tout le processus de collecte de traitement des données est réalisé à l'aide du logiciel CrysAlis(Pro).

La première étape de la résolution consiste à effectuer une première acquisition d'une petite portion de l'espace réciproque pour se rendre compte de la qualité cristalline de l'individu étudié. Pour ce faire, le détecteur est placé à une distance de 40 mm à 60 mm de l'échantillon. Cette analyse rapide, en moyenne 10 secondes par clichés, permet de déterminer les diverses modalités et paramètres qui permettront un bon enregistrement. Le premier élément est le type de source à employer. En effet, une première mesure rapide est généralement effectuée avec la source au molybdène et si celle-ci ne permet pas une bonne définition de l'espace réciproque c'est la source au cuivre qui sera alors sélectionnée. Dans un second temps, l'enregistrement rapide permet également de vérifier la qualité du cristal sur les premiers clichés de diffraction. Il est possible de se rendre compte de la qualité des réflexions ainsi que l'unicité de l'individu analysé, mais aussi si celui-ci possède une mauvaise cristallinité, un désordre trop important ou la présence d'un trop grand nombre de macles. Dans ce cas, le cristal sera remplacé par un autre individu. En revanche si le cristal passe cette phase de test une pré-expérimentation d'environ 10 minutes est effectuée et permet la détermination des paramètres de maille ainsi que le réseau de Bravais du cristal.

Il est alors possible de déterminer les paramètres expérimentaux permettant d'obtenir la globalité de l'espace réciproque du cristal, pour cela la stratégie d'acquisition est calculée et optimisée pour avoir une redondance des mesures de 4, une complétude supérieure à 98%, ainsi qu'un temps de mesure le plus court possible. La dernière étape avant la résolution structurale des composés est l'intégration des données de diffraction qui s'effectue également à l'aide de la suite CrysAlis(pro).

Résolution structurale et « pattern matching »

Résolution structurale

La résolution structurale des composés est réalisée avec l'aide de deux logiciels. Le premier est Jana2006 en utilisant le programme Superflip⁷³ basé sur la méthode de « charge flipping »⁷⁴ qui est

⁷³ Palatinus L., Chapuis G. (2007): Superflip - a computer program for the solution of crystal structures by charge flipping in arbitrary dimensions. *J. Appl. Cryst.* **40**, 786-790

⁷⁴ Oszlanyi & Suto, 2004

une méthode à deux espaces. L'affinement de structure est effectué par la méthode de Rietveld sur le même logiciel. Lors de cette étape, la position des atomes va être affinée ainsi que celles des angles et des distances entre atomes. Cette étape permet également d'affiner les paramètres de vibration thermique des atomes.

Le deuxième logiciel qui a été exploité est le logiciel Olex2 couplé à la suite ShelX. Les résolutions structurales effectuées avec ce logiciel ont été effectuées en utilisant des méthodes directes (ShelXS) ou sur les méthodes à deux espaces (ShelXT, olex2.solve)^{75,76}. L'affinement des structures sur ce logiciel est réalisé avec ShelXL qui utilise la méthode des moindres carrés.

Les fichiers CIFs réalisés avec l'un ou l'autre des logiciels sont ensuite importés dans un éditeur de structure comme le logiciel Diamond.

Pattern matching

Un diagramme de diffraction des rayons-X sur poudre est la signature propre et unique d'un composé. Effectivement la position des pics de réflexion est dépendante des paramètres h, k, l donc directement lié aux paramètres de maille $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$. Quant à l'intensité des pics elle dépend de l'arrangement des atomes dans le matériau. C'est cette singularité qui permet l'analyse des phases synthétisées en les comparant aux bases de données des structures déjà décrites. Lors de cette étude cette comparaison est réalisée à l'aide de différentes bases de données (COD, PDF2 et base HighScore) intégrées au logiciel X'Pert HighScore Plus. Afin de s'assurer de la pureté du matériau synthétisé ou de confirmer qu'il n'a pas encore été décrit. La deuxième analyse permise sur les diagrammes de diffractions sur poudre est le « pattern matching » qui combine les deux techniques de diffraction des rayons-X sur poudre et monocristal. Cette analyse est réalisée à l'aide du logiciel Jana2006 et de la méthode d'affinement de Le Bail. Cette méthode se base sur la comparaison entre le diagramme obtenu par diffractions sur poudre et le diagramme calculé grâce aux fichiers CIF. Pour ce faire de nombreux paramètres sont affinés comme le paramètre d'échelle, les paramètres dits « non structuraux » comme les paramètres de mailles $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$, le fond continu, le décalage à l'origine, ou encore les paramètres de profil de raie, comme la détermination de leurs formes (type Gaussienne, Lorentzienne ou une combinaison des deux formes, type Pseudo-Voigt) ou leurs asymétries ou encore leurs largeurs à mi-hauteur. Cette analyse nous permet de nous assurer que l'ensemble de la synthèse correspond à la structure déterminée sur un monocristal. Il est à noter que cette étape est réalisée pour chaque reproduction de synthèses.

⁷⁵ G.; M. Sheldrick *Acta Cryst.* (2015)

⁷⁶ Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H. J. *Appl. Crystallogr.* **2009**, *42* (2), 339–341.

Microscope électronique à balayage

Au cours de cette thèse, la technique de microscopie électronique à balayage a été utilisée en premier lieu en mode image, afin d'avoir accès de façon rapide à la morphologie et à la taille de nos cristallites. Dans un second temps l'imagerie a été couplée à la technique EDS et à la cartographie EDS afin de déterminer les proportions et les cartographies des éléments présents dans nos matériaux. Ces analyses ont été effectuées sur des MEB de la marque ZEISS et JEOL.

Caractérisation des propriétés physiques

Propriétés magnétiques

Les mesures de propriétés magnétiques ont été réalisées en utilisant un magnétomètre à SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) de la marque Quantum Design en mode continu. Cet instrument permet de mesurer l'aimantation et la susceptibilité magnétique d'un matériau en fonction de la température (300K à 2K pour nos mesures) et/ou d'un champ magnétique appliqué (de 0 à 6 Tesla) jusqu'à des valeurs de l'ordre de 10^{-8} e.m.u. Il est alors possible de déterminer les caractéristiques ferro-, ferri-, antiferromagnétique d'un composé.

Pour réaliser ces mesures, les échantillons sont placés dans des gélules en cellulose diamagnétique sous forme de poudres ou monocristaux. La gélule une fois fermée, est insérée au milieu d'une paille également diamagnétique et scotchée à celle-ci. Cette paille est ensuite placée au bout d'une canne de mesure et introduite dans l'enceinte du SQUID. L'échantillon, après centrage, est refroidi et mesuré jusqu'à la température de 2K sous champ nul, une fois à 2K un léger champ magnétique de 100 Oe est appliqué à l'échantillon puis celui-ci est réchauffé jusqu'à la température de 300K. Cette partie de mesure est appelée ZFC (Zero Field Cooled). Une fois à 300K l'échantillon est refroidi jusqu'à 2K en maintenant le champ magnétique appliqué constant, permettant de mesurer une seconde fois la susceptibilité magnétique du composé sur une même gamme de température. Cette partie de la mesure est appelée FC (Field cooled).

Une fois les données enregistrées et importées sur un logiciel de traitement de données numériques (dans notre cas le logiciel Origin) et les valeurs des moments mesurés permettent d'accéder aux valeurs de χ . Les valeurs des moments sont transformées à l'aide de la formule suivante :

:

$$\chi = \text{moment}(emu) * \frac{M \left(\frac{g}{mol} \right)}{m(g) * \text{champ appliqué}}$$

Une fois la susceptibilité χ déterminée la courbe de formule $1/\chi$ est tracée et admet dans la zone des hautes températures une partie linéaire où est applicable la loi de Curie-Weiss.

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

Cette équation permet donc de déterminer la constante de Curie du composé en posant

$$\frac{1}{\chi} = \frac{1}{C}T + \frac{\theta}{C}$$

et permet également de déterminer le moment effectif du composé à l'aide de la formule

$$\mu_{eff} = \sqrt{8 * C_{curie}}$$

Analyses thermogravimétriques

L'analyse thermogravimétrique (ATG) permet de suivre la perte de masse d'un composé en fonction de la température sous une atmosphère contrôlée (mélange N₂/O₂, N, ...). Grâce à cette technique il a été possible de déterminer la stabilité thermique des matériaux étudiés, la présence d'eau dans leur structure et si oui le nombre de molécules d'eau par formule unitaire et également de déterminer le ratio M/P à partir du pyrophosphate formé à haute température (1000°C). L'ensemble de ces informations permet de confirmer la formule moléculaire du composé synthétisé.

Les analyses thermogravimétriques ont été effectuées au laboratoire sur des appareils SETARAM TAG92 et SETSYS Evolution dans une gamme de température allant de la température ambiante jusqu'à 1000°C en suivant une rampe de température de 3°C/min. Lors de la réalisation de ces analyses, les composés sont placés dans des creusets en platine ou en alumine et introduits dans l'appareil, l'ensemble de la mesure s'effectue sous flux d'air ou de diazote. La température maximale a été sélectionnée de façon à ce que toute la partie organique du composé soit éliminée par pyrolyse oxydante.

Les résidus obtenus après analyse sont analysés par diffraction des rayons X sur poudre de façon systématique pour déterminer leurs compositions.

Analyses élémentaires

Les analyses élémentaires ont été effectuées à l'aide d'un appareil ThermoQuest NA2500 au sein du Laboratoire de Chimie Moléculaire et Thio-organique (LCMT) de Caen. Cette technique permet de confirmer la pureté chimique des composés étudiés en déterminant le pourcentage de carbone, d'hydrogène et d'azote présents dans les matériaux étudiés. Son principe consiste à identifier ces éléments après une combustion « flash » à 1800 °C sous pression, en présence d'oxygène et sous flux d'hélium.

Mesures optiques

L'ensemble des mesures optiques a été réalisé avec Julien Cardin (IR de l'Université de Caen) du Centre de recherche sur les ions, les Matériaux et la Photonique (CIMAP) de Caen.

Mesure d'absorbance

Le but de la spectroscopie d'absorbance est d'étudier les interactions entre un matériau et un rayonnement lumineux.

Les spectres d'absorbances sont réalisés entre 200nm et 860nm avec un spectrophotomètre UV/Vis de la marque Perkin-Elmer Lambda 1050 en mode transmittance spéculaire en incidence normale muni d'une sphère intégrante. Les échantillons sont réalisés en plaçant une fine couche du composé sous forme de poudre ou de cristaux entre deux plaques de quartz de la marque Suprasil® de la compagnie Hellma Analytics.

Photoluminescence

La photoluminescence est un processus dans lequel une substance irradiée par des photons les absorbe avant d'en réémettre. Les mesures ont été réalisées en utilisant un laser Crylas FQCW266 de longueur d'onde $\lambda=266\text{nm}$ avec une puissance moyenne de 27mW et un faisceau 1mm^2 à température ambiante. Les spectres sont enregistrés sur des échantillons de poudres ou de cristaux placés entre deux lames de quartz Suprasil® qui est ici un matériau optiquement inactif.

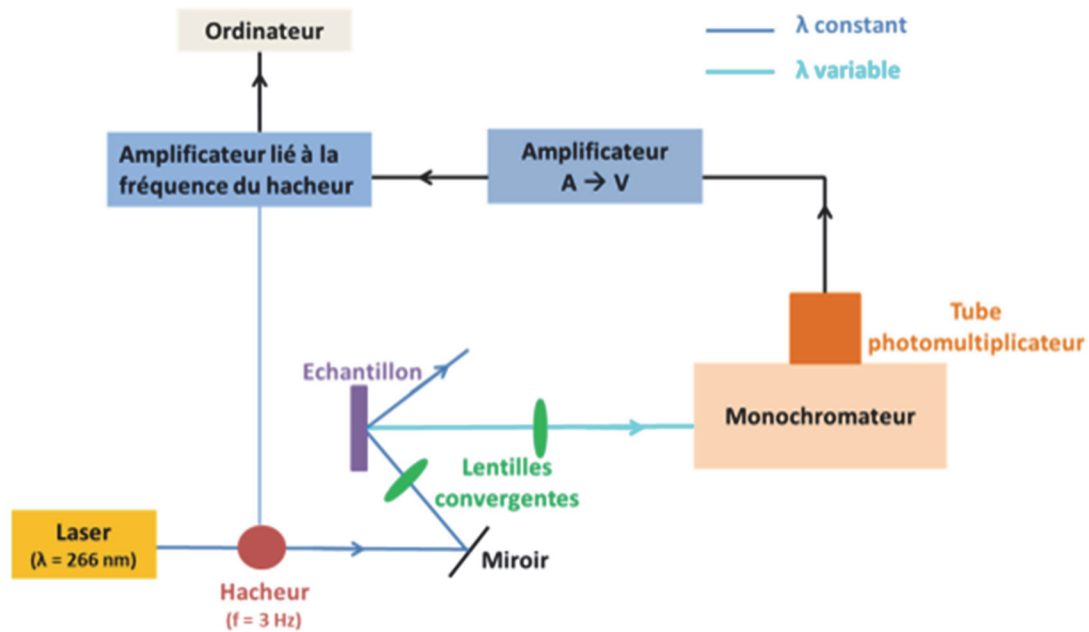


Figure 28 : Représentation schématique du montage expérimental de mesures de photoluminescence. [thèse Clarisse Bloyet]⁷⁷

Dans ce dispositif de mesure, le laser est dans un premier temps haché à la fréquence de 3 Hz puis focalisé sur l'échantillon avec un angle incident de 45° grâce à des miroirs et lentilles convergentes. À la suite de cette étape une partie des photons émis est collectée par un monochromateur de la marque Horiba Jobin-Yvon Triax 180. L'acquisition du signal est réalisée par un tube photomultiplicateur Hamatsu R5108 couplé à un amplificateur de transimpédance Femto DLPCA-200 permettant de convertir le signal recueilli en un signal de tension lui-même transmis et filtré par un amplificateur de verrouillage SR830 de fréquence identique à la fréquence du hacheur. Pour terminer l'acquisition du signal est réalisé à l'aide du logiciel LABVIEW permettant de traduire graphiquement l'intensité lumineuse réémise en fonction des longueurs d'onde détectées.

Spectroscopie d'absorption atomique

Les mesures de spectroscopie d'absorption atomiques (SAA) ont été réalisées à l'aide d'un appareil de la marque Agilent technologie. Cette méthode de caractérisation ne peut être utilisée que pour doser des cations métalliques. Pour réaliser ces mesures, le composé analysé est dissous dans une faible quantité d'acide et dilué dans un fort volume d'eau déminéralisée (concentration variable suivant le métal dosé) permettant la formation de la solution mère. Cette solution mère est ensuite diluée jusqu'à l'obtention d'une concentration comprise dans une gamme de concentration donnée par le

⁷⁷ Bloyet, C. Métallophosphates bidimensionnels luminescents et magnétiques : relation structure-propriétés. phdthesis, Normandie Université, 2018.

fournisseur. Pour réduire les incertitudes de mesure, trois solutions filles sont créées à partir de la solution mère et ce processus est réalisé sur deux solutions mères pour permettre d'obtenir une valeur moyenne de ces si solutions filles. Une fois ces opérations effectuées les solutions filles sont analysées. Pour cela l'échantillon liquide est aspiré puis nébulisé et atomisé par une flamme, à ce moment l'échantillon est irradié par une source lumineuse provenant d'une lampe à cathode creuse correspondant à l'échantillon analysé. Les atomes se retrouvent alors dans un état excité et vont par conséquent émettre de l'énergie sous forme de radiation lumineuse en se désexcitant. Un détecteur placé en face de la lampe mesure la lumière absorbée par les atomes libres et convertit ces informations pour nous permettre d'accéder à l'absorbance de l'échantillon étudié qui par la loi de Beer-Lambert permet de déterminer la concentration du métal présent dans l'échantillon.

CHAPITRE III :

Métallophosphonates à base d'acide benzylphosphonique

Chapitre III : Métallophosphonates à base d'acide benzylphosphonique

Introduction

Nous venons de voir, dans les chapitres précédents, le contexte qui a motivé ce travail de thèse ainsi que les techniques expérimentales qui ont servi à le réaliser. Pour ce premier chapitre de résultats, nous nous sommes intéressés à une molécule commerciale l'acide benzylphosphonique qui est constituée d'un cycle aromatique phényl (C_6H_5) fonctionnalisé avec un groupement acide phosphonique ($-PO(OH)_2$) relié au cycle aromatique par un groupement méthyle (CH_2). Nous avons porté notre choix sur cette molécule organique simple pour plusieurs raisons. En premier lieu ce ligand, n'est que très peu décrit dans la littérature dans son utilisation comme précurseur de matériaux présentant une structure lamellaire. Seuls quelques articles trouvés dans la littérature présentent son utilisation dans la synthèse de benzylphosphonate à base d'aluminium^{78,79,80}. A contrario, ce ligand est décrit à de nombreuses reprises en tant que co-ligand^{81,82,83,84,85} impliqué dans la synthèse de matériaux présentant une structure en cage ou cluster. Le deuxième point nous ayant conduit vers l'utilisation de ce composé organique est sa « simplicité ». Effectivement n'étant constitué que d'un seul centre aromatique mono substitué cette molécule peut être apparentée à une référence pour les autres composés de cette thèse. La présence d'un groupe (CH_2) dans la molécule permet également d'introduire une flexibilité en son sein et d'étudier son influence sur la structure finale du matériau hybride et tout particulièrement dans sa couche organique qui pourra être comparée aux homologues obtenus à partir de l'acide phényle phosphonique. Ainsi, lors de ce chapitre nous nous intéresserons, dans un premier temps, à la synthèse de cinq nouveaux matériaux hybrides de formule générale $Mn_{1-x}Co_x(H_2O)(PO_3-CH_2-C_6H_5)$ (avec $x= 0; 0.25; 0.5; 0.75; 1$), ainsi qu'à la détermination structurale des composés $Mn(H_2O)(PO_3-CH_2-C_6H_5)$ et $Co(H_2O)(PO_3-CH_2-C_6H_5)$ obtenus pour des valeurs de $x=0$ et $x=1$. Puis dans un second temps, nous étudierons le comportement magnétique de ces deux composés ($x=0$ et 1) et nous finirons ce chapitre par une troisième partie dans laquelle nous étudierons l'influence

⁷⁸Chaplais, G.; Le Bideau, J.; Leclercq, D.; Mutin, H.; Vioux, A. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10* (7), 1593–1601.

⁷⁹Packiam, D. E. J.; Vidyasagar, K. *J. Solid State Chem.* **2019**, *270*, 35–44.

⁸⁰Zakowsky, N.; Hix, G. B.; Morris, R. E. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10* (10), 2375–2380.

⁸¹Langley, S. K.; Helliwell, M.; Teat, S. J.; Winpenny, R. E. P. *Dalton Trans.* **2012**, *41* (41), 12807–12817.

⁸²Langley, S. K.; Helliwell, M.; Teat, S. J.; Winpenny, R. E. P. *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (2), 1128–1134.

⁸³Packiam, D. E. J.; Vidyasagar, K. *J. Solid State Chem.* **2019**, *270*, 35–44.

⁸⁴Pineda, E. M.; Tuna, F.; Zheng, Y.-Z.; Winpenny, R. E. P.; McInnes, E. J. L. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (23),

⁸⁵Zheng, Y.-Z.; Evangelisti, M.; Tuna, F.; Winpenny, R. E. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (2), 1057–1065.

que peuvent avoir des substitutions de type solution solide sur les propriétés magnétiques de matériaux de formule $Mn_{1-x}Co_x(H_2O)(PO_3-CH_2-C_6H_5)$ $x= 0.25; 0.5; 0.75$.

Synthèses et études structurales

Comme précédemment énoncé dans l'introduction de ce chapitre, dans cette partie nous nous intéresserons à la synthèse des cinq matériaux de la famille correspondant aux formules $Mn_{1-x}Co_x(H_2O)(PO_3-CH_2-C_6H_5)$ avec $x= 0; 0.25; 0.5; 0.75; 1$ ainsi qu'à la résolution structurale des deux composés extrêmes correspondants à $x=0$ et $x=1$.

Recristallisation du ligand en vue de son étude structurale

Pour la synthèse de nos matériaux, le ligand que nous avons utilisé est un ligand commercial que nous avons reçu sous forme de poudre. Disposant d'une grande quantité de cette molécule, nous nous sommes dans un premier temps intéressés au fait de savoir s'il nous été possible de cristalliser celui-ci dans le but de déterminer sa structure. Pour ce faire, plusieurs protocoles ont dû être testés pour aboutir à la formation de cristaux analysables par diffraction de rayons X ou de poudres finement cristallisées. Ainsi la première méthode employée dans ce but se base sur la méthode de la synthèse hydrothermale. Dans cette méthode 0,5g d'acide benzylphosphonique sont insérés dans une chemise en PTFE et dissous dans 10ml d'eau osmosée, la chemise est ensuite placée dans un autoclave en acier (appelé couramment 'bombe') et scellée à l'aide d'une clef à pipe dynamométrique. Cette bombe est chauffée à la température ambiante jusqu'à 140°C en 1 heure, puis laissée à cette température pendant 1 heure et finalement refroidie à la température ambiante toujours en 1 heure. Malheureusement cette méthode n'a pas permis d'aboutir à la cristallisation du ligand. La seconde méthode utilisée pour cette cristallisation est la synthèse hydrothermale assistée par chauffage micro-onde au moyen d'un four de la marque BiotAge. Pour cette seconde méthode 0,5g de composés sont insérés dans une ampoule en verre de 30ml initialement prévue pour la synthèse micro-onde et dissous dans 10ml d'eau osmosée. Le mélange est ensuite scellé et placé dans la cavité chauffante du micro-onde et chauffé en 3 minutes jusqu'à la température de 140°C, puis laissé à cette température pendant une heure et refroidi sous air comprimé à la température ambiante en 3 minutes. Cette technique, comme la précédente, n'a, elle non plus, pas permis l'obtention du ligand sous sa forme cristallisée. La dernière méthode utilisée est une méthode plus conventionnelle. En effet, pour cette dernière 0,5g du composé sont dissous dans 10ml d'eau osmosée et 5ml d'éthanol dans un bécher

muni d'un agitateur magnétique et agité jusqu'à dissolution complète du composé. Il est alors placé dans une boîte de Petri qui est recouverte de parafilm[®] percé. Après évaporation du solvant, le composé se présente sous forme d'aiguille, mais malheureusement aucune de ces aiguilles n'a pu être utilisée pour la résolution structurale du ligand par diffraction des rayons X sur monocristal. Toutefois ces aiguilles ont permis une résolution structurale du ligand par diffraction des rayons X par la méthode des poudres que nous présenterons dans la partie résolution structurale de ce chapitre.

Synthèses hydrothermales des composés $Mn_{1-x}Co_x(H_2O)(PO_3-CH_2-C_6H_5)$

La série de métallophosphonates $Mn_{1-x}Co_x(H_2O)(PO_3-CH_2-C_6H_5)$ (avec $x = 0; 0.25; 0.5; 0.75; 1$) a été synthétisée par voie hydrothermale par chauffage conventionnel permettant d'obtenir les matériaux sous forme de cristaux présentant une allure de plaquettes. Les composés extrêmes sont incolores et violets respectivement pour le composé 100% manganèse ($x=0$) et 100% cobalt ($x=1$). Pour les solutions solides ou $x=0.25, 0.5, 0.75$, les couleurs des composés varient de rose clair au violet en fonction du pourcentage de cobalt. Ces matériaux ont été synthétisés en insérant dans une chemise en PTFE l'acide benzylphosphonique, le nitrate de manganèse et/ou de cobalt et de l'urée, puis mis en solution avec un volume constant d'eau distillée. L'ensemble des paramètres expérimentaux sont retranscrits dans le Tableau 1.

Sel de métaux de transition Acide benzylphosphonic Urée Eau distillée		
Mn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O (0.073 g, 0.3mmol, 1.5eq) H ₂ PO ₃ -CH ₂ -C ₆ H ₅ (0.05g, 0.3mmol, 1eq) (NH ₂) ₂ CO(0.017g, 0.3mmol, 1eq) H ₂ O (10ml)		
Mn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O (0.055 g, 0.22mmol, 0.75eq) Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (0.022 g, 0.08mmol, 0.25eq) H ₂ PO ₃ -CH ₂ -C ₆ H ₅ (0.05g, 0.3mmol, 1eq) (NH ₂) ₂ CO(0.017g, 0.3mmol, 1eq) H ₂ O (10ml)		

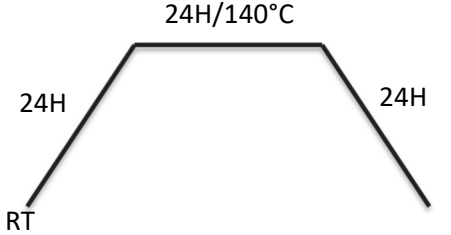
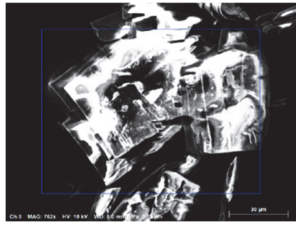
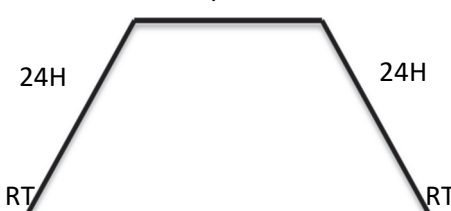
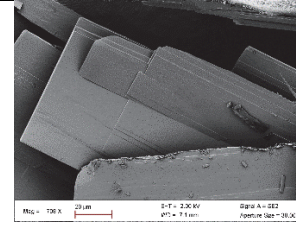
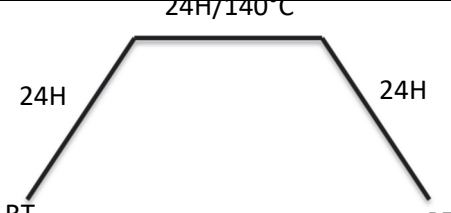
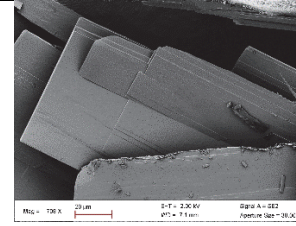
<p>Mn(NO₃)₂.4H₂O (0.036 g, 0.15mmol, 0.5eq) Co(NO₃)₂.6H₂O (0.042 g, 0.15mmol, 1.5eq) H₂PO₃-CH₂-C₆H₅ (0.05g, 0.3mmol, 1eq) (NH₂)₂CO(0.017g, 0.3mmol, 1eq) H₂O (10ml)</p>		
<p>Mn(NO₃)₂.4H₂O (0.02 g, 0.08mmol, 0.25eq) Co(NO₃)₂.6H₂O (0.063 g, 0.22mmol, 0.75eq) H₂PO₃-CH₂-C₆H₅ (0.05g, 0.3mmol, 1eq) (NH₂)₂CO(0.017g, 0.3mmol, 1eq) H₂O (10ml)</p>		
<p>Co(NO₃)₂.6H₂O (0.085 g, 0.3mmol, 1eq) H₂PO₃-CH₂-C₆H₅ (0.05g, 0.3mmol, 1eq) (NH₂)₂CO(0.017g, 0.3mmol, 1eq) H₂O (10ml)</p>		

Tableau 1 : Conditions de synthèses hydrothermales des composés $Mn_{1-x}Co_x(H_2O)(PO_3-CH_2-C_6H_5)$ avec $x= 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$

Comme nous pouvons le voir sur les images MEB présentes dans le Tableau 1, les matériaux cristallisent sous forme de fines plaquettes. Cette morphologie induit une orientation préférentielle qui complique sérieusement les analyses par diffractions des rayons X sur poudres. Les synthèses réalisées de cette façon pour les matériaux extrêmes ont permis d'obtenir des matériaux de qualité suffisante pour envisager une analyse par diffraction des rayons X sur monocristal des composés $x=0$ et $x=1$. Pour les valeurs intermédiaires de x , la structure cristalline n'a pu être déterminée par diffraction des rayons X sur monocristal faute d'échantillons adéquats. Le Tableau 2 présentent les pourcentages de cobalt et manganèse obtenus pour les composés pour lesquels $x= 0.25; 0.5; 0.75$.

Formule du composé	% en Co	% en Mn
Mn _{0.5} Co _{0.5} (H ₂ O)(PO ₃ -CH ₂ -C ₆ H ₅)	49	49
Mn _{0.25} Co _{0.75} (H ₂ O)(PO ₃ -CH ₂ -C ₆ H ₅)	23	76
Mn _{0.75} Co _{0.25} (H ₂ O)(PO ₃ -CH ₂ -C ₆ H ₅)	73	27

Tableau 2 : Pourcentages en cobalt et manganèse obtenus par absorption atomique pour les composé $x= 0.25, 0.5, 0.75$.

Analyses thermogravimétriques

Une fois la synthèse de nos matériaux réalisée, une analyse thermogravimétrique (ATG) a tout d'abord été réalisée sur ceux-ci. Cette analyse couplée à l'analyse par diffractions des rayons sur poudres des résidus obtenus, nous permet de déterminer avec précision la présence ou non de molécules d'eau au sein de nos et de confirmer leur formule chimique en déterminant le ratio métal/phosphore du pyrophosphate formé. La série des cinq composés étudiés dans ce chapitre présente des courbes de dégradation thermique possédant un schéma similaire composé de deux étapes comme le présente l'ensemble des courbes de la Figure 29. Ces processus de dégradations thermiques étant relativement similaires seule la courbe du composé au manganèse de formule $Mn(H_2O)(PO_3-CH_2-C_6H_5)$ sera explicitement décrite pour éviter une redondance de propos. Il est possible de voir sur la courbe d'ATG (Figure 29) de ce composé que celui-ci présente une stabilité thermique de la température ambiante jusqu'à 180°C, température à laquelle s'effectue une première perte de masse. Cette perte de masse dure jusqu'à la température de 240°C et correspond à 7.1% de la masse totale du composé. Cette perte de masse est en parfait accord avec la perte de masse théorique attendue de 7.4% correspondant à une molécule d'eau par formule unitaire et nous permet donc d'affirmer que notre composé est hydraté. De plus la température de départ de cette molécule d'eau nous donne une seconde information. En effet, cette température relativement élevée nous informe que cette molécule d'eau est une molécule d'eau de structure et non une molécule d'eau libre dont le départ aurait été observé aux alentours des cent degrés Celsius⁸⁶. Après cette étape de déshydratation, la courbe présente un palier de température entre 240°C et 265°C suivi par une forte perte de masse jusqu'à la température de 1000°C correspondant à la perte de 34.4% en masse du composé. Cette perte de masse est en accord avec celle attendue pour la dégradation de la partie organique C_7H_7 équivalant à une perte de masse théorique de 37%.

⁸⁶ Beubras, F.; Rueff, J.-M.; Perez, O.; Veillon, F.; Caignaert, V.; Lohier, J.-F.; Cardin, J.; Rogez, G.; Jestin, C.; Couthon, H.; Jaffrès, P.-A. *Dalton Trans.* **2020**, 10.1039.C9DT03947C.

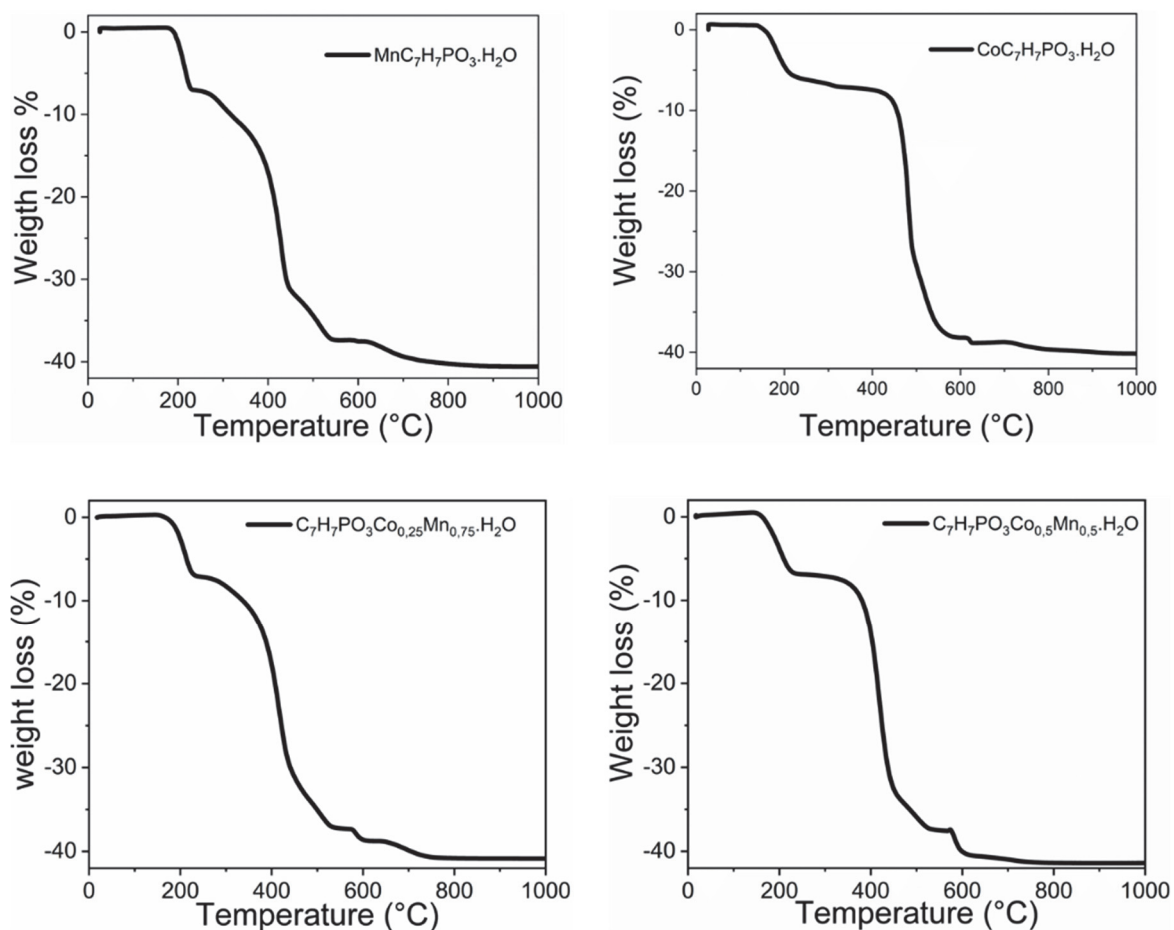


Figure 29: Courbes d'analyse thermogravimétriques des quatre composés de formule $M_{n-1-x}\text{Co}_x(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5)$ enregistrées de la température ambiante jusqu'à 1000°C sous flux d'air à une vitesse de 3°C/min

Le résidu obtenu en fin d'ATG a ensuite été analysé par diffraction des rayons X sur poudres et son diffractogramme comparé à différentes bases de données telles que la Crystallography Open Database (COD) ou la Powder Diffraction File (PDF) à l'aide du logiciel X'Pert HighScorePlus. Cette comparaison a permis de mettre en évidence que le résidu d'ATG correspondait au pyrophosphate de manganèse $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ confirmant la valeur du rapport Mn/P égale à 1 ainsi que la formule de notre composé. L'ensemble des valeurs relatives aux analyses thermogravimétriques des autres composés est retranscrit dans le Tableau 3 suivant.

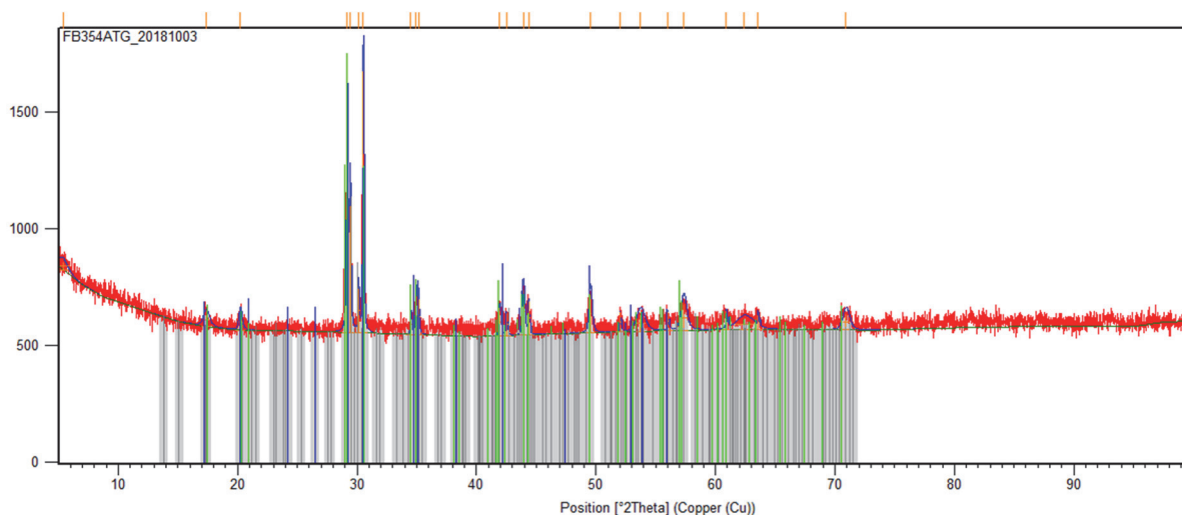


Figure 30: diffractogramme du résidu du composé $Mn_{0.5}Co_{0.5}(H_2O)PO_3-CH_2-C_6H_5$ montrant la présence de trois pyrophosphates de formule $Co_2P_2O_7$; $Mn_2P_2O_7$ et $Co_{0.55}Mn_{0.45}P_2O_7$.

	$Mn(PO_3-CH_2-C_6H_5)(H_2O)$	$Co(PO_3-CH_2-C_6H_5)(H_2O)$	$Mn_{0.25}Co_{0.75}(PO_3-CH_2-C_6H_5)(H_2O)$	$Mn_{0.5}Co_{0.5}(PO_3-CH_2-C_6H_5)(H_2O)$	$Mn_{0.75}Co_{0.25}(PO_3-CH_2-C_6H_5)(H_2O)$
1 ^{ère} perte de masse (%)	7.1	6.2	6.9	6.8	7.1
Gamme de température (°C)	180°C-234°C	135°C-250°C	133°C-243°C	146°C-242°C	156.8°C-241°C
Températures de fin et début de plateau (°C)	234°C-261°C	250°C-390°C	243°C-375°C	242°C-335°C	241°C-271°C
2 ^{ème} perte de masse (%)	33.6	33.9	33.7	33.7	34.6
Gamme de température (°C)	261-1000	390-1000	375°C-1000	271.7-1000	335-1000
Perte de masse totale	40.7	40.1	40.6	40.5	41.7

Tableau 3 : Récapitulatif des différentes pertes de masse ainsi que leurs températures.

Description structurale du ligand et des composés $Mn_{1-x}Co_x(H_2O)(PO_3-CH_2-C_6H_5)$ avec $x=0$ et $x=1$

Cette partie de chapitre est dédiée aux déterminations structurales du ligand et de nos composés $Mn_{1-x}Co_x(H_2O)(PO_3-CH_2-C_6H_5)$ avec $x=0$ et $x=1$. Nous verrons dans un premier temps les méthodes

employées pour résoudre la structure du ligand et dans un second temps nous regarderons en détail les structures des composés extrêmes, et nous finirons en examinant les solutions solides intermédiaires.

Structure du ligand

Pour réaliser l'étude structurale du ligand, quelques cristaux obtenus par évaporation lente ont été recueillis dans un mortier en agate puis broyés à l'aide d'un pilon. La poudre obtenue a ensuite été déposée sur un support pour diffraction des rayons X poudre en silicium monocristallin pour obtenir une meilleure qualité des données. Les données de diffraction ont été enregistrées sur un appareil Panalytical X'pert muni d'une source de rayons X au cuivre. Le diffractogramme présent Figure 31 a, dans un premier temps, été analysé à l'aide du logiciel HighScoreplus, permettant de déterminer une première métrique de la maille cristalline et également de donner une indication sur les groupes d'espaces possibles. Cette première analyse a donné une liste de mailles possibles, que nous pouvons voir sur la Tableau 4, déterminées en utilisant trois algorithmes différents : Treor, ITO, et DICVOL^{87,88,89}.

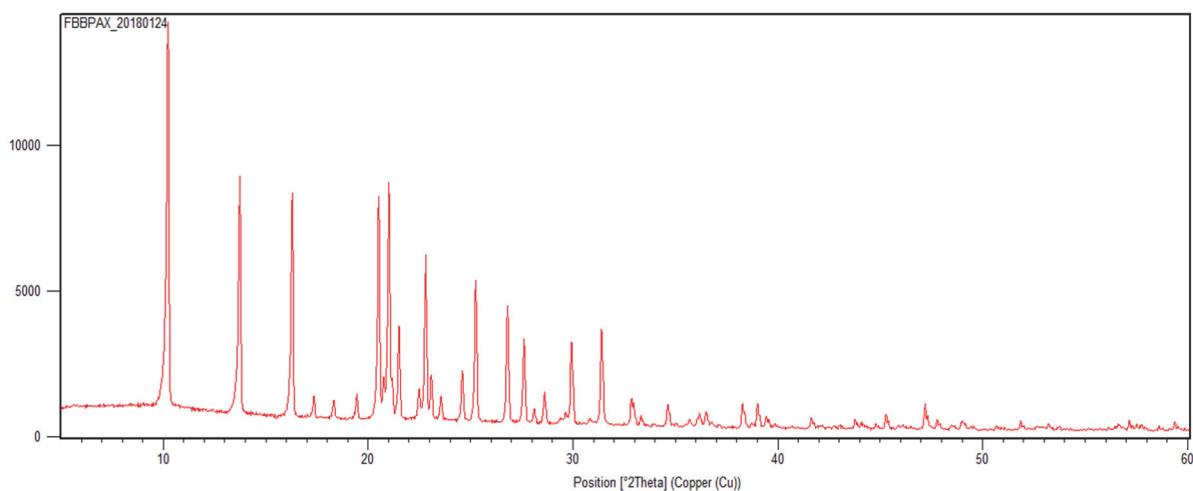


Figure 31 : Diagramme de diffraction des rayon-X sur poudre du ligand acide benzylphosphonique après recristallisation ayant servi à la résolution structurale de ce dernier

⁸⁷ A. Boultif ; D. Louër J. Appl. Cryst. (1991). 24, 987-993

⁸⁸ J. W. Visser Appl. Cryst. (1969). 2, 89

⁸⁹ P.E. Werner; L. Eriksson; M. Westdahl. J. Appl. Cryst. (1985). 18, 367-370

No.	a [Å]	b [Å]	c [Å]	Alpha [°]	Beta [°]	Gamma [°]	Cell Volume [Å ³]	Indexing Method	Not index...	FOM
1	8,2746	8,8693	10,9664	94,6463	84,2487	78,8169	781,3951	Treor		1 7,0000
2	8,2757	10,8995	10,9653	98,1687	84,2456	127,0083	781,6835	Treor		2 7,0000
3	8,7186	8,9616	10,9200	92,1021	95,8261	91,8397	847,6773	Treor		1 9,0000
4	9,6924	10,4475	11,7293	111,1496	85,9775	116,1976	988,2759	Treor		1 10,0...
5	9,6927	10,4472	11,7292	111,1482	85,9776	116,1974	988,2800	Treor		1 10,0...
6	9,6927	10,4472	11,7292	111,1482	85,9776	116,1974	988,2800	Treor		1 10,0...
7	10,1889	26,2681	11,6514	101,3490	107,2...	86,6570	2920,1540	Ito		1 8,2000
8	9,3477	11,3559	8,8764	102,1680	93,4620	78,6800	902,9788	Ito		4 16,6...
9	13,4505	19,3528	9,3652	90,0000	103,0...	90,0000	2375,2970	Ito		2 7,5000
10	14,9543	20,8634	9,3765	89,0310	103,2...	100,1270	2802,7080	Ito		2 6,5000
11	14,7550	20,7369	9,2872	93,1480	100,0...	99,4180	2750,2530	Ito		2 4,3000
12	9,1594	25,8145	8,6476	97,0270	93,3660	85,9200	2021,5990	Ito		0 7,2000
13	19,2589	20,7679	15,7228	99,3660	112,4...	89,9920	5719,6340	Ito		0 5,1000
14	14,5177	17,9173	14,4183	112,3940	103,3...	86,1870	3372,5500	Ito		1 4,5000
15	13,2578	26,4272	9,9577	99,6870	101,3...	79,4800	3331,7020	Ito		1 4,3000
16	14,5738	21,4595	11,0812	104,0590	88,3510	100,3790	3306,3820	Ito		2 6,3000
17	9,1665	9,6795	8,6807	90,0000	95,0730	90,0000	767,1966	Dicvol		0 25,6...

Tableau 4 : Différents paramètres de mailles obtenus en utilisant les logiciels Treor , Ito et Dicvol lors de la première étape de résolution structurale sur poudre du ligand recristallisé.

Il nous est possible de voir dans le Tableau 4 (flèches rouges) que trois mailles déterminées par les logiciels ITO et DICVOL intègrent tous les pics de diffractions enregistrés. Pour déterminer parmi ces trois mailles possibles les paramètres de mailles que nous utiliserons pour la résolution structurale de cette molécule, nous nous sommes basés sur celle présentant la figure de mérite la plus élevée à savoir la maille N°17 déterminée par le logiciel DICVOL. Ce logiciel a également révélé que le meilleur groupe d'espace serait $P12_1/a1$. C'est donc avec ces premières hypothèses que nous avons commencé notre étude.

Afin de mener à bien cette résolution structurale, nous avons tout d'abord utilisé le logiciel JANA2006⁹⁰ qui a permis, après avoir importé le diffractogramme, d'ajuster les formes et hauteurs des pics. La résolution structurale a été réalisée en utilisant l'algorithme dit de « charge flipping »⁹¹ interfacé dans le programme superflip⁹² puis affiné par la méthode de Rietveld⁹³. Cette première méthode nous a permis de résoudre la structure du ligand dans une maille proche de celle déterminée par HighScoreplus comme nous le verrons plus tard dans ce chapitre. La deuxième méthode utilisée pour résoudre cette structure est celle dite du recuit simulé réalisé à l'aide du logiciel FOX⁹⁴. Cette technique

⁹⁰ V. Petříček, M. Dušek, L. Palatinus, Z. Für Krist. - Cryst. Mater. 2014, **229**, 345.

⁹¹ Oszlanyi & Suto, 2004

⁹² Palatinus L., Chapuis G. (2007): Superflip - a computer program for the solution of crystal structures by charge flipping in arbitrary dimensions. *J. Appl. Cryst.* **40**, 786-790

⁹³ H. M. Rietveld. *J. Appl. Cryst.* (1969). 2, 65-71

⁹⁴ Černý, R.; Favre-Nicolin, V.; Rohlíček, J.; Hušák, M. *Crystals* **2017**, 7 (10), 322.

permet à l'aide de l'importation d'un diffractogramme du matériau étudié et d'une représentation des fragments composant la structure, ici la molécule organique dans son entièreté, d'accéder à la structure en affinant la maille et position du fragment par itération sous réserve de connaître le groupe d'espace du composé. L'ensemble de ces deux méthodes a conduit au même résultat et donc nous a permis de confirmer celui-ci.

Le résultat de cette étude a révélé que le composé cristallisait dans le groupe d'espace $P12_1/c1$ avec les paramètres de mailles suivants : $a=9,158\text{Å}$ $b=9.678\text{ Å}$ $c=8.683\text{ Å}$ $\beta=95.123^\circ$. Quant à sa structure elle se décrit de la façon suivante : en regardant dans un premier temps le plan ac représenté Figure 32 il est possible de voir que les molécules s'organisent en bicouches alternant l'une avec l'autre. La première couche est constituée des tétraèdres $(PO(OH)_2)$ organisés tête-bêche et reliés entre eux par des liaisons hydrogène et courants le long de l'axe b alors que la seconde couche est formée par la partie benzylique du ligand.

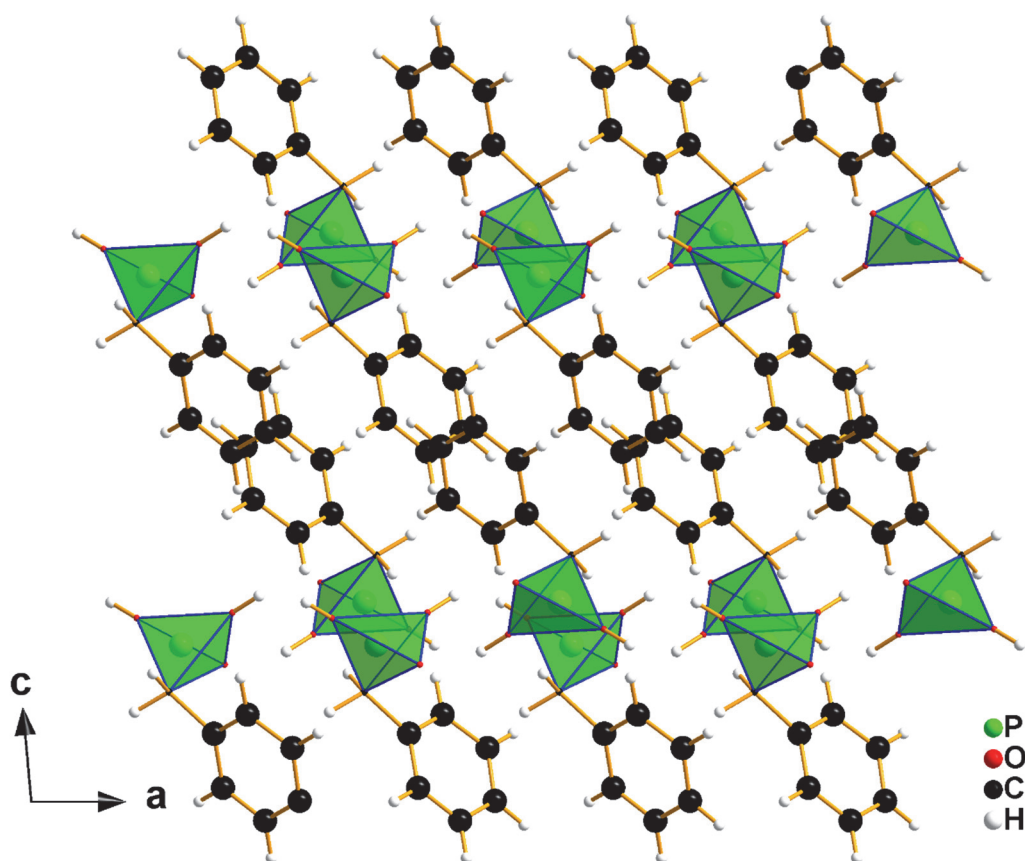


Figure 32 : Représentation de la structure du ligand suivant le plan ac .

En regardant le plan bc nous pouvons voir l'organisation des parties benzyls entre elles comme représenté Figure 33. Nous observons que les colonnes de tétraèdres courant le long de la direction a pointent alternativement dans la direction (011) et (0-11) Ces orientations entraînent la formation de paires de cycles benzéniques donnant à cette couche organique une organisation particulière de type zigzag.

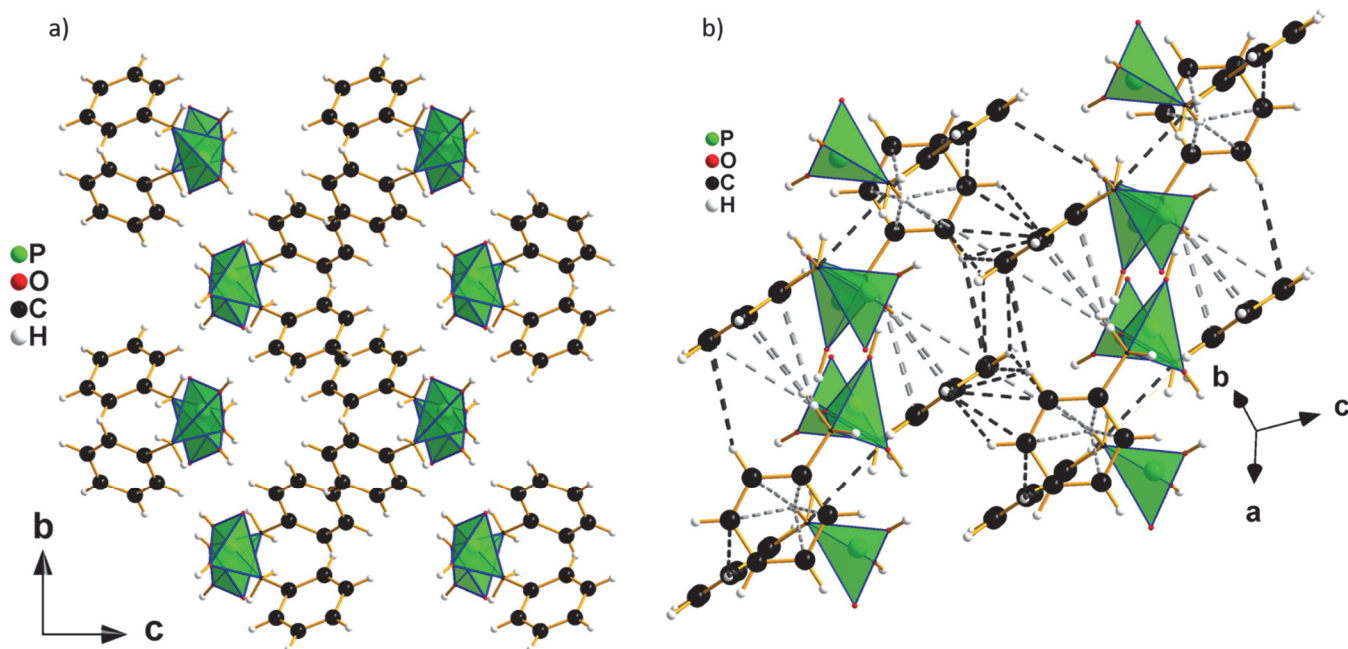


Figure 33 : a) Représentation de la structure du ligand suivant le plan bc. b) Représentation des liaisons C-H...C assurant la structure du ligand.

Structure des composés $Mn_{1-x}Co_x(H_2O)(PO_3-CH_2-C_6H_5)$ pour $x=0$ et $x=1$.

Le composé limite $Mn(H_2O)(PO_3-CH_2-C_6H_5)$, a fait l'objet d'une résolution structurale sur mono cristal. Les cristaux sont lamellaires. L'analyse du diagramme de diffraction révèle l'existence des conditions d'observation des réflexions suivantes : $0kl : k+l = 2n$, $h0l : h = 2n$ et $00l : l = 2n$. Ces conditions sont en accord avec les groupes d'espaces $Pnam$ et $Pna2_1$. Les paramètres cristallographiques sont présentés Tableau 5. La résolution structurale dans le groupe centro symétrique se soldant par un échec, nous avons résolu la structure dans le groupe d'espace non centro symétrique.

Formula	Mn(O ₃ P-CH ₂ -C ₆ H ₆)(H ₂ O)
FW (g/mol)	243,1
SG	Pna2 ₁
a (Å)	30,325 (3)
b (Å)	4,9231 (4)
c (Å)	5,8133 (5)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
Z	4
V (Å ³)	867,89 (13)
dcalc (g/cm ³)	1,8604
μ mm ⁻¹	1,68
radiation source λ (Å)	Mo Kα 0,71073
patern range 2θ (°)	2,68 - 70,04
no. Of reflexions	3036
no. Of soft constrain	0
Weighted R factor	0.1083
R[F ² >2σ(F ²)]	0.0963
Rint (internal R value)	0.0352
S (goodness of the fit)	2,02

Tableau 5 : Données cristallographiques du composé Mn(PO₃-CH₂-C₆H₅)(H₂O) obtenues par diffraction des rayons X sur monocristal.

La structure de ce composé se présente comme un empilement régulièrement alterné d'une couche inorganique espacé par une double couche organique visible sur la Figure 35. Concernant le sous-réseau inorganique celui-ci est constitué d'une pseudo couche pérovskite (Figure 34) formée par des octaèdres distordus MnO₆ joints entre eux par les sommets sur lesquels sont connectés par une arête et un sommet de l'octaèdre opposé les tétraèdres PO₃C des phosphonates. Les tétraèdres PO₃C pointent de part et d'autre de la couche inorganique. Un octaèdre peut être décrit comme étant composé d'un cation Mn²⁺ entouré de cinq atomes d'oxygène appartenant aux groupes phosphonates PO₃C, quant au dernier sommet de la sphère de coordination du manganèse, il est formé par un atome d'oxygène provenant d'une molécule d'eau se trouvant en position apicale (dMn²⁺-O(H₂O) = 2,25Å). Les distances entre les oxygènes des tétraèdres PO₃C et le cation Mn²⁺ sont quant à elles comprises entre 2,08 Å et 2,31 Å.

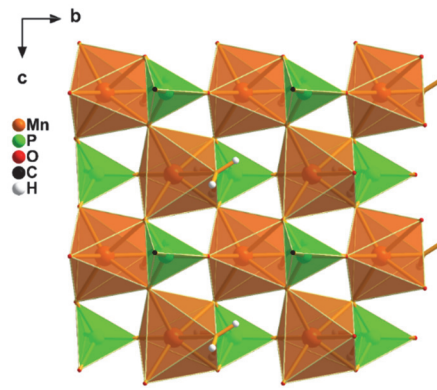


Figure 34 : Représentation de la couche inorganique de type pseudo-pérovskite du composé $\text{Mn}(\text{O}_3\text{P}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5)(\text{H}_2\text{O})$ suivant le plan bc. Pour plus de lisibilité, la partie organique a été supprimée de la représentation.

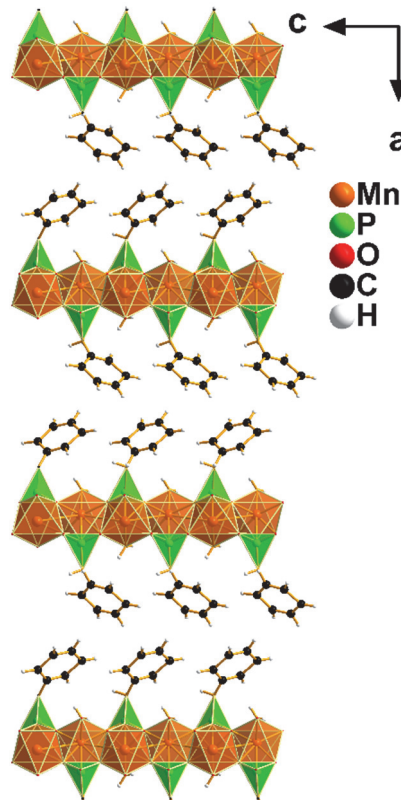


Figure 35 : Représentation de la structure globale du composé $\text{Mn}(\text{O}_3\text{P}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5)(\text{H}_2\text{O})$ suivant le plan ac, permettant la visualisation de l'enchaînement des sous-réseaux organiques et inorganiques

Concernant la couche organique celle-ci est formée par les groupements benzyliques et, est organisée en double couche reliée au sous-réseau inorganique par les tétraèdres des phosphonates (PO_3C). Le long des directions $[010]$ et $[001]$, les cycles benzéniques forment des colonnes infinies de cycles parallèles. La cohésion de la structure est assurée par trois types de liaisons C-H...C (Figure 36 et Figure 37) entre: (i) deux cycles phényles parallèles dans la direction $[010]$ avec des distances comprises entre

2,70 et 3,28 Å; (ii) deux cycles aromatiques parallèles le long de la direction [001] (lignes pointillées roses) avec des distances comprises entre 2,61 et 3,20 Å ; (iii) deux cycles aromatiques des deux couches organiques orientées avec un angle de 47,45° (lignes pointillées bleues) pour des distances comprises entre 3,23 et 3,27 Å. On note enfin que dans une sous couche organique, les cycles aromatiques ne sont pas perpendiculaires à la couche inorganique du fait de la présence du carbone sp³ dans le groupement (CH₂) dans la molécule, et qu'ils présentent un empilement de type face à face selon la direction b.

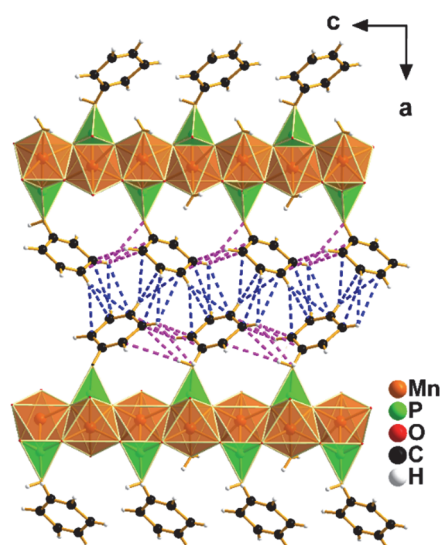


Figure 36 : Représentation de la structure du composé $Mn(O_3P-CH_2-C_6H_5)(H_2O)$ dans le plan ac , permettant de voir en ligne pointillée bleue les liaisons $C-H\cdots C$ inter plan et en rose les liaisons $C-H\cdots C$ intra plan dans la direction [001].

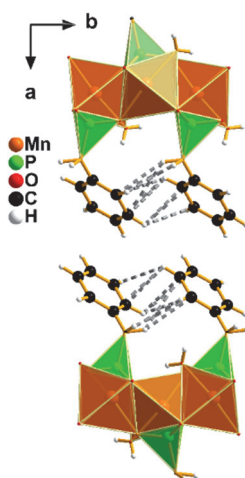


Figure 37 : Structure du composé $Mn(O_3P-CH_2-C_6H_5)(H_2O)$ dans le plan ab , permettant de visualiser les liaisons $C-H\cdots C$ intra plan dans la direction [010] (lignes pointillées grises) au sein des cycles présentant une organisation face à face.

Distances C-H...C inter colonne entre deux cycles benzéniques orientés de 47.5° (ligne pointillée bleue)	
Atome 1,2	Distance (Å)
H1c-5 - C-6	3.229
H1c-5 - C-7	3.430
H1c-5 - C-5	3.402
H1c-6 - C-4	3.428
H1c-4 - C-6	3.258
H1c-4 - C-5	3.2273
Distance C...H-C inter colonne entre deux cycles benzéniques parallèles dans la direction (010) (ligne pointillée grise)	
Atome 1,2	Distance
H1c-7 --- C-1	3.283
H2c-1 --- C-7	3.194
H1c-1 --- C-7	2.745
H1c-1 --- C-6	3.197
H1c-3 --- C-7	3.176
H1c-6 --- C-2	3.276
H1c-3 --- C-6	2.695
H1c-6 --- C-3	2.695
H1c-6 --- C-4	3.118
H1c-3 --- C-5	3.138
Distances C...H-C intra colonne entre deux cycles benzéniques parallèles (lignes pointillées roses)	
Atome 1,2	Distance
H1c-7 --- C-5	2.984
H1c-7 --- C-4	2.652
H1c-4 --- C-7	2.605
H1c-4 --- C-2	2.996
H1c-4 --- C-1	3.202
H2-C1 --- C3	3.451
H2c-1 --- C-4	3.104

Tableau 6 : tableau rassemblant les différentes distances C-H...C observables dans le composé $Mn(O_3P-CH_2-C_6H_5)(H_2O)$

L'homogénéité structurale de l'échantillon synthétisé a été examinée par diffraction des rayons X sur poudre r en réalisant un ajustement des paramètres de mailles et des profils des réflexions par la méthode de Le Bail au moyen du logiciel jana2006⁹⁵. Cette vérification a confirmé le bon accord entre les données obtenues lors de la résolution structurale sur monocristal et les données de la poudre (Figure 38).

⁹⁵ Petříček, V.; Dušek, M.; Palatinus, L. - *Cryst. Mater.* **2014**, 229 (5), 345–352.

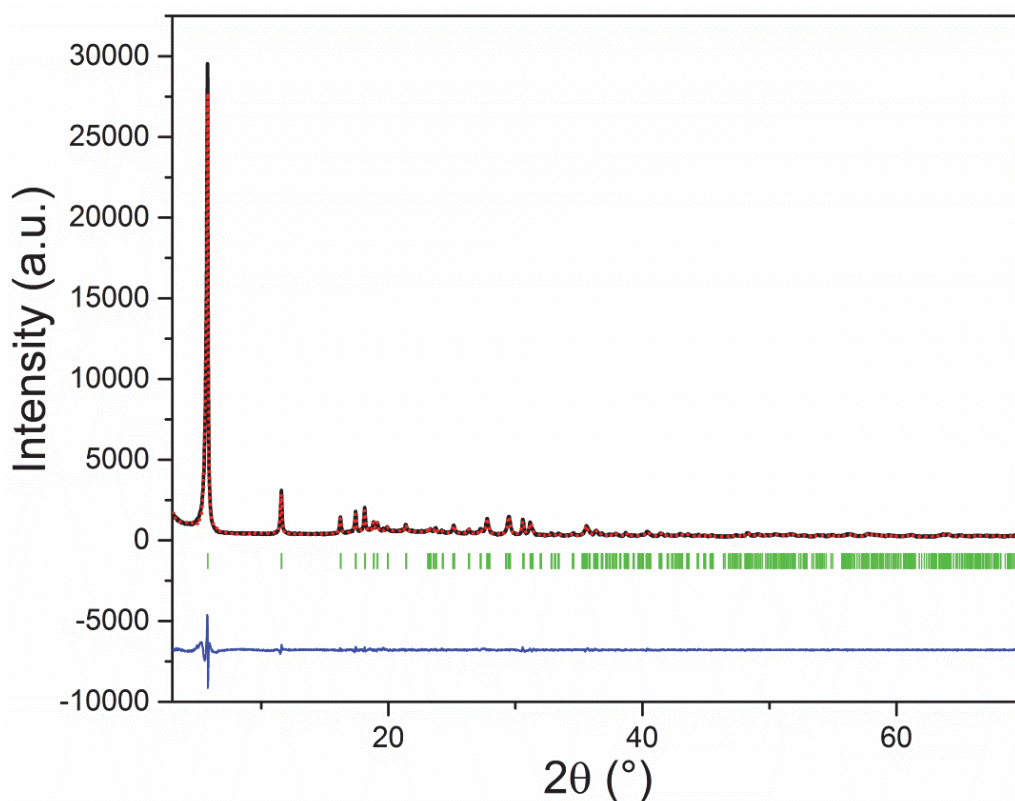


Figure 38 : Affinement par la méthode de Le Bail du matériau $\text{Mn}(\text{PO}_3\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5)(\text{H}_2\text{O})$. En noir le diffractogramme enregistré sur poudre, en pointillé rouge le diffractogramme simulé à l'aide du logiciel Jana2006, en vert les pics de Bragg et en bleu la différence entre le diffractogramme enregistré et simulé.

En ce qui concerne le composé au cobalt de formule $\text{Co}(\text{O}_3\text{P-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5)(\text{H}_2\text{O})$, notre étude structurale et ceci malgré tous les essais de synthèse et de tri de cristaux réalisés, ne nous a permis d'aboutir qu'à une structure moyenne de ce matériau. Si nous parlons ici de structure moyenne, c'est parce que l'ensemble des échantillons testés montre des diagrammes de diffraction caractérisés par la présence de lignes de diffusion diffuse courant dans la direction c^* (Figure30). L'observation de ce signal diffus nous alarme sur l'existence dans notre matériau d'un désordre, mais d'un désordre corrélé. Le caractère linéaire de cette diffusion nous indique une mise en ordre dans le plan (ab), mais une perte d'ordre dans la direction c. Lors de notre résolution structurale nous n'utilisons pas cette diffusion, mais seulement les réflexions de Bragg ; seule une structure moyenne peut alors être obtenue. Les données collectées ont été intégrées avec les logiciels apex2 et la structure a été étudiée avec Jana2006. Le matériau cristallise dans une maille orthorhombique avec les paramètres $a=4,8225 \text{ \AA}$, $b=5,6913 \text{ \AA}$, $c=30,6865 \text{ \AA}$ $V_{\text{maille}}=842,23 \text{ \AA}^3$. Les groupes d'espace compatible avec le réseau réciproque sont Pmmn ou $\text{P2}_1\text{mn}$ (31). La résolution dans le groupe d'espace centro symétrique s'est soldée par un échec ; la structure a été déterminée dans le groupe $\text{P2}_1\text{mn}$.

La structure du $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5)$ présente la même architecture générale que son homologue au manganèse qui est représentée Figure 39. Ainsi on retrouve le caractère lamellaire au sein de la structure provenant d'un empilement régulièrement alterné d'une couche inorganique séparée par une double couche organique. La couche inorganique présente une structure pseudo-pérovskite composée d'octaèdres déformés de CoO_6 reliés entre eux par les sommets sur lesquels sont greffés des tétraèdres de PO_3C . Un octaèdre est composé d'un cation Co^{2+} entouré de cinq atomes d'oxygène appartenant aux groupes phosphonates PO_3C et d'un atome d'oxygène provenant de la molécule d'eau en position apicale ($d_{\text{Co}^{2+}\text{-O}(\text{H}_2\text{O})}$ égal à 2,19 Å). Les distances entre l'oxygène des groupes tétraèdres PO_3C et le cation sont comprises entre 2,03 Å et 2,16 Å. Les groupes PO_3C partagent une arête et un sommet de deux octaèdres, et sont dirigés vers l'extérieur de la couche inorganique, ce qui conduit à la formation du sous-réseau inorganique.

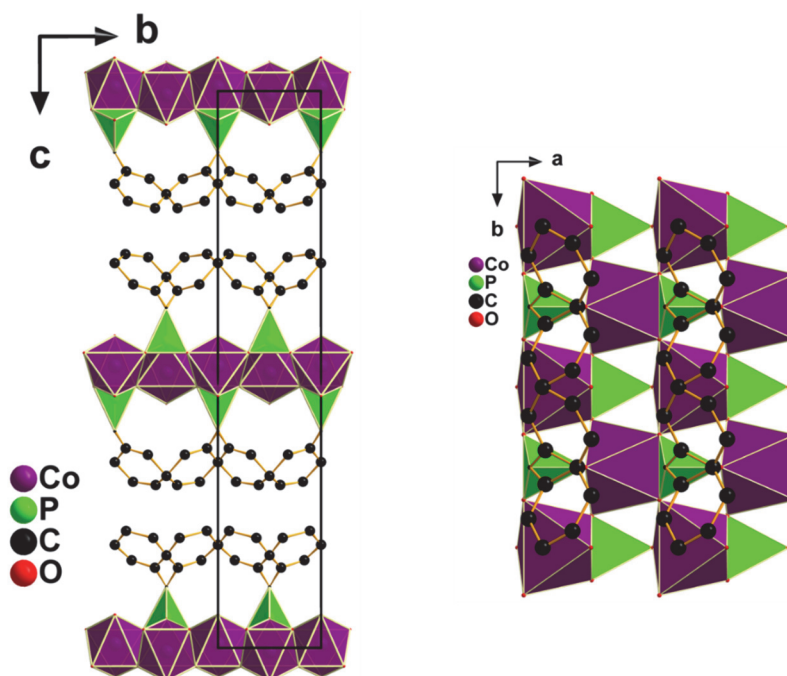


Figure 39 : A gauche : structure moyenne du composé $\text{Co}(\text{PO}_3\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)(\text{H}_2\text{O})$ suivant le plan bc . À droite : représentation de la structure vue selon le plan ab . Dans les deux représentations, les deux positions équiprobables des cycles benzénique ont été représentées.

La couche organique est pour sa part formée par les groupements benzyliques organisés en une double couche reliée au sous-réseau inorganique par les tétraèdres PO_3C . Pour ce composé, deux orientations équiprobables sont observées pour les cycles benzyliques dans une sous couche organique ; ces deux orientations sont équivalentes par un miroir perpendiculaire à b . L'existence de ce désordre était déjà suggérée par la présence des lignes de diffusion diffuse dans le diagramme de diffraction. Il peut être partiellement élucidé connaissant la structure du matériau et la nature du signal de diffraction diffus. En choisissant dans chaque plan benzylique une seule des deux orientations équiprobables, mais en laissant la liberté de prendre une autre orientation pour le feuillet organique adjacent, on crée un

ordre dans le plan (ab) et un désordre selon c. Ce type de désordre est compatible à la fois avec le résultat de l'affinement et l'observation de la diffusion diffuse de la Figure 40.

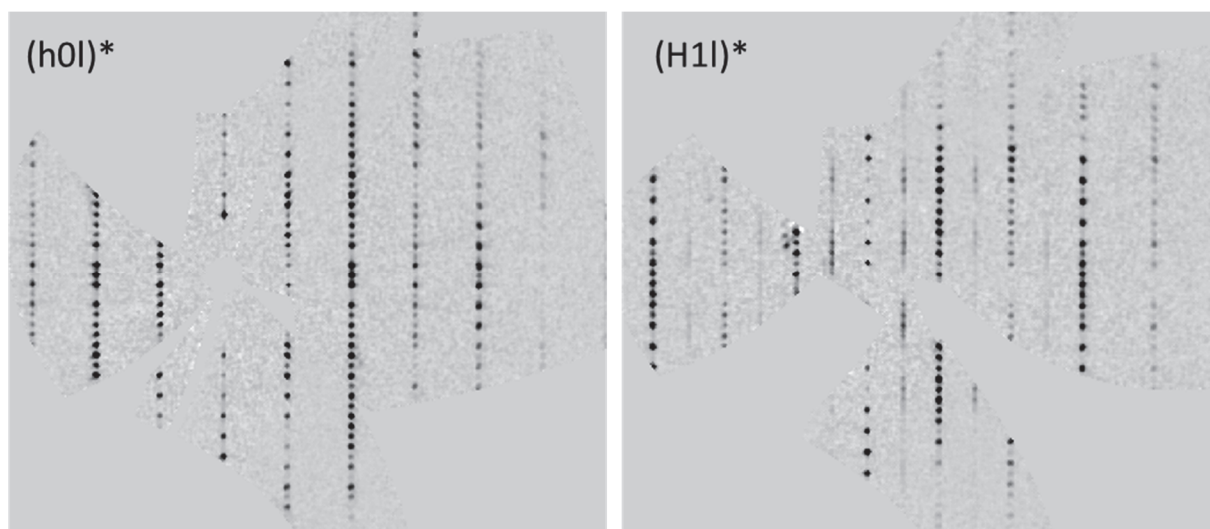


Figure 40 : Données de diffraction du composé $\text{Co}(\text{PO}_3\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5)(\text{H}_2\text{O})$ dans les plans de diffraction $(h0l)^*$ et $(H1l)^*$ mettant en évidence la présence des traînées de diffusions diffuses..

L'homogénéité de l'échantillon synthétisé a été confirmée par diffraction des rayons X sur poudre au moyen d'un affinement par la méthode de Le Bail réalisée avec le logiciel jana2006 comme le montre la Figure 41 et présente le bon accord entre les données de résolution du monocristal et les données sur poudre.

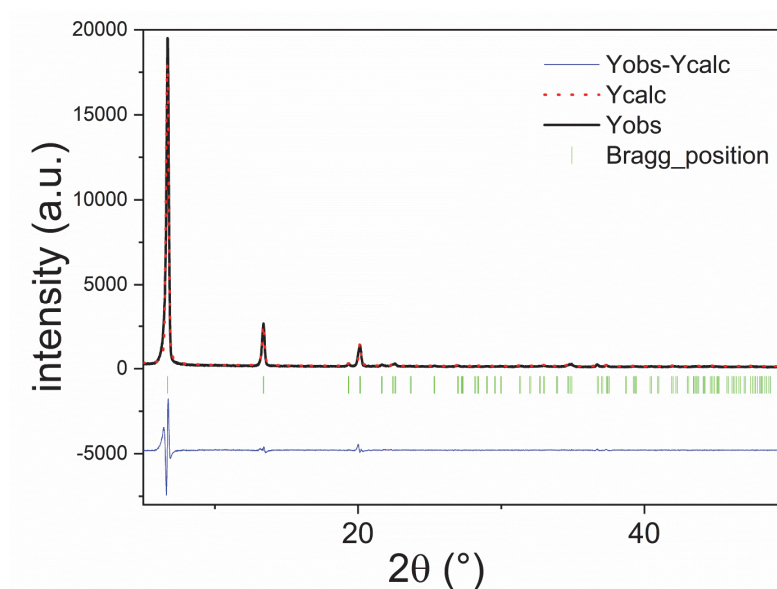


Figure 41 : Affinement de Le Bail du matériau $\text{Co}(\text{PO}_3\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5)(\text{H}_2\text{O})$. En noir le diffractogramme enregistré sur poudre, en rouge le diffractogramme simulé à l'aide du logiciel Jana2006, en vert les pics de Bragg et en bleu la différence entre le diffractogramme enregistré et simulé.

Propriétés magnétiques des matériaux $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5)$ et $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5)$

Suite à la caractérisation structurale des deux composés, nous avons effectué l'étude de leurs propriétés magnétiques sur des échantillons de poudres, à l'aide d'un magnétomètre SQUID, pour des susceptibilités mesurées sous un champ appliqué H de 100 Oe, entre 2K et la température ambiante.

Propriétés magnétiques du matériau $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5)$

Les courbes de susceptibilité $\chi(T)$ et du produit de la susceptibilité par la température $\chi T(T)$ en fonction de la température pour le composé $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5)$ sont présentées sur la Figure 42.

Ainsi, la modélisation de la partie linéaire de la courbe de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température $1/\chi(T)$ suit, pour des températures supérieures à 200 K, une loi de type Curie-Weiss (Droite rouge de la courbe en insert de Figure 42). La valeur de la constante de Curie obtenue par régression linéaire est de 4.40 emu.K/mol, valeur qui correspond à celle attendue de 4.37 emu.K/mol pour un ion Mn^{2+} en coordination octaédrique avec $S=5/2$ et en considérant que $g = 2$ comme cela est décrit dans la littérature⁹⁶. Cette modélisation a également permis de déterminer une température de Weiss négative égale à -54,58 K, mettant en évidence de fortes interactions antiferromagnétiques pour ce matériau.

On constate également sur la Figure 42 que les courbes de susceptibilités magnétiques en fonction de la température $\chi(T)$ (carrés noirs) augmentent de façon continue entre 300K à 27K et présentent un large pic centré à cette dernière température, indiquant la présence d'interactions antiferromagnétiques 2D à courte distance à l'intérieur du plan inorganique. En dessous de cette température de 27K, la courbe diminue jusqu'à 15K. Lorsque la température diminue encore $\chi = f(T)$ montre une forte augmentation avec un maximum à 5 K, et les courbes zfc et fc commencent à diverger. Ce comportement traduit l'apparition d'une transition magnétique, correspondant à une mise en ordre 3D qui conduit à penser que le composé possède un comportement antiferromagnétique canté dans cette gamme de température.

⁹⁶ M ;E ;Lines, J.Phys. Chem. Solids, 1970,31, 1,101-116

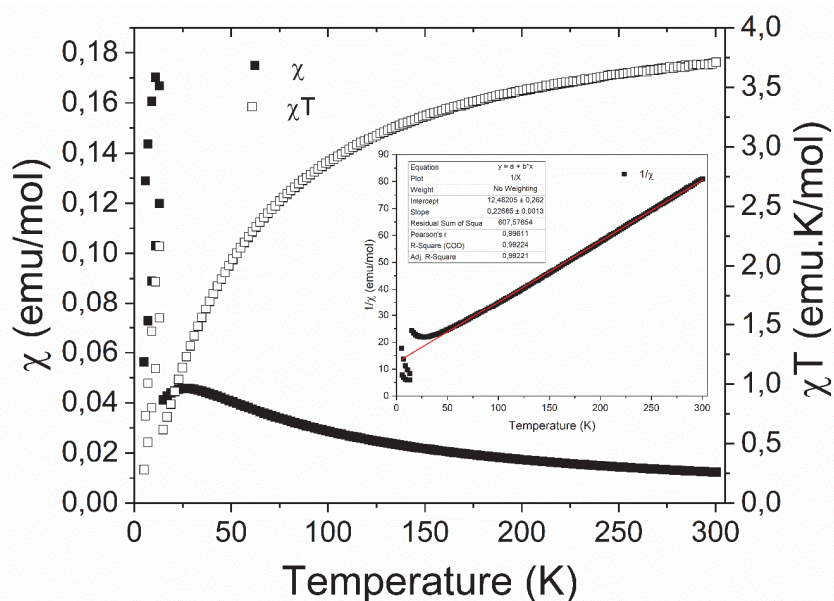


Figure 42 : Courbes de susceptibilité magnétique χ (carrés noirs) et du produit de la susceptibilité par la température $\chi T(T)$ (carrés blancs) en fonction de la température pour le composé $Mn(PO_3-CH_2-C_6H_5)(H_2O)$. Insert : courbe de $1/\chi$. = $f(T)$.

Enfin la courbe $M=f(H)$, reportée à la Figure 43, présente une forme en "S" avec une faible boucle d'hystérésis avec un champ coercitif allant de -0,03T à 0,03T (quasi négligeable). Ce type de courbe permet de déterminer une faible interaction ferromagnétique dans ce matériau. Le faible comportement ferromagnétique de ce matériau confirme l'interaction 3D inter plan et confirme l'ordre antiferromagnétique canté présent dans le matériau. Ce comportement magnétique a déjà été observé et décrit à plusieurs reprises dans la littérature pour des métallophosphonates lamellaires à base de manganèse présentant une couche inorganique de type pseudo-pérovskite^{97,98,99,100,101}. Pour notre part, une étude beaucoup plus détaillée de ce type de comportement sera présentée chapitre V sur un composé lamellaire synthétisé à partir de l'acide 6-hydroxy-2-naphthylphosphonique.

⁹⁷ T. Basu, C. Bloyet, F. Beaubras, V. Caignaert, O. Perez, J.M. Rueff, A. Pautrat, B. Raveau, J.F. Lohier, P.A. Jaffrès, H. Couthon, G. Rogez, G. Taupier, H. Dorkenoo, *Adv. Funct. Mater.*, 2019, **29**, 19018783

⁹⁸ J. T. Culp, G. E. Fanucci, B. C. Watson, A. N. Morgan, R. Backov, H. Ohnuki, M. W. Meisel, D. R. Talham, *J. Solid State Chem.*, **159**, 2, 2001, 362-70.

⁹⁹ S. G. Carling, G. E. Fanucci, D. R. Talham, D. Visser, P. Day. *Solid State Sci.*, **8**, 3, 2006, 321-325.

¹⁰⁰ G. E. Fanucci, J. Krzystek, M. W. Meisel, L.-C. Brunel, D. R. Talham. *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, **22**, 5469-5479.

¹⁰¹ S. G. Carling, P. Day, D. Visser, R. K. Kremer. *J. Solid State Chem.*, 1993, **106**, 111-119.

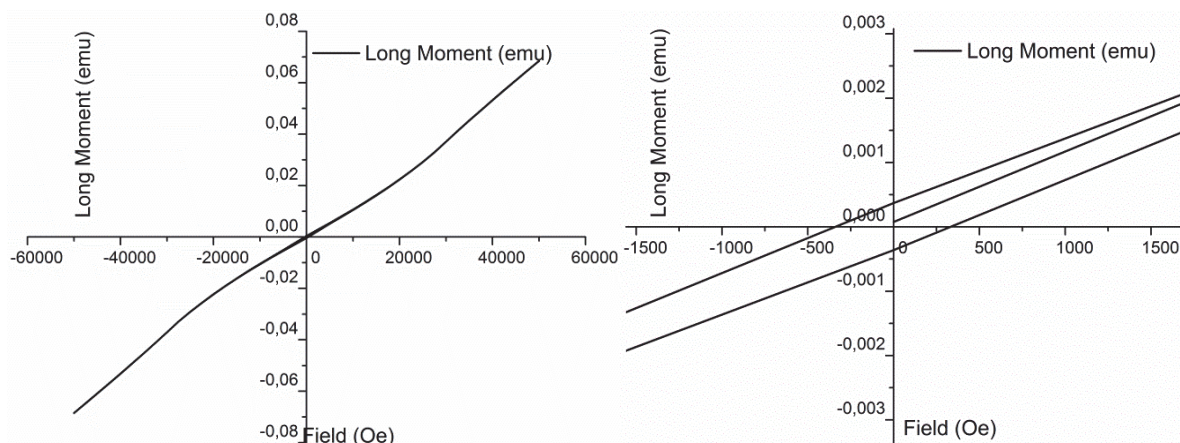


Figure 43 : Courbes d'aimantation en fonction du champs appliqué réalisé à 5K sur le composé $Mn(H_2O)(PO_3-CH_2-C_6H_5)$.

Propriétés magnétiques du matériau $Co(H_2O)(PO_3-CH_2-C_6H_5)$

Les courbes de susceptibilité $\chi(T)$, du produit de la susceptibilité par la température $\chi T(T)$ et de l'inverse de la susceptibilité $1/\chi(T)$ en fonction de la température pour le composé $Co(H_2O)(PO_3-CH_2-C_6H_5)$ sont présentées Figure 44. Comme pour le composé précédent, la modélisation de la courbe $1/\chi(T)$ dans sa partie linéaire à haute température a permis de déterminer une valeur de la constante de Curie de 3.20 emu.K/mol en accord avec celle attendue pour un ion Co^{2+} de haut spin en site octaédrique¹⁰² et, une température de Weiss négative égale à -69,4K, qui traduit l'existence d'interactions antiferromagnétiques pour ce matériau. Cette étude a également permis de mettre en évidence un moment magnétique effectif égal à $5,06\mu_B$ correspondant aux valeurs théoriques comprises entre $4,7\mu_B$ et $5,2\mu_B$ pour un cation Co^{2+} en site octaédrique.

La susceptibilité magnétique et le produit de la susceptibilité par la température en fonction de la température ont des allures typiques pour un comportement antiferromagnétique.

La courbe $\chi(T)$ de susceptibilité magnétique augmente continuellement de 0.008emu/mol à 300K pour atteindre une valeur maximale de 0.047emu/mol à 9K et, en dessous de cette température, décroît jusqu'à la valeur de 0.043emu/mol à 2K. Quant à la courbe χT du produit de la susceptibilité par la température celle-ci diminue continuellement de 2,602 emu.K/mol à 300K pour atteindre une valeur minimale de 0.2 emu.K/mol à 2K. L'allure de ces courbes est en parfait accord avec les résultats

¹⁰² R. L. Carlin, Magnetochemistry, Springer-Verlag, Berlin, 1986

attendus pour un composé présentant un comportement antiferromagnétique déjà décrit dans la littérature pour des métallophosphonates à couches pseudo-pérovskite de cobalt^{103,104,105,106,107}.

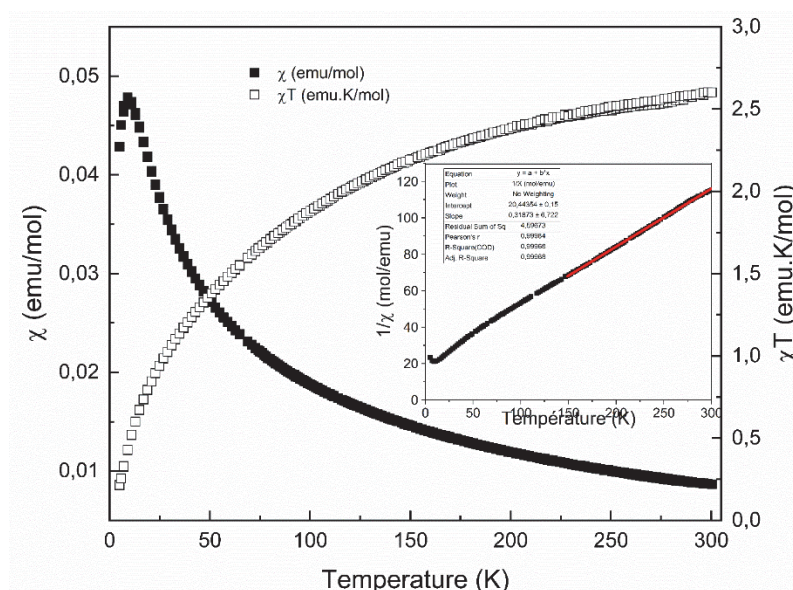


Figure 44 : Courbes de susceptibilité magnétique du composé $\text{Co}(\text{PO}_3\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5)(\text{H}_2\text{O})$.

Études des solutions solides $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5)$ (avec $x= 0.25, 0.5, 0.75$).

L'objet de cette partie est consacré à l'étude des propriétés magnétiques des composés de formule $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5)$ (avec $x= 0.25, 0.5, 0.75$). Les motivations à l'origine de cette étude ont été d'une part de voir s'il était possible de substituer de manière contrôlée une partie des ions cobalt par des ions manganèse dans les composés isostructuraux $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5)$ (avec $x= 0$ ou 1) et d'autre part d'étudier l'influence de cette substitution sur les propriétés magnétiques des matériaux obtenus. Ce type d'étude a déjà été reporté par Culp et collaborateurs¹⁰⁸ pour des métallophosphonates mixtes à base de cobalt et manganèse obtenus à partir de l'acide phénylphosphonique qui diffère de l'acide benzylphosphonique par l'absence du motif (CH_2) .

¹⁰³ J. T. Culp, G. E. Fanucci, B. C. Watson, A. N. Morgan, R. Backov, H. Ohnuki, M. W. Meisel, D. R. Talham, *J. Solid State Chem.*, **159**, 2, 2001, 362-70.

¹⁰⁴ S. G. Carling, P. Day, D. Vissen, *Inorg. Chem.*, 1995, **34**, 15, 3917-3927.

¹⁰⁵ P. Rabu, P. Janvier, B. Bujoli, *J. Mater. Chem.*, 1999, **9**, 1323-1326.

¹⁰⁶ C. Bellitto, E. M. Bauer, G. Righini, *Coord. Chem. Rev.*, 2015, **289-290**, 123-136

¹⁰⁷ Rueff, J.-M.; Caignaert, V.; Chausson, S.; Leclaire, A.; Simon, C.; Perez, O.; Le Pluart, L.; Jaffrès, P.-A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2008 (26), 4117-4125.

¹⁰⁸ Culp, J. T.; Fanucci, G. E.; Watson, B. C.; Nicole Morgan, A.; Backov, R.; Ohnuki, H.; Meisel, M. W.; Talham, D. R. *J. Solid State Chem.* 2001, **159** (2), 362-370

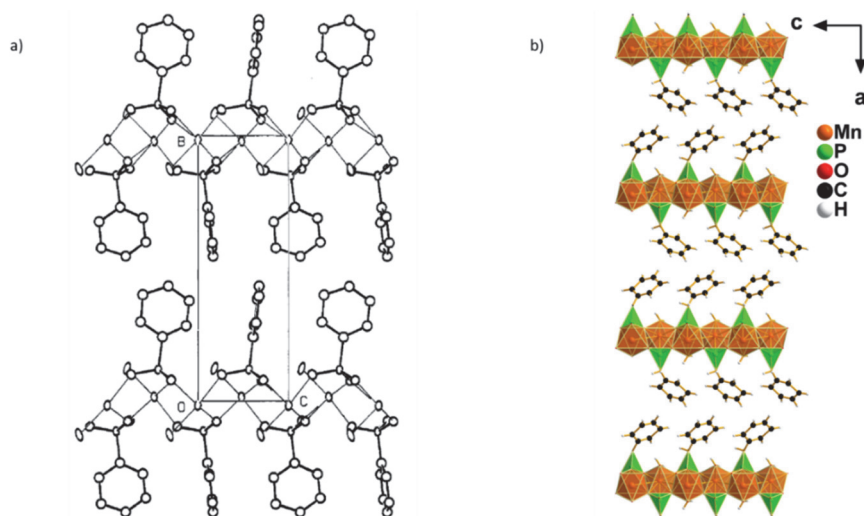


Figure 45 : Comparatif entre la structure d'un composé de formule $Mn(PO_3C_6H_5)(H_2O)$ (a) et notre composé au manganèse (b) permettant de voir les différences d'orientation des sous-réseaux organique

Etude structurale et caractérisation chimique des composés de formules $Mn_{1-x}Co_x(H_2O)(PO_3-CH_2-C_6H_5)$ (avec $x= 0.25, 0.5, 0.75$)

L'ensemble des matériaux substitué a dans un premier temps été étudié par diffraction des rayons-X. Malgré tous nos efforts de synthèse concernant l'étude structurale des composés substitués, aucun des cristaux triés et analysés n'a permis de déterminer une structure par la méthode de diffraction des rayons X sur monocristal, et ceci pour plusieurs raisons. Dans un premier temps, il ne nous a pas été possible de trouver un monocristal de bonne qualité. Tous les cristaux sélectionnés, considérés comme 'monocristaux' et ayant fait l'objet d'un pré enregistrement, présentaient un caractère feuilleté, constitué d'un grand nombre d'individus indiscernables et superposés les uns au-dessus des autres empêchant toute résolution structurale sur un unique individu. Ce point se traduisant sur les clichés de diffractions obtenus par la présence de paquets de réflexions non indexables de manière unique. De plus, dans l'hypothèse où un cristal de bonne qualité aurait été trouvé, il nous aurait été impossible, de par la faible différence électronique entre le Co et le Mn, de discriminer ces deux éléments dans la structure et, concernant la répartition des métaux dans la partie inorganique, l'hypothèse la plus réaliste est une distribution aléatoire des atomes de Co et de Mn au sein des feuillets inorganiques.

Pour vérifier et confirmer la présence des deux cations métalliques de nos composé plusieurs méthodes ont été employées. La première technique que nous avons utilisé est la spectroscopie des rayons-X à dispersion d'énergie (EDS) réalisé grâce à un microscope électronique à balayage. Les résultats de cette étude sont représentés sur la Figure 46. Cette étude a été réalisée sur le composé présentant une composition de avec $x=0.75$ c'est-à-dire une formule $Mn_{0.25}Co_{0.75}(H_2O)(PO_3-CH_2-C_6H_5)$.

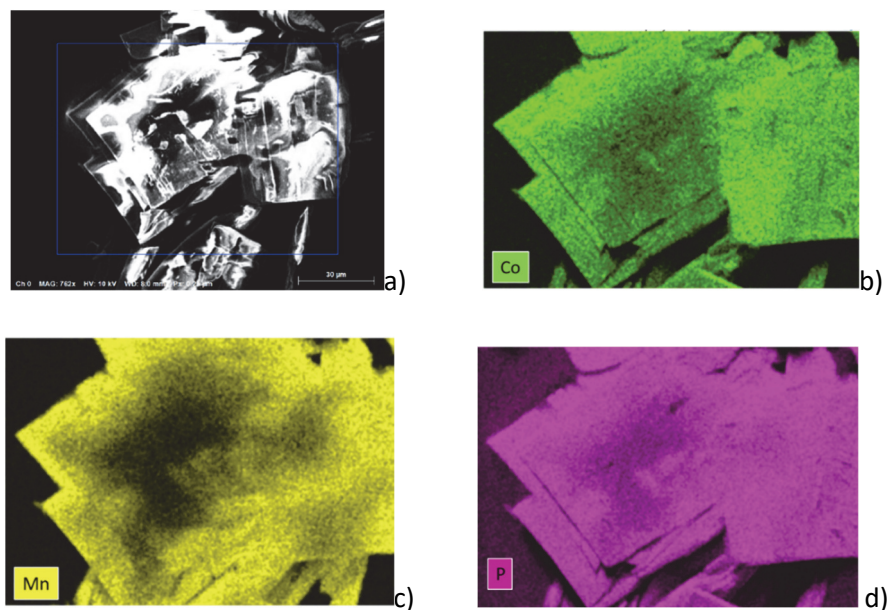


Figure 46 : Images obtenues par Microscopie Electronique à Balayage en mode cartographie EDS sur le composé $Mn_{0.25}Co_{0.75}(H_2O)(PO_3-CH_2-C_6H_5)$. Sur ces images sont représentées : la cartographie de répartition du cobalt, en vert, du manganèse en jaune(c) et celle du phosphore et en rose (d).

Cette étude a permis de confirmer le caractère feuilleté des cristaux (Figure 46 a). Sur les images de cartographie EDS (energy dispersive spectroscopy) (Figure 46 a, b, c) il est possible de voir que les différents éléments comme le manganèse, le cobalt ou le phosphore sont présents de manière homogène dans la totalité des cristallites ce qui nous permet de vérifier la répartition aléatoire de la substitution au sein de notre matériau.

La deuxième technique employée pour vérifier la présence des deux ions est l'absorption atomique qui est une analyse chimique. Pour réaliser cette analyse, une masse d'environ 10 mg de composé substitué est dissoute dans quelques millilitres d'acide nitrique dans une fiole jaugée d'un litre. Cette solution est alors complétée jusqu'au litre avec de l'eau distillée. Ensuite une fraction de ce mélange mère est prélevée et diluée une seconde fois pour correspondre aux gammes d'analyse de la machine. Cette deuxième étape est réalisée pour trois prélèvements de la même solution mère afin d'éliminer le plus d'erreurs de manipulation possible. Enfin les solutions filles sont injectées dans l'équipement d'absorption atomique qui permet, grâce à la loi de Beer Lambert de remonter à la concentration en ions métalliques. Pour s'assurer de la reproductibilité des résultats et de la cohérence des mesures, la totalité du protocole est reproduite sur deux prélèvements par batch de composés synthétisés ainsi que sur deux jeux de synthèse différents du même composé. Les résultats de ces analyses nous ont permis de confirmer les valeurs de x de 0.25, 0.5, et 0.75.

Enfin pour vérifier l'homogénéité des batches de synthèse, une analyse par diffraction des rayons X sur poudre a également été réalisée sur les trois composés en comparant le diagramme sur poudre de ces derniers avec celui calculé à partir du fichier cif obtenu sur monocristal pour le composé au manganèse.

Comme on peut le voir sur le pattern matching réalisé sur le composé $Mn_{0.5}Co_{0.5}(PO_3-CH_2-C_6H_5)(H_2O)$ on constate un parfait accord entre données calculées et expérimentales confirmant ainsi le caractère isostructural de ce matériau.

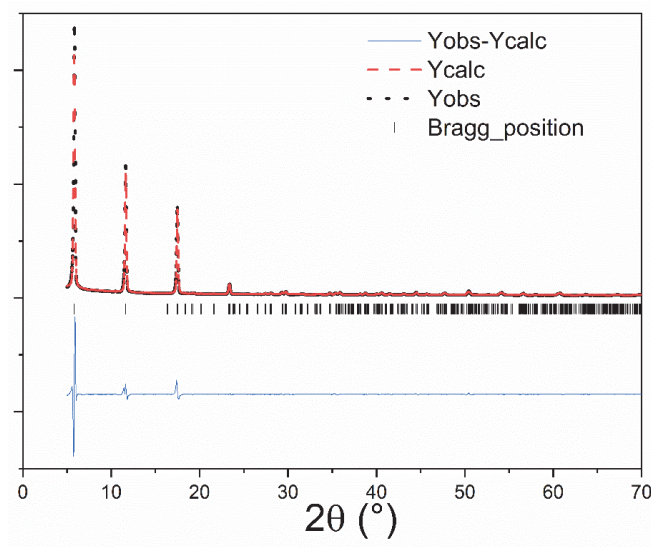


Figure 47 : Pattern matching du composé $Mn_{0.5}Co_{0.5}(PO_3-CH_2-C_6H_5)(H_2O)$ réalisé par affinement de Le Bail.

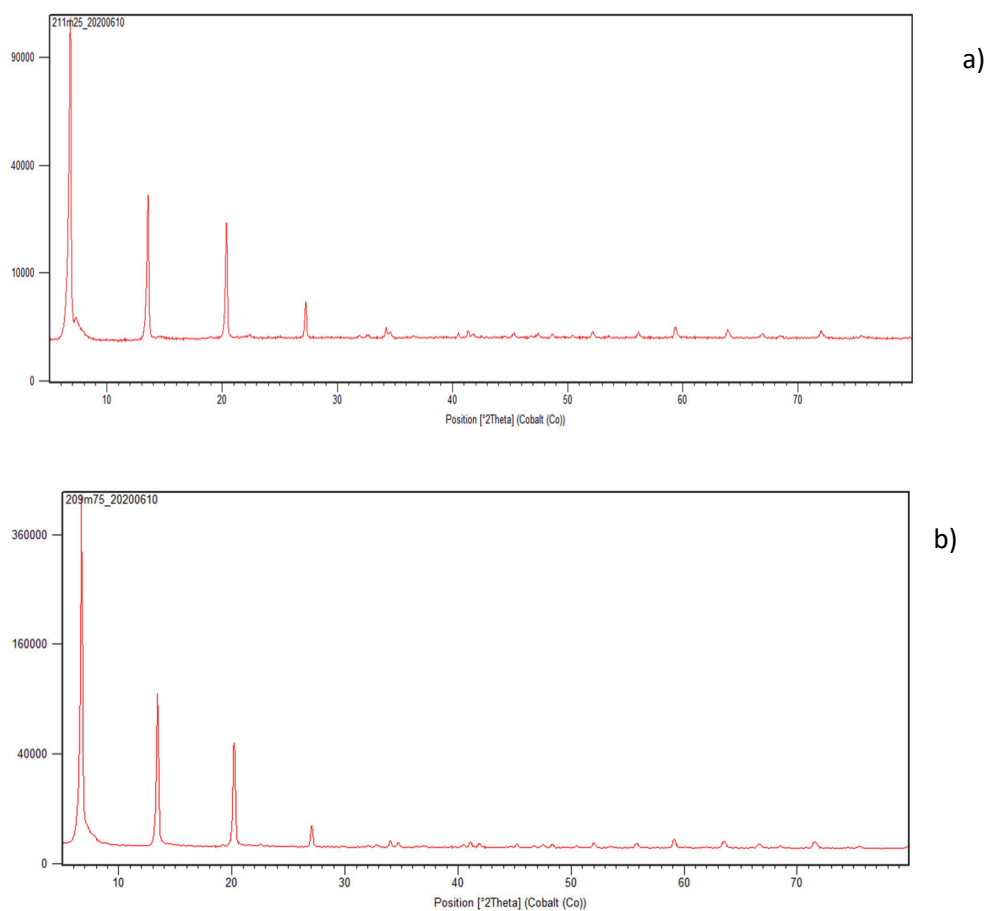


Figure 48 : a) diffractogramme de rayon-X sur poudre du composé $Mn_{0.25}Co_{0.75}(PO_3-CH_2-C_6H_5)(H_2O)$ b) diffractogramme du composé $Mn_{0.75}Co_{0.25}(PO_3-CH_2-C_6H_5)(H_2O)$.

La comparaison des trois diffractogrammes nous montre une homogénéité des trois composés et donc la pureté de chacune des phases étudiées.

Propriété magnétique des composés $\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}(\text{PO}_3\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5)(\text{H}_2\text{O})$, $\text{Mn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}(\text{PO}_3\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5)(\text{H}_2\text{O})$ et $\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.75}(\text{PO}_3\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5)(\text{H}_2\text{O})$.

Propriétés magnétiques du composé $\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}(\text{PO}_3\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5)(\text{H}_2\text{O})$.

La particularité des propriétés magnétiques originales du matériau de formule $\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}(\text{PO}_3\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5)(\text{H}_2\text{O})$ vient de la présence simultanée des deux cations présents dans sa couche inorganique qui est, du mieux de nos connaissances, très peu décrite dans la littérature pour des métallophosphonates lamellaires¹⁰⁹. Le composé $\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}(\text{PO}_3\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5)(\text{H}_2\text{O})$ a été étudié à l'aide d'un magnétomètre à SQUID afin d'obtenir ses courbes de susceptibilité $\chi(T)$, du produit de la susceptibilité par la température $\chi T(T)$, de l'inverse de la susceptibilité $1/\chi(T)$ en fonction de la température ainsi que des courbes d'aimantations en fonction d'un champ appliqué à différentes températures. Ces dernières ont été enregistrées aux températures de 2K, 5K, 8K, 11K et 14K.

Dans un premier, nous avons réalisés pour ce composé des mesures de l'inverse de la susceptibilité $1/\chi(T)$ en fonction de la température (Figure 49) et de la susceptibilité magnétique en fonction de la température $\chi(T)$ (Figure 50) de façons identique à celle déjà décrites pour les composés précédents ($x=0$ et 1). La courbe de l'inverse de la susceptibilité $1/\chi(T)$ en fonction de la température (Figure 49) a permis, dans sa partie linéaire à hautes températures entre 150K et 300K, de déterminer une température de Weiss négative de -47K qui traduit l'existence d'interactions antiferromagnétique pour ce matériau, une constante de Curie de 3.90 emuK/mol ainsi qu'un moment effectif d'une valeur de $\mu_{\text{effectif}} = 5.6\mu_B$ pour une valeur théorique de $6\mu_B$.

¹⁰⁹ Cai, Z.-S.; Hoshino, N.; Bao, S.-S.; Jia, J.; Akutagawa, T.; Zheng, L.-M. *Chem. – Eur. J.* **2018**, 24 (51), 13495–13503..

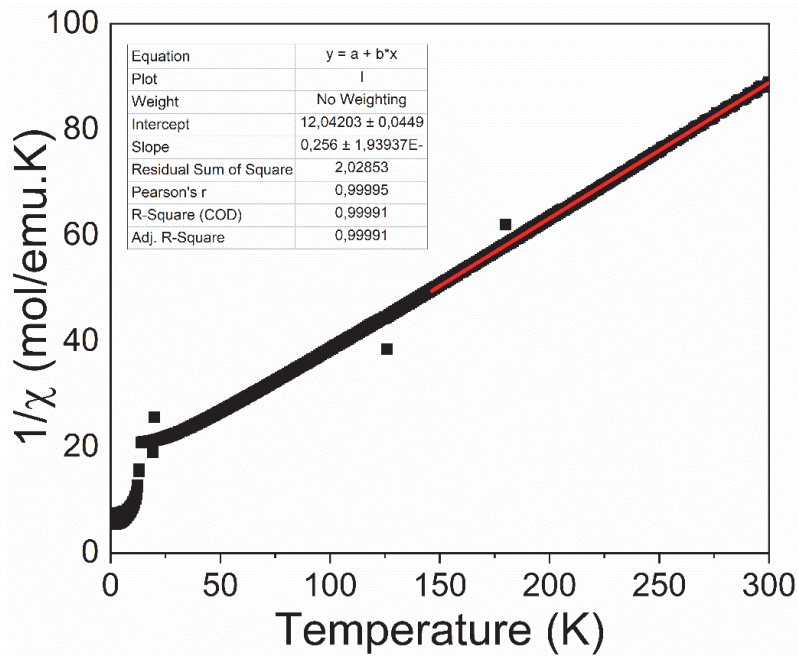


Figure 49 : Courbe de l'inverse de la susceptibilité $1/\chi(T)$ en fonction de la température pour le composé $Mn_{0.5}Co_{0.5}(PO_3-CH_2-C_6H_5)(H_2O)$.

Les courbes de susceptibilité $\chi(T)$ et du produit de la susceptibilité par la température $\chi(T)T$ permettent de déterminer une première transition magnétique à la température de 13K, ainsi qu'une seconde transition à plus basses températures repérable sur les courbes en field cooled entre 8K et 4K. Afin de vérifier la présence de cette transition une analyse en champ alternatif de la susceptibilité $\chi_{ac}(T)$ a été effectuée sur ce composé entre 2 et 15K.

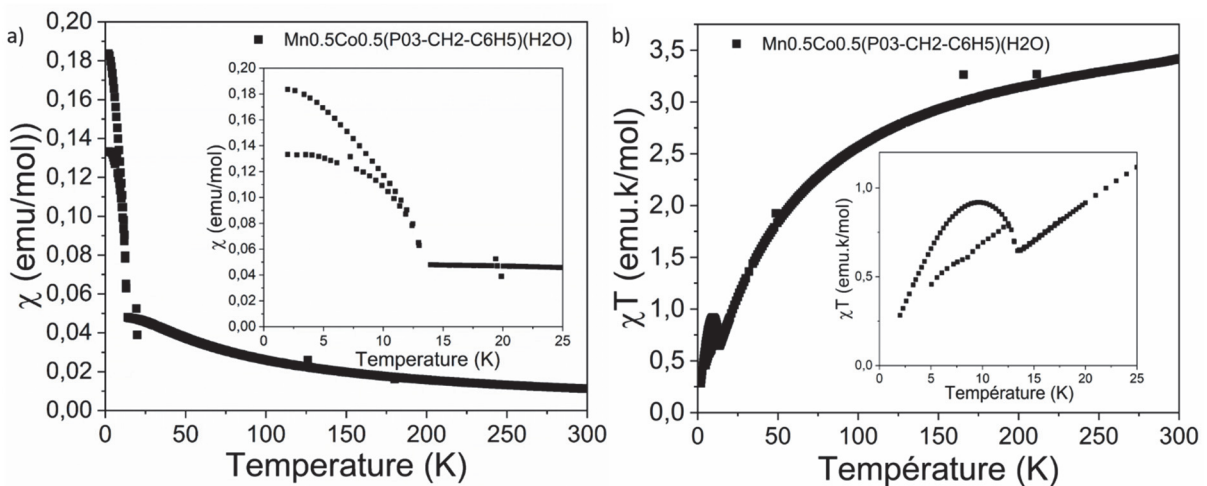


Figure 50 : A gauche : courbe $\chi(T)$ de la susceptibilité magnétique en fonction de la température . À droite courbe $\chi(T)T$ de la susceptibilité par la température en fonction de la température pour le composé $Mn_{0.5}Co_{0.5}(PO_3-CH_2-C_6H_5)(H_2O)$.

Il est important de préciser que les courbes présentées dans la suite de cette étude ont été réalisées sur un composé issu d'un premier batch de synthèse dont le pattern matching effectué sur ce dernier (Figure 51) a révélé la présence d'une seconde phase qui se trouve être le ligand utilisé lors de la synthèse et qui a co-cristallisé avec notre composé. Comme vu précédemment lors de l'étude cristallographique nous avons ensuite réussi à synthétiser ce matériau sous sa forme pure et avons reproduits sur lui uniquement certaines mesures magnétiques faute de temps. Les figures des mesures réalisées à partir du composé présentant du ligand seront précisées dans le texte par la mention : "avec ligand".

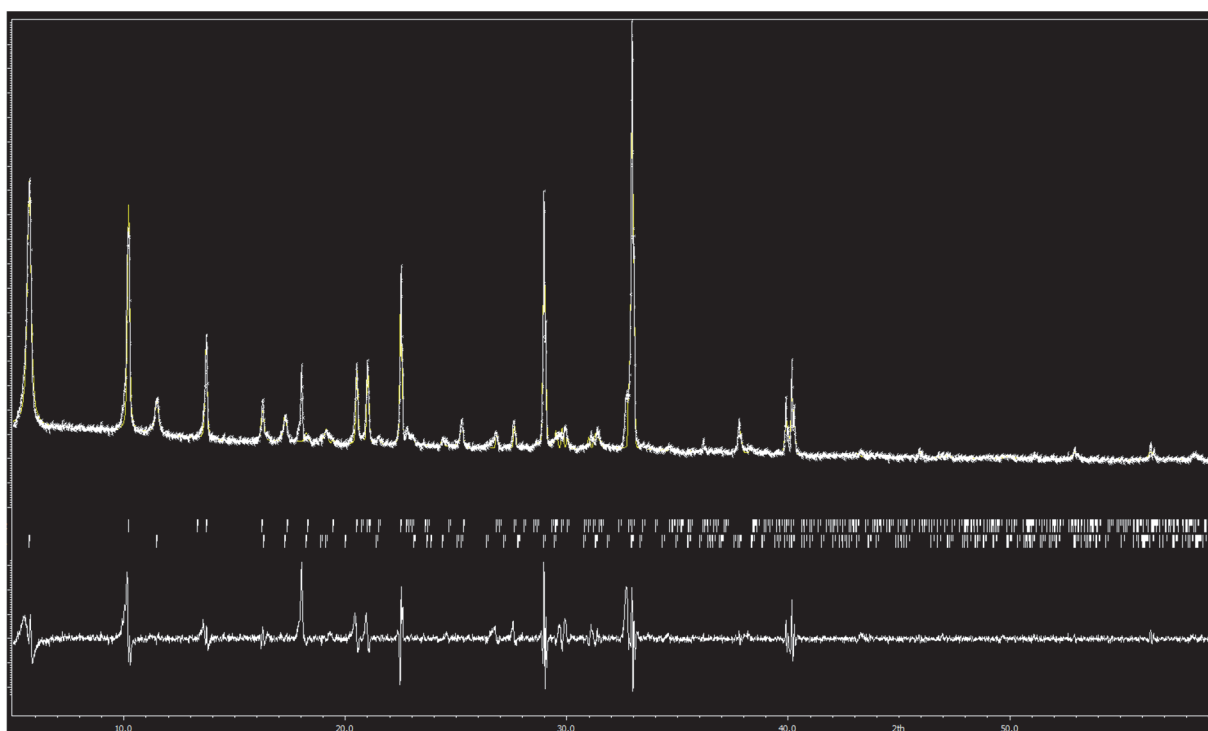


Figure 51 : Pattern matching du composé présentant une fraction de ligand cristallisé, les traits supérieurs représentent les positions de bragg du ligand, les traits inférieurs représente les position de Bragg du composé $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5)$

Ainsi pour vérifier l'impact de ce second composé diamagnétique nous avons effectué une mesure de susceptibilité en fonction du champ et l'avons comparé au matériau pur. La courbe de $1/\chi=f(T)$ du composé présentant du ligand possède les mêmes caractéristiques que celle du composé sans ligand. De cette dernière nous avons calculé un moment effectif $\mu_{\text{eff}}=5.7\mu\text{b}$ dans l'ordre de grandeur attendu, ce qui nous montre que cette fraction de ligand dans le composé n'affecte en rien les propriétés magnétiques de notre composé et que, d'un point de vue magnétique, celui-ci peut être considéré comme pur.

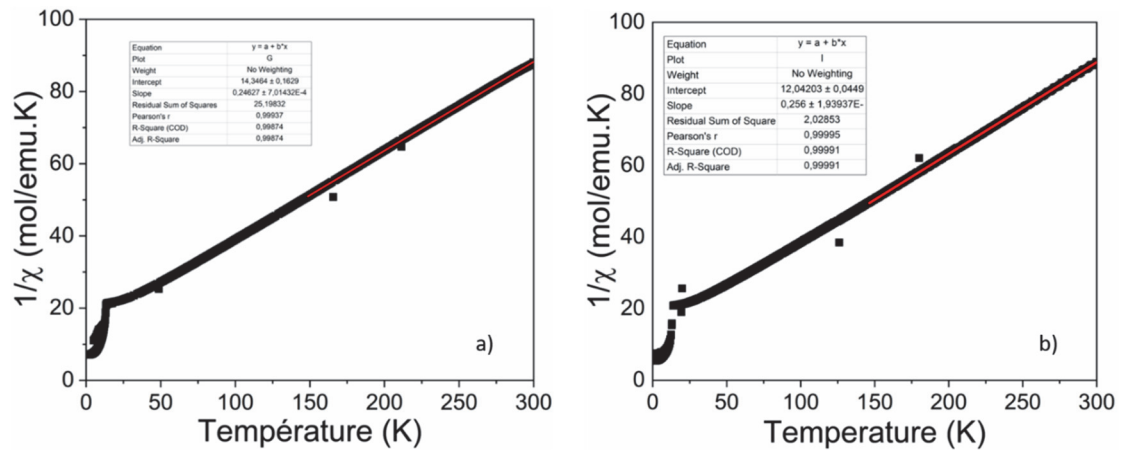


Figure 52 : a) courbe de $1/\chi$ du composé présentant une fraction "avec ligand". b) courbe de $1/\chi$ du composé pur.

Les courbes de susceptibilités χ' et χ'' en champ alternatif en fonction de la température reportées en échelle logarithmique sont présentées Figure 53. Ces courbes permettent clairement de mettre en évidence la présence d'un premier pic (fin) de transition à la température de 13K. Elles confirment également la présence d'un second pic de transition plus large pour ce matériau compris entre 5K et 8K.

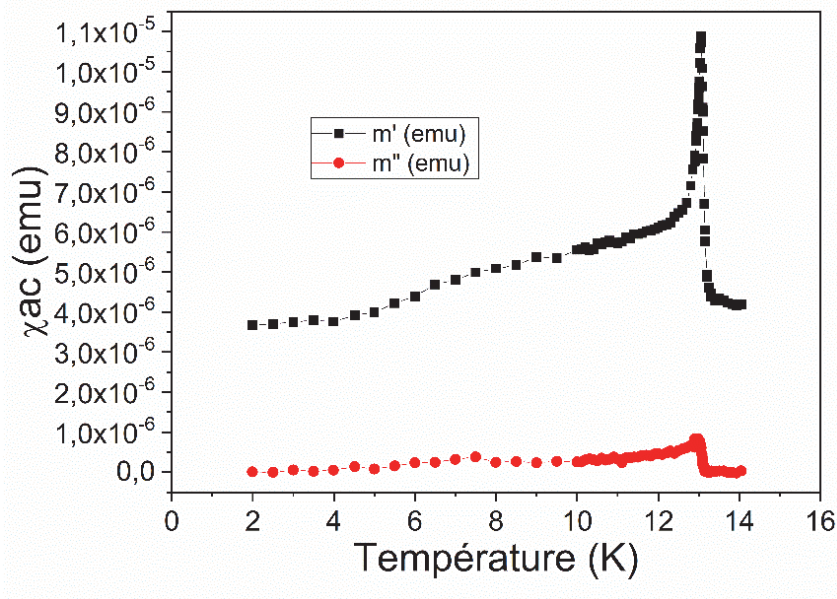


Figure 53 : Courbes de la χ' et χ'' de la susceptibilité magnétique en fonction de la température du composé $Mn_{0,5}Co_{0,5}(PO_3-CH_2-C_6H_5)(H_2O)$ (échelle logarithmique) ("avec ligand").

Pour compléter cette étude nous avons procédé à l'enregistrement des courbes d'aimantations en fonction du champ appliqué aux températures de 2K, 5K, 8K, 11K et 14K. Lorsque l'on analyse les courbes d'aimantation et fonction du champ appliqué, il est possible de voir la présence d'un cycle d'hystérésis ouvert jusqu'à la température de 11K comme le montre la Figure 54 permettant ainsi de

mettre en évidence un comportement ferromagnétique du composé. Lorsque l'on compare la forme de ces courbes nous pouvons également voir que celle enregistrée à 2K est de forme oblongue et relativement plate, forme typique d'un composé antiferromagnétique, quant à celles enregistrées à 5K et 8K ont peut se rendre compte que la forme de la courbe change et adopte une forme plus ouverte avec une ouverture en « s » typique des matériaux ferromagnétiques.

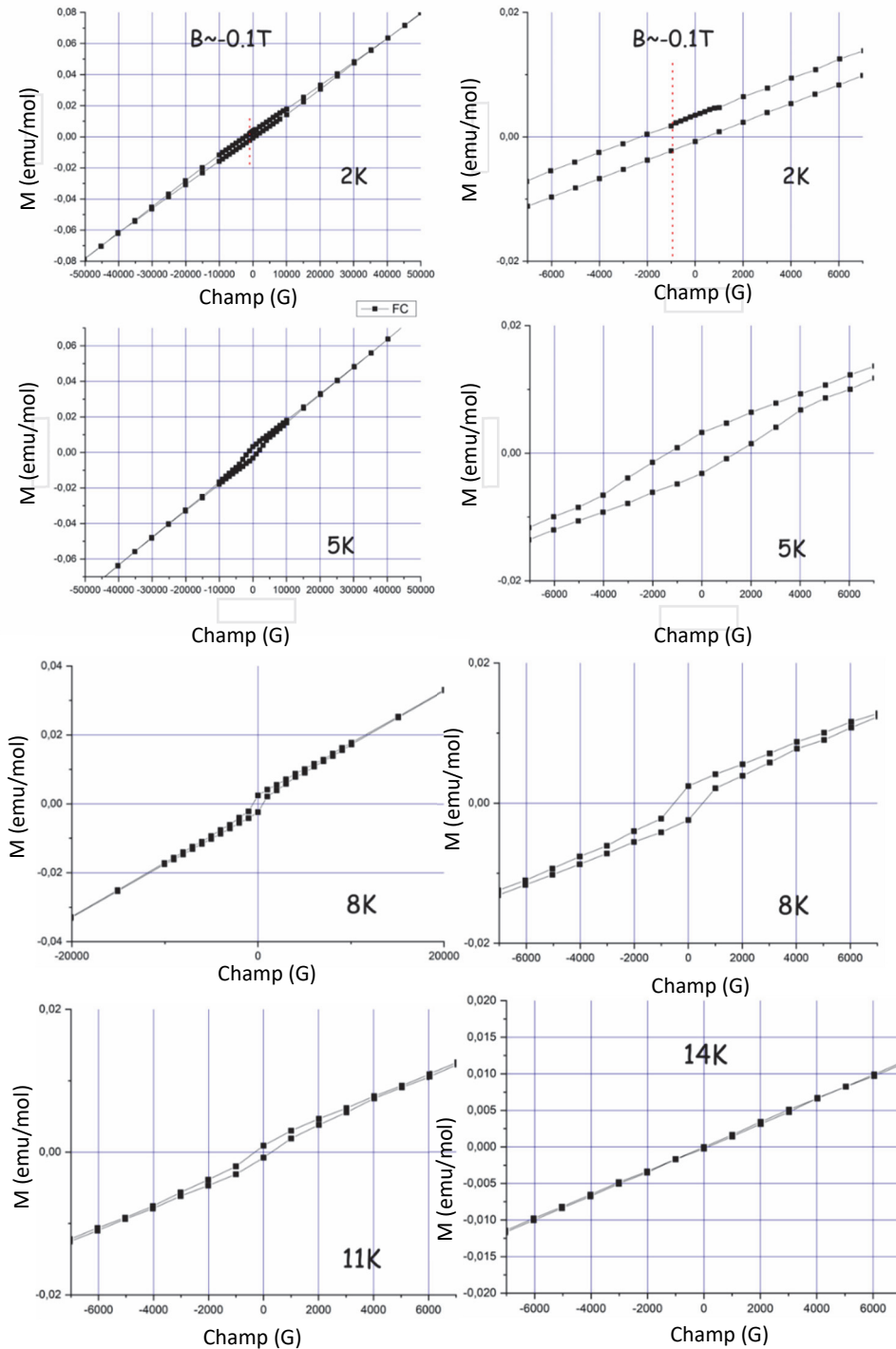


Figure 54 : Courbes d'aimantation en fonction du champ appliqué mesurées au température de 2K, 5K, 8K, 11K et 14K pour le composé $Mn_{0.5}Co_{0.5}(PO_3-CH_2-C_6H_5)(H_2O)$ réalisé sous un champ de 0.1T. ("avec ligand")

On peut noter que l'aspect notable et original de ce matériau vient spécifiquement de la courbe de $M(H)$ enregistrée à 2K. Effectivement lorsque l'on agrandit la partie de cette courbe autour de zéro, il est possible de se rendre compte que le centre du cycle d'hystérésis ne correspond pas à l'origine du repère, mais que celui-ci est décalé négativement sur l'axe des H d'une valeur de -0.045T. Cette particularité fait apparaître un comportement magnétique rare dans les matériaux massifs et de ce fait dans les matériaux hybrides métallophosphonates. Cet effet porte le nom « d'échange bias » et apparaît lorsqu'un matériau présente un système à double transition magnétique ferromagnétique et antiferromagnétique.

Dans un tel système présentant deux transitions magnétiques différentes où la température de Néel est inférieure à la température de Curie trois plages de températures peuvent être déterminées. La première pour $T > T_C$ où le composé est dans un état paramagnétique avec ces moments complètement désordonnés. Dans la seconde où T est comprise entre T_N et T_C , les moments magnétiques ferromagnétiques vont s'aligner parallèlement, mais les moments antiferromagnétiques vont quant à eux rester dans un état désordonné. La dernière plage de température correspond à $T < T_N$ où les moments antiferromagnétiques jusque-là désordonnés vont s'aligner de façon antiparallèle sans changer l'ordre des zones ferromagnétiques. Pratiquement, lors de la réalisation de la mesure de l'aimantation en fonction du champ réalisé à 2K (Figure 54), le composé est d'abord refroidi jusqu'à 2K sous un champ de 5T (field cooled) et va donc passer par les trois stades décrits précédemment. Une fois l'échantillon refroidi à 2K, un champ magnétique variant de 5T à -5T est appliqué à l'échantillon. Pendant la durée d'application du champ, les moments magnétiques de la partie ferromagnétique vont se retourner et décrire un cycle d'hystérésis, tout en laissant inchangée la partie antiferromagnétique, comme le montre la Figure 55. La présence de ces deux domaines ferromagnétiques et antiferromagnétiques, va faire apparaître des parois les séparant avec une énergie de parois et, c'est cette interface qui crée le décalage vers les valeurs négatives de B observées sur le cycle d'hystérésis Figure 54 à 2K. En reprenant la Figure 53 et la Figure 54 il est donc désormais possible d'attribuer les transitions présentes sur ces courbes. Le pic observé à 13K correspond à la température de Curie associée à une transition ferromagnétique de ce composé. Quant au pic situé aux alentours de 5K celui-ci correspond à la température de Néel et marque la transition antiferromagnétique du composé.

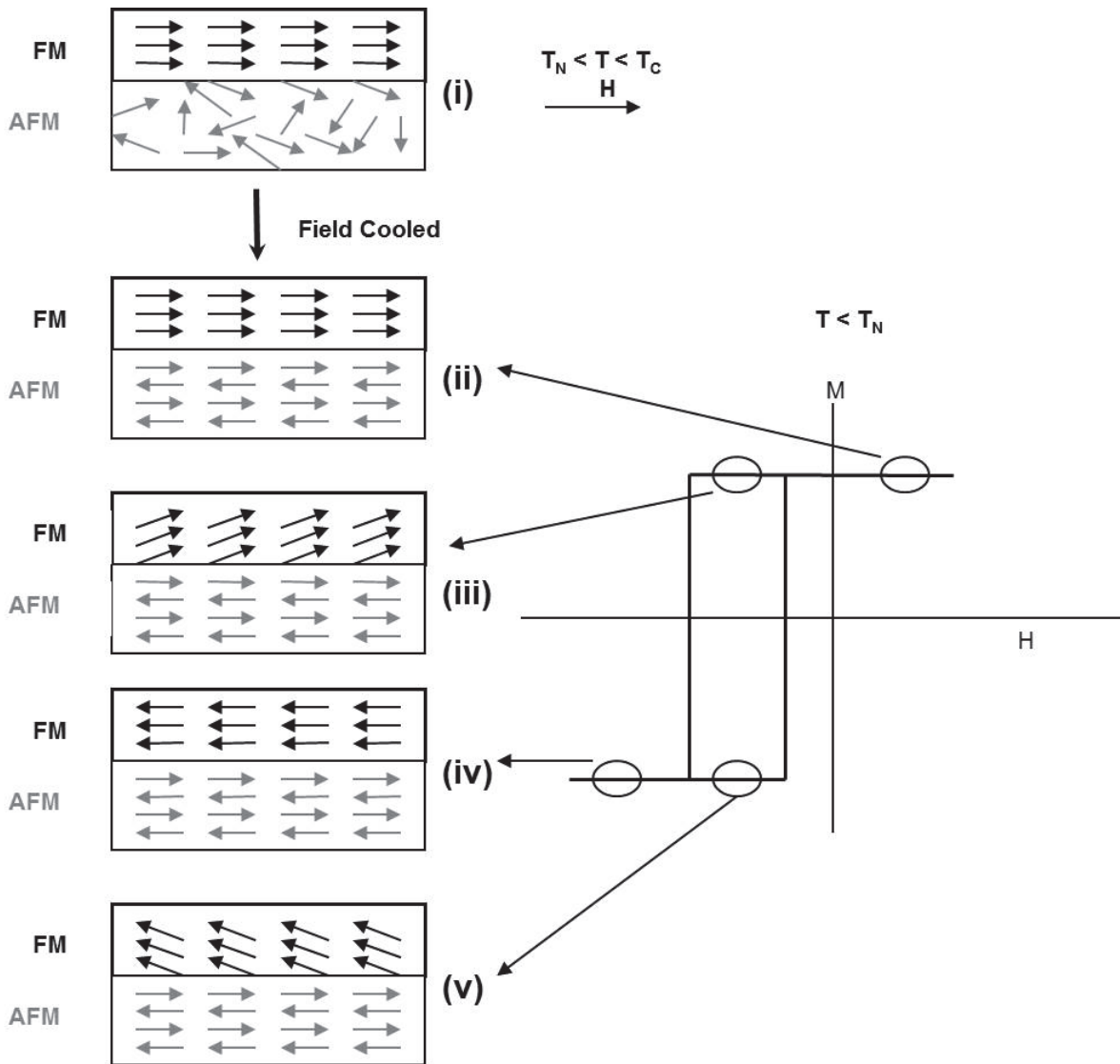


Figure 55 : Schéma explicatif de l'exchange bias rapportant l'orientation des moments magnétiques au cours de la mesure de susceptibilité en fonction du champ appliqué.¹¹⁰

La deuxième condition pour définir un comportement de type « exchange bias » est que sur les courbes d'aimantation en fonction du champ appliqué et suivant le protocole de mesure (réalisé en zero field cooled (ZFC) ou field cooled (FC)) la position du cycle doit varier. Dans notre cas lorsque l'on compare ces deux courbes enregistrées à 2K en field cooled et zero field cooled (Figure 56) on peut observer cet effet de décalage sur la courbe de FC par rapport à la ZFC de 5510e. L'ensemble de ces analyses nous permet donc de confirmer ce comportement d'« exchange bias ».

¹¹⁰ J. Nogués, Ivan, K. Schuller J. Magn. Magn. Mater. Vol 192, issue 2, 15 Feb. 1999, 203-232

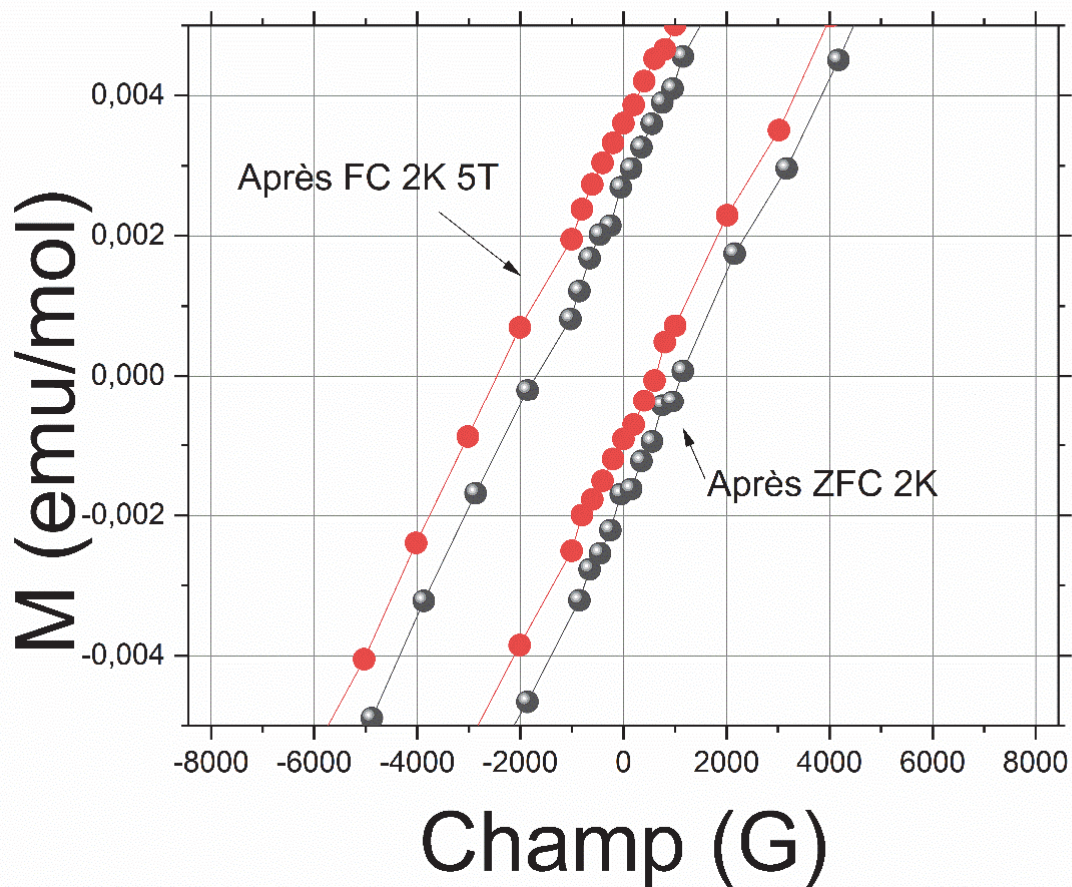


Figure 56 : courbe d'aimantation en fonction du champ appliqué réalisé en field cooling (rouge)(5T) et en zero field cooling (gris) ("avec ligand")

Cet effet est connu et déjà rapporté pour des nanoparticules de type core shell^{111, 112, 113} ou film mince^{114, 115, 116}. Malgré nos recherches bibliographiques, et sauf omission de notre part, aucune communication n'a été trouvée sur un composé massif, et donc a fortiori hybride, présentant cette propriété d'« exchange bias » mise en évidence aussi clairement dans ce métallophosphonate. Afin de savoir quel ion entre le cobalt et le manganèse était à l'origine de ce comportement original, nous avons procédé à la synthèse de deux matériaux de formules intermédiaires l'un riche en manganèse

¹¹¹ Soares, J. M.; Galdino, V. B.; Machado, F. L. A. *J. Magn. Magn. Mater.* **2014**, *350*, 69–72.

¹¹² Xing, L.; Li, Q.; Xu, M. *J. Alloys Compd.* **2019**, *774*, 646–650.

¹¹³ Hu, Y.; Liu, Y.; Wu, H.-N.; Du, A.; Shi, F. *Phys. B Condens. Matter* **2014**, *449*, 214–219.

¹¹⁴ Wang, W.-H.; Chang, P.-C.; Jiang, P.; Lin, W.-C. *Appl. Surf. Sci.* **2020**, *527*, 146831.

¹¹⁵ Venkat Narayana, M.; Manivel Raja, M.; Jammalamadaka, S. N. *J. Magn. Magn. Mater.* **2018**, *448*, 172–179.

¹¹⁶ Shiratsuchi, Y.; Suzuki, M.; Toyoki, K.; Wakatsu, K.; Nishimura, T.; Nakamura, T.; Nakatani, R. *Phys. B Condens. Matter* **2020**, *583*, 412053.

de formule $\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5)$ et l'autre riche en cobalt de formule $\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5)$. L'étude de leurs propriétés magnétiques devrait ainsi nous éclairer sur ce point.

Propriétés magnétiques du composé $\text{Mn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}(\text{PO}_3\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5)(\text{H}_2\text{O})$

Concernant le composé à faible substitution en cobalt, donc le plus riche en atomes de manganèse, de formule $\text{Mn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}(\text{PO}_3\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5)(\text{H}_2\text{O})$, la courbe représentant l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température $1/\chi(T)$ est présentée Figure 57. La modélisation de la partie linéaire de la courbe dans la région des hautes températures ($T > 175\text{K}$) permet de déterminer l'existence d'interactions principalement antiferromagnétique avec une température de Curie-Weiss $\theta_{\text{CW}} = -42.7\text{K}$. Cette courbe permet également de déterminer une constante de Curie de 4.78 emuK/mol et un moment effectif pour ce composé de $6.19\mu_{\text{B}}$ en accord avec la valeur théorique attendue de $6.15\mu_{\text{B}}$.

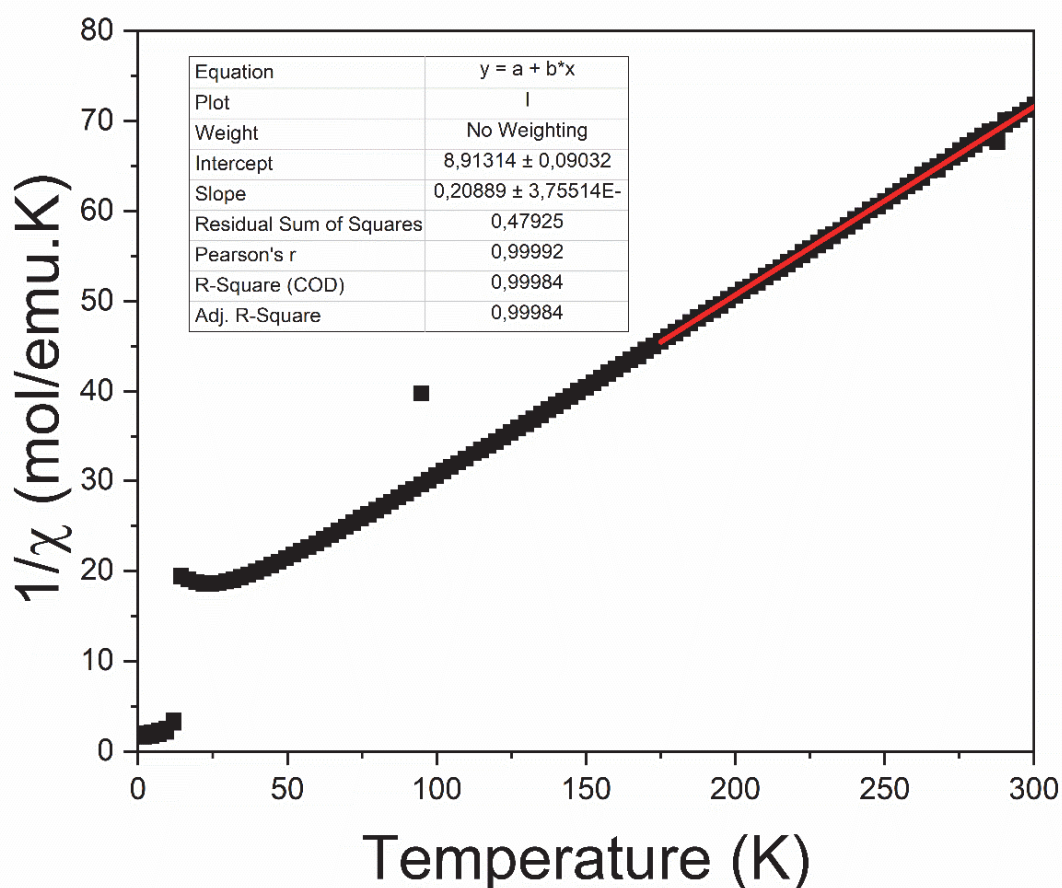


Figure 57 : Courbe de l'inverse de la susceptibilité $1/\chi(T)$ en fonction de la température pour le $\text{Mn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}(\text{PO}_3\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5)(\text{H}_2\text{O})$.

Les courbes de susceptibilité $\chi(T)$ et du produit de la susceptibilité par la température $\chi T(T)$ en fonction de la température (Figure 58) présentent des allures similaires à celles obtenues pour le composé $\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5)$ (Figure 58 49). Il est possible de repérer sur la courbe du produit $\chi(T)T$ deux transitions de phases : la première transition est repérable à 14.5K par le minimum admis par la courbe de $\chi(T)T$, et la deuxième est associée au maximum présent à 7K. Ces transitions correspondent à une première transition de type ferromagnétique alors que la deuxième à une transition de type antiferromagnétique comme pour le composé constitué d'un mélange à 50/50 d'ions cobalt et manganèse.

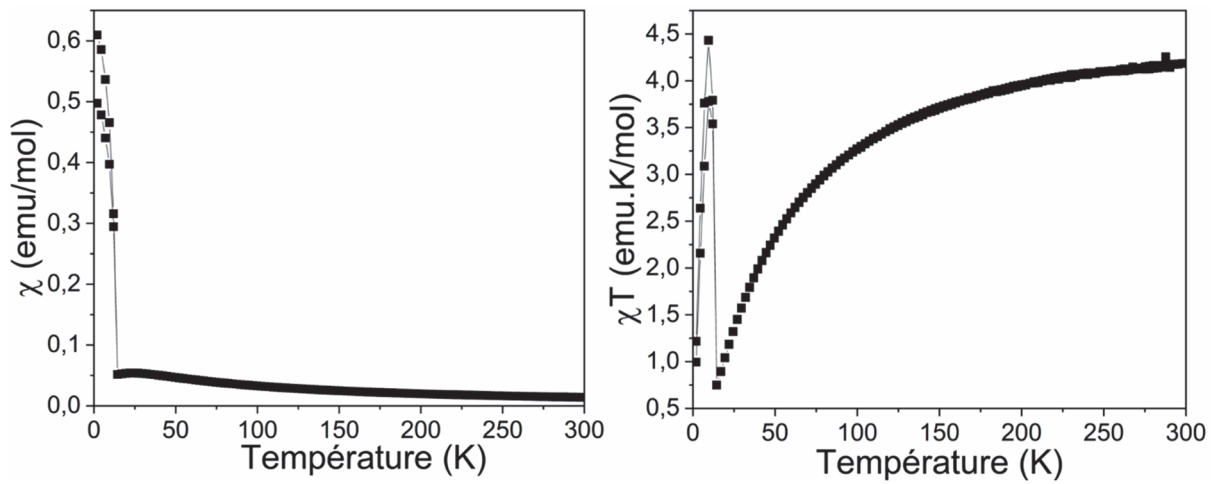


Figure 58 : Représentation de la susceptibilité en fonction de la température (figure de gauche) et susceptibilité par la température en fonction de la température (figure de droite).

Afin de déterminer les températures de transition magnétique de notre matériau nous avons tracé la courbe de l'aimantation en fonction de la température $M(T)$ (ZFC à 100G) ainsi que la courbe d'aimantation alternative $m'(T)$ de ce composé qui sont présentées Figure 60. Ces courbes montrent à la température de 13K un premier pic fin correspondant à la température de Curie ainsi qu'une anomalie centrée à 11.5K pouvant correspondre à la température de Néel de ce composé. Ce comportement est très similaire à celui de l'échantillon à 50% de cobalt et 50% de manganèse pour lequel les températures étaient de 13K et 8K (Figure 59).

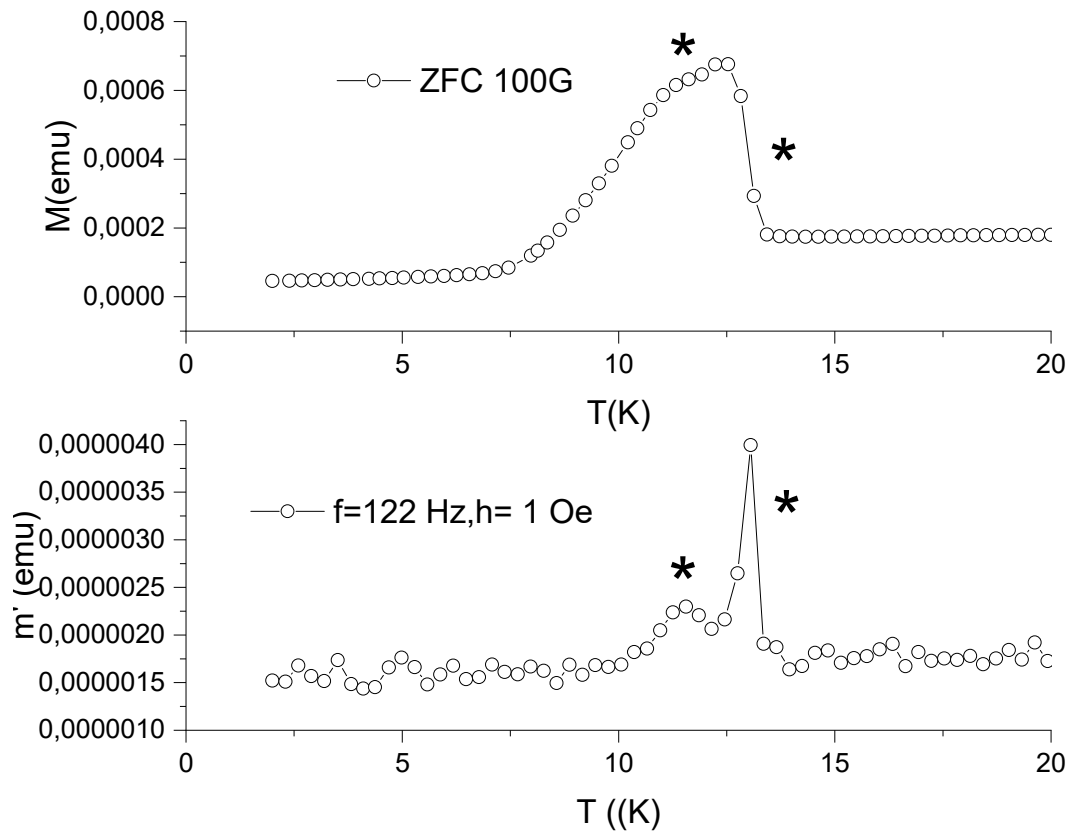


Figure 60 : ZFC à 100G et susceptibilité alternative du composé de formule $Co_{0.25}Mn_{0.75}(H_2O)(PO_3-CH_2-C_6H_5)$ réalisé sous un champ de 10e et une fréquence de 122Hz.

Pour confirmer le comportement magnétique similaire à celui du composé $Co_{0.5}Mn_{0.5}(H_2O)(PO_3-CH_2-C_6H_5)$ nous avons décidé d'effectuer l'acquisition de courbes d'aimantation pour différentes températures.

Ainsi, concernant les courbes $M=f(H)$ effectuées sur ce matériau, celles-ci ont été réalisées à différentes températures (2K, 5K, 8K, 10K, 11K, 12K, 13K et 14K) (Figure 61). Celles-ci présentent comme pour le composé précédent les mêmes caractéristiques de l'« exchange bias » c'est-à-dire : i) un décalage du cycle d'hystérésis à basse température (2K) la valeur de ce décalage est de 554Oe soit 0,5T. ii) une évolution de la forme de la courbe, iii) un cycle d'hystérésis plat à 2K typique d'un comportement antiferromagnétique, iv) une ouverture du cycle entre 5K et 12K qui adopte une forme de « s » typique du comportement ferromagnétique, et vi) une fermeture total du cycle d'hystérésis au-dessus de la température de curie à 15K.

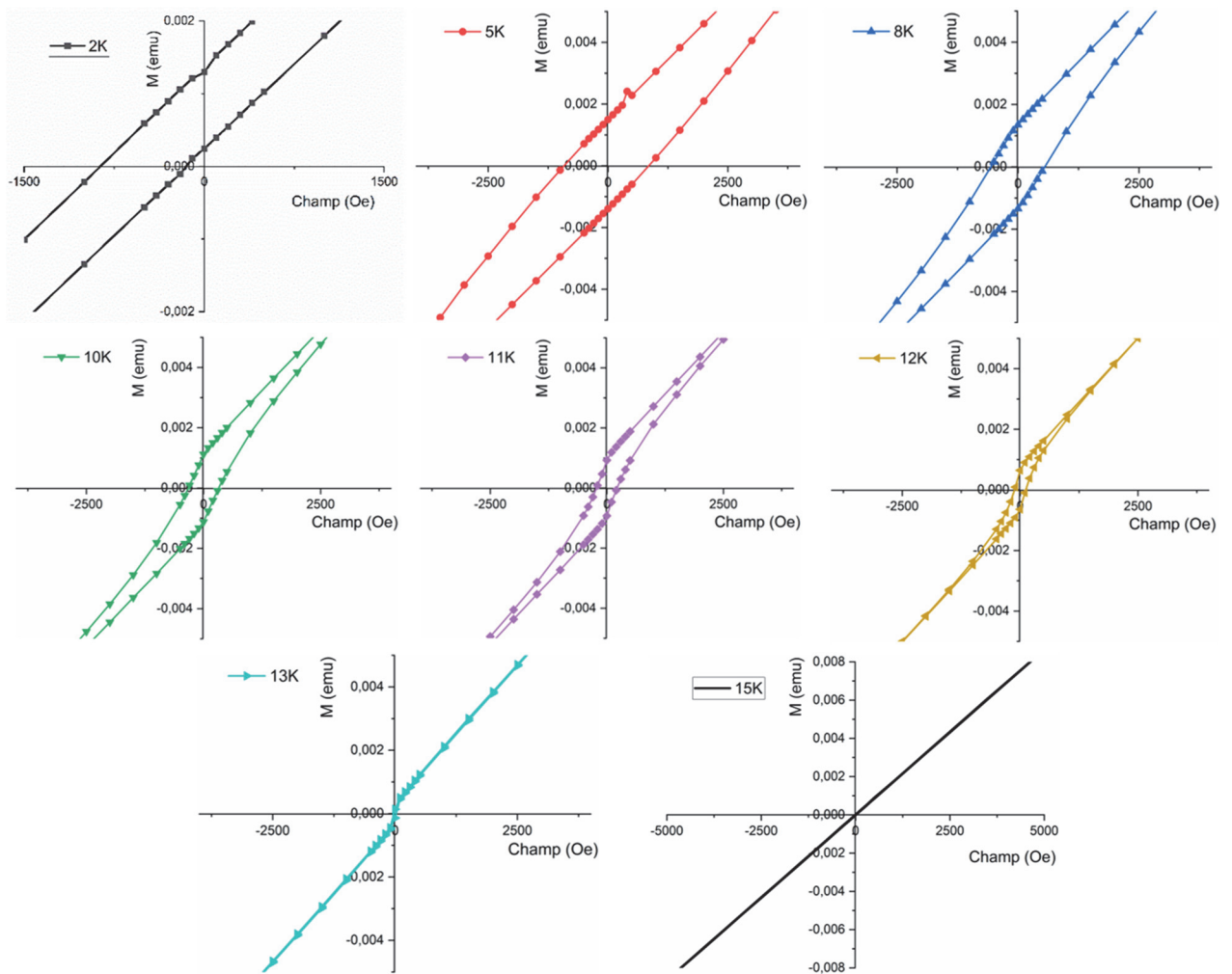


Figure 62 : Courbes d'aimantation en fonction du champ appliqué du composé $\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5)$ aux températures de 2K, 5K, 8k, 10K, 11K, 12K, 13K, et 15K.

Pour confirmer l'effet « échange bias » de ce composé nous avons également comparé les mesures d'aimantation réalisées en FC et en ZFC pour voir si nous pouvions observer un décalage entre ces deux cycles enregistrés à 2K. (Figure 63). La comparaison entre ces deux mesures ne montre pas de différence significative mais comme l'ont montré Wang et al.¹¹⁷ cette caractéristique, assez rare pour un effet bias mais pas impossible, n'est pas systématique pour cet effet. Ce comportement est appelé « spontaneous exchange bias ».

¹¹⁷ Wang, B. M.; Liu, Y.; Ren, P.; Xia, B.; Ruan, K. B.; Yi, J. B.; Ding, J.; Li, X. G.; Wang, L. *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *106* (7), 077203.

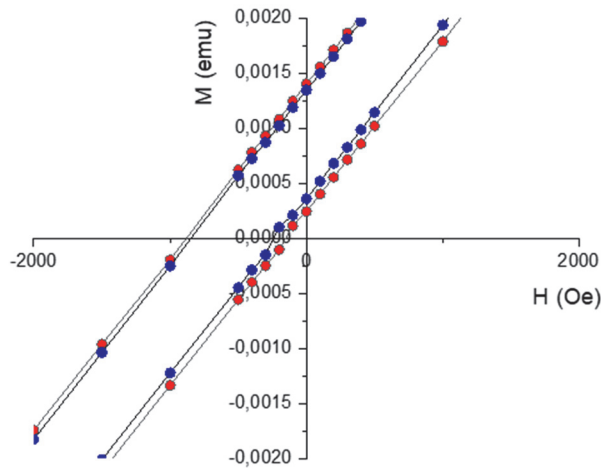


Figure 63 : comparaison entre les courbe d'aimantation enregistré en FC (bleu) et ZFC (rouge) en fonction du champ appliqué.

Enfin à partir de l'ensemble des courbes d'aimantations en fonction du champ appliqué à différentes températures nous avons tracé l'évolution du champ de décalage bias aux différentes températures de mesures. Comme le montre la Figure 64, les résultats sont en accord (aux incertitudes de mesures près) avec l'évolution des courbes d'aimantations enregistrées soulignant que cet effet existe bien jusqu'à une température proche de 11K.

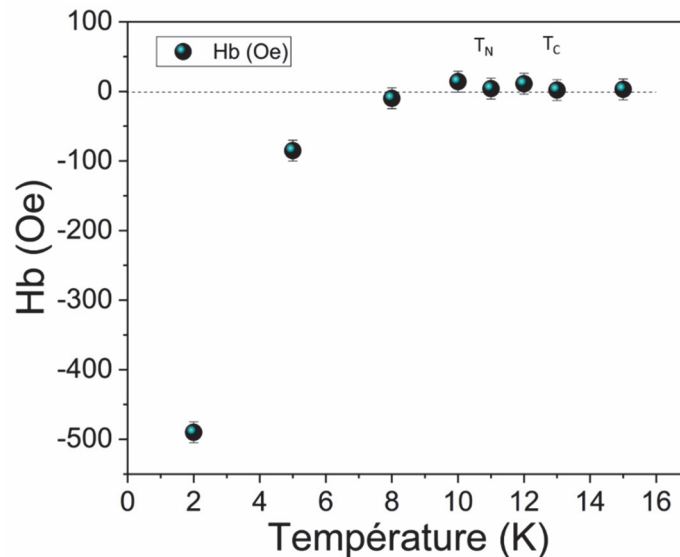


Figure 64 : Tracé du champ de décalage bias en fonction de la température.

L'ensemble de ces analyses permet donc de conclure que le matériau $\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5)$, tout comme le matériau $\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5)$, présentent un comportement magnétique de

type « exchange bias ». Nous allons regarder maintenant si ce comportement se retrouve dans le dernier composé de la série.

Propriétés magnétiques du composé $\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5)$

En ce qui concerne les propriétés magnétiques du composé riche en cobalt de formule $\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5)$, la courbe représentant son inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température $1/\chi(T)$ est présentée Figure 65. La modélisation de sa partie linéaire entre 120K et 300K permet de déterminer une température de Curie-Weiss θ_{CW} égale à -43.7K soulignant l'existence d'interactions antiferromagnétiques, une constante de curie de 3.45 emu/mol et une valeur expérimentale du moment effectif $\mu_{\text{eff}}=5.26\mu_{\text{b}}$ qui correspond à la valeur théorique de $5.38\mu_{\text{b}}$ attendue.

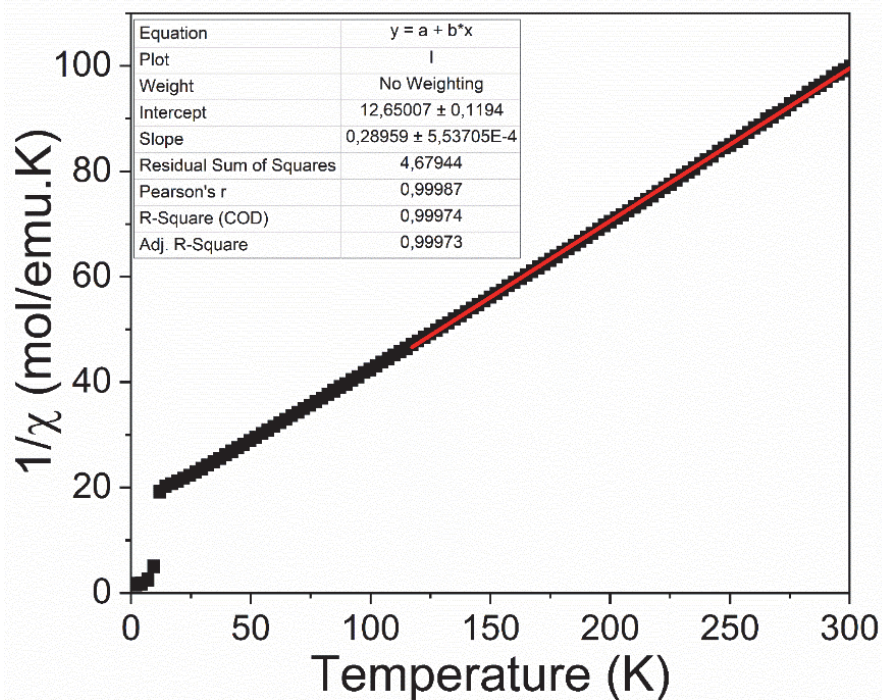


Figure 65 : Courbe de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour le composé $\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5)$.

Les courbes $\chi=f(T)$ et $\chi T=f(T)$ présentées Figure 66 permettent de mettre en évidence une première transition pour ce composé à la température de 12K puis une seconde transition autour de 3 K comme le montre les changements de pente brutaux de ces deux courbes.

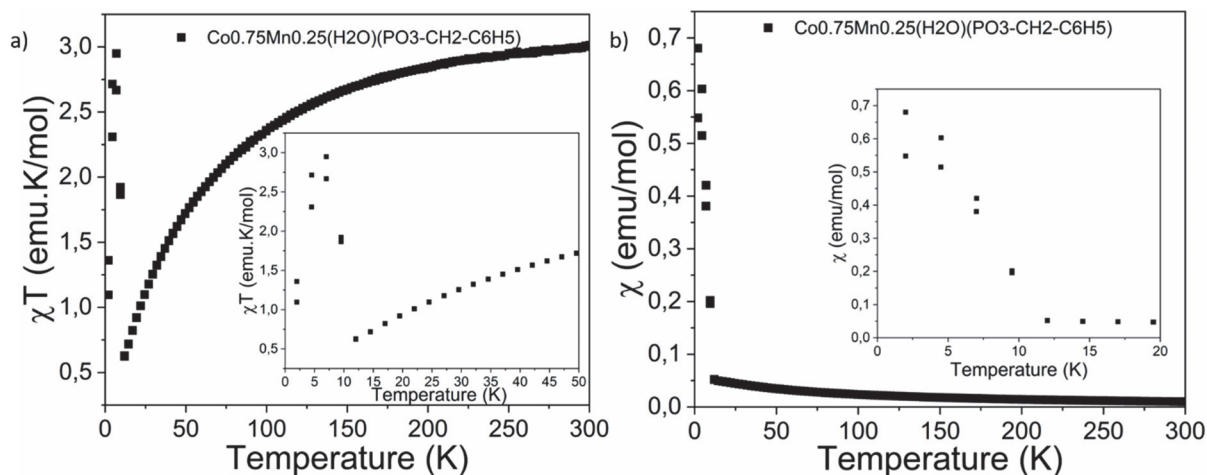


Figure 66 : Courbes de la susceptibilité magnétique $\chi(T)$ et de la susceptibilité par la température $\chi(T)T$ en fonction de la température pour le composé riche en cobalt. Pour plus de visibilité des transitions magnétiques, chacune des courbes a été agrandie dans la gamme de température 2K à 50K..

Ces courbes sont similaires à celles déjà décrites pour les deux composés précédents ce qui nous a conduits pour ce composé à effectuer une étude de son aimantation en fonction d'un champ appliqué pour déterminer si, ce matériau présente un comportement de type « échange bias ». Les courbes d'aimantation en fonction d'un champ appliqué sont visibles Figure 67.

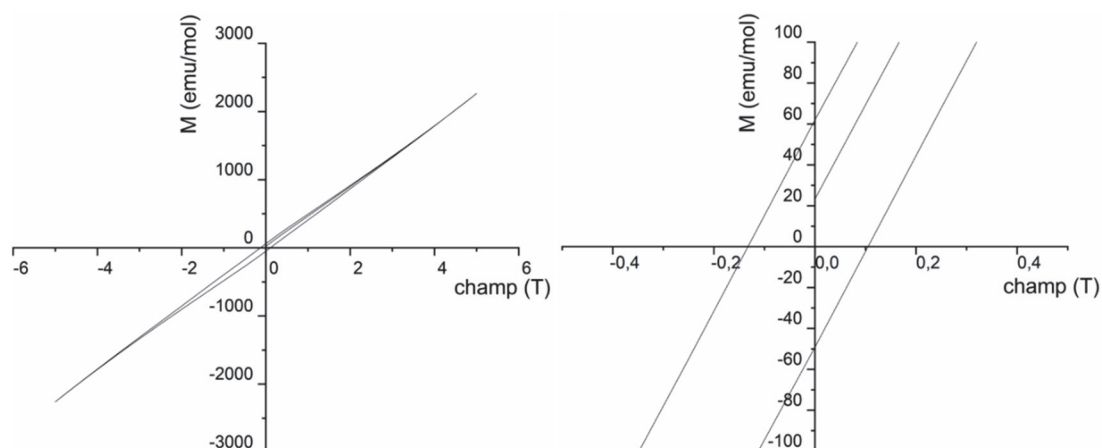


Figure 67 : À gauche : Courbe d'aimantation en fonction du champ appliqué enregistrée effectuée à 2K pour le composé $\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5)$. À droite : agrandissement de la partie centrale du cycle d'hystérésis.

La courbe $M(H)$ Figure 67 présente clairement un cycle d'hystérésis ouvert centré sur zéro confirmant le comportement ferromagnétique pour ce composé à basse température. L'absence de décalage du cycle d'hystérésis confirme que ce matériau ne présente pas d'échange bias mais qu'il présente au final un comportement antiferromagnétique canté ou ferromagnétique faible. Ce résultat confirme

également que ce sont les matériaux riches en manganèse qui présentent ($x=0.5$ et $x=0.25$) un comportement de type « exchange bias » que l'on peut faire apparaître dans cette série de composés en jouant sur la proportion de manganèse impliquée dans les synthèses.

Conclusion

Dans ce chapitre nous venons de présenter les synthèses, les caractérisations structurales ainsi que les caractérisations magnétiques de cinq nouveaux matériaux hybrides lamellaires de formule $Mn_{1-x}Co_x(H_2O)(PO_3-CH_2-C_6H_5)$ avec $x= 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ obtenus à partir de l'acide benzylphosphonique. Dans cette série de composés, le matériau synthétisé à base de manganèse ($x=0$) et de cobalt ($x=1$) présentent une structure lamellaire possédant un paramètre d'empilement de l'ordre de 30 Å où les doubles couches organiques alternent avec les couches inorganiques. La structure du composé au manganèse a été résolue sur monocristal alors que pour le composé au cobalt, le caractère feuilleté des cristaux obtenus n'a permis d'aboutir qu'à une structure moyenne de ce dernier. Quant aux matériaux de composition $Co_{0.25}Mn_{0.75}(H_2O)(PO_3-CH_2-C_6H_5)$, $Co_{0.5}Mn_{0.5}(H_2O)(PO_3-CH_2-C_6H_5)$ et $Co_{0.75}Mn_{0.25}(H_2O)(PO_3-CH_2-C_6H_5)$ nous avons montré par diffraction des rayons X sur poudres que ces composés étaient eux aussi isotypes des composés au cobalt et manganèse et avons confirmé la présence des deux cations par analyse EDS et absorption atomique. Les études magnétiques qui ont été menées sur ces matériaux ont permis de révéler plusieurs comportements magnétiques. Le matériau $Mn(H_2O)(PO_3-CH_2-C_6H_5)$ présente un comportement antiferromagnétique caractérisé avec une température de mise en ordre à 27K et une température de transition à 5K et présente fait apparaître une hystérèse magnétique avec une ouverture de cycle de 0.6T. Pour le composé $Co(H_2O)(PO_3-CH_2-C_6H_5)$ cette étude a révélé un comportement antiferromagnétique avec une température de Néel de 9K. Concernant le composé possédant autant de cobalt que de manganèse $Mn_{0.5}Co_{0.5}(PO_3-CH_2-C_6H_5)(H_2O)$ celui-ci présente un comportement magnétique exotique pour ce type de matériaux massifs. En effet nous avons mis en évidence que ce matériau présentait un comportement magnétique de type « exchange bias » qui se traduit par une double mise en ordre magnétique dans le matériau provenant de l'existence simultanée des ions cobalts et manganèse. Ainsi ce matériau présente une première transition de type ferromagnétique avec une température de Curie de 13K et une seconde transition cette fois antiferromagnétique avec une température de Néel autour de 5K. Les courbes d'aimantation, en fonction du champ appliqué, mettent en évidence à 2K un cycle d'hystérésis présentant un décalage dans les champs négatifs de -0.045T, signature de cet effet. Un comportement magnétique identique d'«exchange bias » a été mis en évidence pour le composé de formule $Co_{0.25}Mn_{0.75}(H_2O)(PO_3-CH_2-C_6H_5)$ avec des températures de transitions assez similaires. Enfin

le composé de formule $\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5)$ présente quant à lui un comportement antiferromagnétique canté avec une température de mise en ordre de 12K et une température de Néel de 2.9K. Les courbes $M(H)$ mesurées à basse température ont permis de mettre en évidence un cycle d'hystérésis possédant une ouverture de 0.23T centré sur zéro. Cette étude permet donc de conclure que le comportement d'«exchange bias» est conditionné par le taux de manganèse présent dans la structure du composé, et qu'il disparaît lorsque la substitution du composé passe de la composition $\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5)$ à $\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5)$. La concordance entre le taux de substitution et la valeur du moment effectif mesurés est vérifiée en traçant la valeur des moments effectifs observés en fonction des valeurs des moments effectifs théoriques. La valeur très proche de 1 du coefficient directeur de la droite nous montre la concordance entre le taux de substitution est la valeur des moments magnétiques calculée.

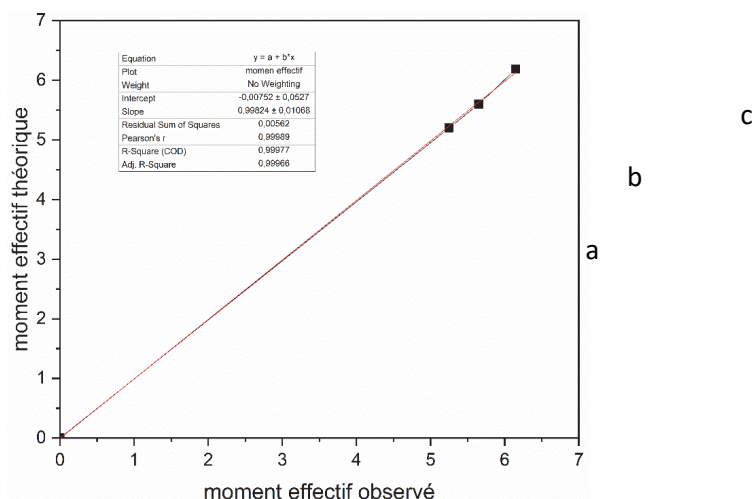


Figure 68 : graphique permettant de vérifier la concordance entre les moments effectifs théoriques et les moments effectifs observés. Composé nommé a $\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5)$; composé nommé b $\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5)$ composé nommé c $\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5)$

Au cours de ce chapitre, nous avons donc pu prouver la possibilité de substituer une partie du métal de coordination par un autre métal de transition au sein d'une famille isotype de composés. Cette étude a également permis de mettre à jour un effet essentiellement observé dans les composés de type core shell, couche mince ou plus récemment dans des matériaux moléculaires¹¹⁸.

¹¹⁸ http://www.ipcms.unistra.fr/?page_id=23363

Chapitre IV :
Métallophosphonates à base
d'acide 2-
nitrophenzylphosphonique

Chapitre IV : Métallophosphonates à base d'acide 2-nitrophenylphosphonique

Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons présenté les résultats de l'étude qui a été menée sur les métallophosphonates à base de cobalt et manganèse obtenus à partir de l'acide benzylphosphonique et qui a conduit à la mise en évidence d'un comportement magnétique original de type « exchange bias ». Suite à ces résultats, nous allons maintenant nous intéresser à l'impact de l'utilisation d'une molécule plus rigide, moins symétrique et portant un groupement fortement électronégatif sur la structure et les propriétés magnétiques des matériaux obtenus. Plusieurs questions peuvent d'ores et déjà se poser, telles que : conservera-t-on la même structure lamellaire et les mêmes types de propriétés que celles décrites aux chapitres précédents ? Est-il possible d'obtenir un matériau multiferroïque ? Pourra-t-on facilement modifier les propriétés magnétiques du matériau en substituant une partie de ses centres magnétiques par des atomes diamagnétiques lors de la synthèse ? Pour répondre à ces questions nous avons décidé de greffer en position ortho de l'acide phenylphosphonique un groupe nitro de formule (-NO₂), ce qui nous a permis d'obtenir la brique organique de base utilisée dans ce chapitre : l'acide 2-nitrophenylphosphonique de formule H₂PO₃-C₆H₄-NO₂. La présence de cette fonction nitro permet, grâce à son effet mésomère attracteur, de fortement délocaliser les électrons du cycle benzénique et donc d'induire par cet effet une asymétrie dans la répartition des électrons. Nous verrons dans la première partie de ce chapitre dédié à la synthèse de nos composés que nous avons dû, contrairement aux matériaux précédemment décrits, utiliser des conditions de synthèses par voie hydrothermale nettement plus agressives afin de les synthétiser. Ainsi, les conditions de synthèses de quatre nouveaux composés issus de cette molécule seront présentées : un composé à base de cobalt de formule Co₃(PO₃C₆NO₂H₄)₂(OH)₂, un composé à base de zinc de formule Zn₂(O₃P-C₆H₄-NO₂)₂(H₂O) et deux composés mixtes substitués cobalt/zinc de formules Co_{2,33}Zn_{0,67}-(PO₃C₆NO₂H₄)₂(OH)₂ et CoZn₂-(PO₃C₆NO₂H₄)₂(OH)₂. Dans un second temps, nous étudierons les structures cristallographiques de nos quatre composés et regarderons les différentes analyses mises en place pour vérifier la substitution de nos composés. Dans une dernière partie de chapitre, nous nous concentrerons sur l'évolution des propriétés magnétiques de nos matériaux déterminés à l'aide d'un SQUID et nous les confronterons aux calculs théoriques.

Synthèses hydrothermales

L'ensemble des synthèses présentées dans ce chapitre ont exclusivement été réalisées par voie hydrothermale par chauffage conventionnel. Les précurseurs ont été introduits dans une chemise en PTFE puis dissous dans 10ml d'eau osmosée. Après fermeture de la chemise, celle-ci est placée dans un autoclave en acier, scellé, puis mis en chauffe pour une durée de trois jours. Contrairement aux composés du chapitre précédent, où les réactifs ont été introduits en quantités stœchiométriques, un excès d'urée ainsi qu'un chauffage relativement élevé (190°C contre 140°C précédemment) pour ces synthèses ont dû être employés. Ces fortes conditions relèvent de la présence de la fonction nitro qui, de par ces effets électroattracteurs, rend plus difficile la déprotonation de l'acide phosphonique en lui conférant un caractère un peu plus mou selon Lewis compliquant ainsi la formation du matériau final. L'ensemble des conditions expérimentales pour les synthèses des quatre composés est reporté dans le Tableau 7.

Sel de métaux de transition Acide 2,nitro-phenylphosphonic urée eau distillée		
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.042 g, 0.25mmol, 1eq) $\text{H}_2\text{PO}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2$ (0.05g, 0.25mmol, 1eq) $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (0.03g, 0.5mmol, 2eq) H_2O (10ml)		<p>$\text{Co}_3(\text{PO}_3\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_4)_2(\text{OH})_2$ (1)</p>
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.05 g, 0.17mmol, 2eq) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.023 g, 0.08mmol, 1eq) $\text{H}_2\text{PO}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2$ (0.05g, 0.25mmol, 3eq) $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (0.03g, 0.5mmol, 6eq) H_2O (10ml)		<p>$\text{Co}_{2,33}\text{Zn}_{0,67}(\text{PO}_3\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_4)_2(\text{OH})_2$ (2)</p>

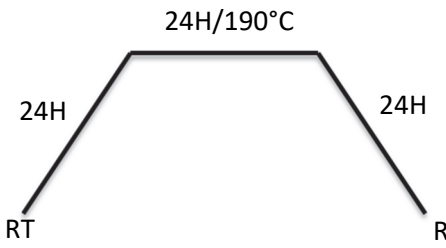
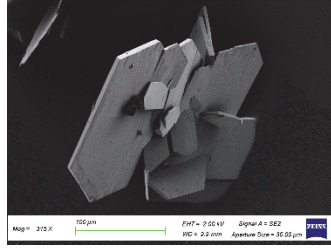
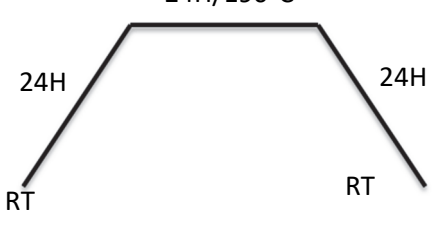
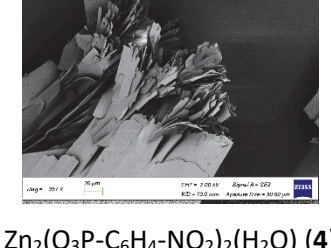
<p>Zn(NO₃)₂·4H₂O (0.121 g, 0.41mmol, 5eq) Co(NO₃)₂·6H₂O (0.023 g, 0.08mmol, 1eq) H₂PO₃-C₆H₄-NO₂ (0.05g, 0.25mmol, 3eq) (NH₂)₂CO(0.013g, 0.5mmol, 6eq) H₂O (10ml)</p>		 <p>CoZn₂(PO₃C₆NO₂H₄)₂(OH)₂ (3)</p>
<p>Zn(NO₃)₂·6H₂O (0.044 g, 0.25mmol, 1eq) H₂PO₃-C₆H₄-NO₂ (0.05g, 0.25mmol, 2 eq) (NH₂)₂CO(0.018g, 0.5mmol, 2eq) H₂O (10ml)</p>		 <p>Zn₂(O₃P-C₆H₄-NO₂)₂(H₂O) (4)</p>

Tableau 7 : Récapitulatif des conditions de synthèses des matériaux à base du ligand acide 2-nitro-phenylphosphonique obtenu par chauffage conventionnel.

Ces synthèses ont conduit à l'obtention de cristaux en forme de plaquettes de taille et qualité suffisantes pour les composés (1) (2) et (4) permettant leur analyse par diffraction des rayons-X sur monocristal.

Analyses thermogravimétriques

Après la synthèse de nos matériaux nous avons effectué une analyse thermogravimétrique sur les composés Co₃(PO₃C₆NO₂H₄)₂(OH)₂ (**1**) et Zn₂(O₃P-C₆H₄-NO₂)₂(H₂O) (**4**). Comme nous le verrons ultérieurement pour les composés substitués (2) et (3), l'étude par diffraction des rayons X a mis en évidence la présence de deux phases dans les batchs de synthèses qui ne peuvent être séparées l'une de l'autre ni être triées en quantité suffisante pour obtenir la masse nécessaire à cette analyse. C'est pour cette raison que nous ne présentons pas les résultats de l'analyse thermogravimétrique de ces composés, car ils ne seront pas représentatifs du batch de synthèse.

L'étude par analyse thermogravimétrique nous a permis de confirmer le nombre de molécules d'eau ou de groupements hydroxyles présents dans la formule chimique des composés, de déterminer leur stabilité thermique, ainsi que la proportion phosphore/métal à partir du pyrophosphate de métal de transition formé permettant de confirmer leur formule chimique.

Ainsi, la courbe de perte de masse en fonction de la température enregistrée pour le composé de formule $\text{Co}_3(\text{PO}_3\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_4)_2(\text{OH})_2$ (1) montre une dégradation de celui-ci en deux temps. Un premier plateau est observé de la température ambiante jusqu'à 317°C mettant en évidence la remarquable stabilité thermique de celui-ci sur cette gamme de température. Puis une première perte de masse de 16.3% est observée entre 317°C et 460°C Cette perte de masse est assez proche de celle théorique de 15.8% qui correspondrait au départ de 2 motifs NO et de 2 groupements hydroxyles. Cette perte de masse est immédiatement suivie d'un palier qui s'étend jusqu'à 595°C où une légère prise de masse est observée. Après cette température, une seconde perte de masse d'environ 23% jusqu'à la température de 1000°C est mise en évidence. La perte de masse globale de 39.3% mesurée est en accord avec celle attendue conduisant à la formation du pyrophosphate de cobalt $\text{Co}_3\text{P}_2\text{O}_8$ clairement identifié par diffraction des rayons X (Figure 70) confirmant de même le ratio Co/P égal à 3/2.

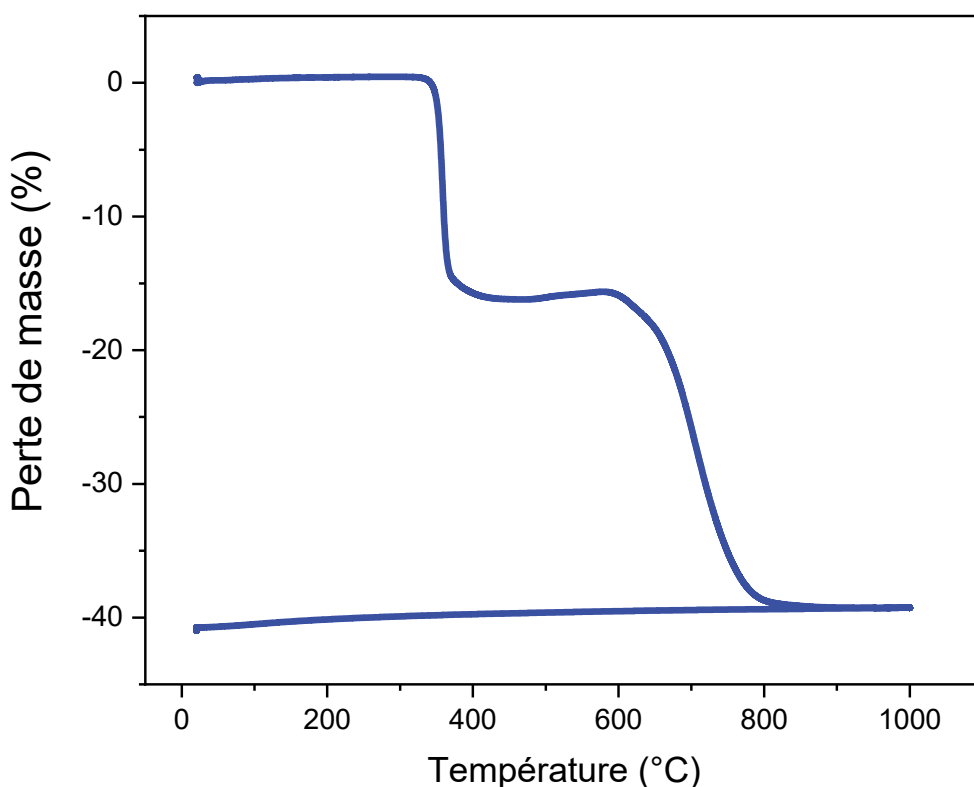


Figure 69 : Courbe de la perte de masse en fonction de la température pour le composé $\text{Co}_3(\text{PO}_3\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_4)_2(\text{OH})_2$ réalisé sous flux d'air à 3°C/min.

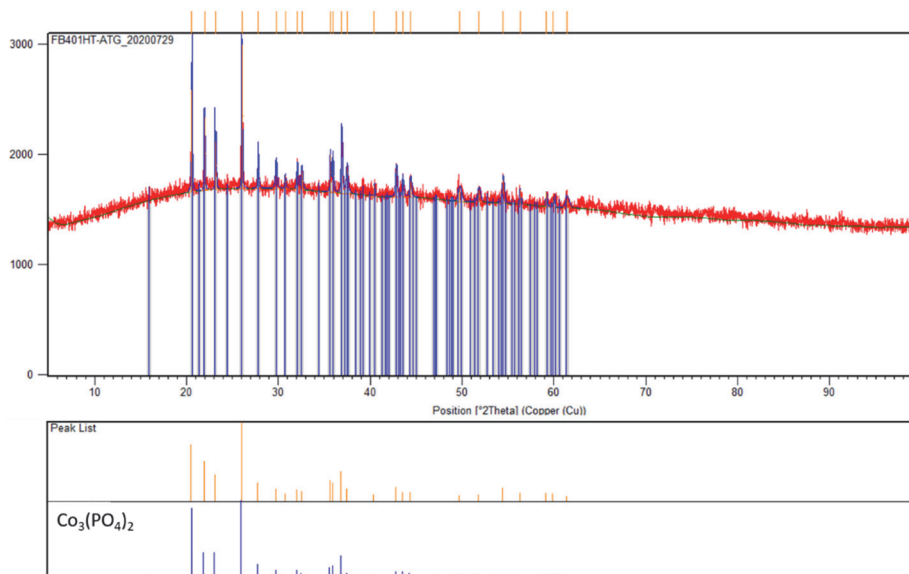


Figure 70 : Diffractogramme du résidu ATG montrant identifié comme le composé $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$.

Une étude similaire a été réalisée sur le composé (4) à base de zinc de formule $\text{Zn}_2(\text{O}_3\text{P-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})$. On retrouve sur la courbe d'ATG une perte de masse continue de 3.3% entre la température de 160°C et 365° qui correspond à la valeur théorique attendue pour le départ d'une molécule d'eau. Après cette température une perte de masse 41,7% est observée jusqu'à la température de 1000°C. La perte de masse totale de 45% est en accord avec celle attendue de 44.6% correspondant à la formation à cette température du pyrophosphate $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ identifié par diffraction des rayons X.

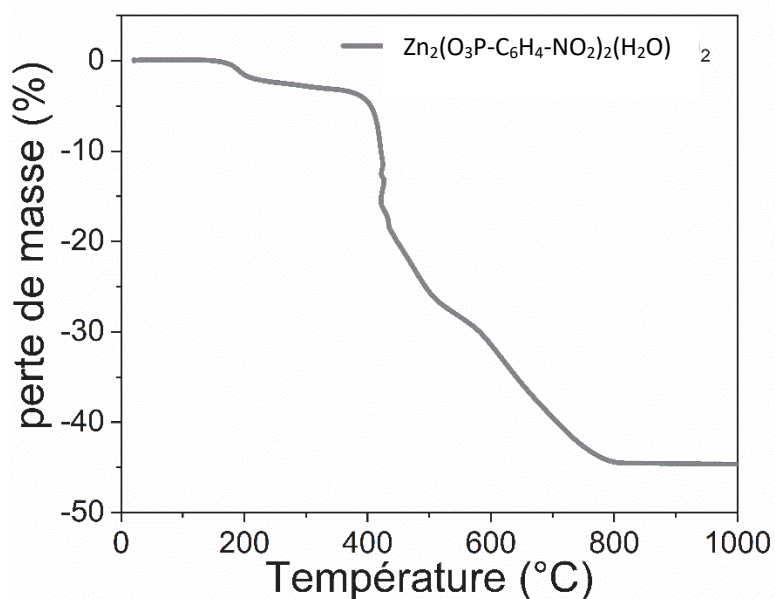


Figure 71 : Courbe de la perte de masse en fonction de la température du composé $\text{Zn}_2(\text{O}_3\text{P-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})$ réalisé sous flux d'air avec une rampe de température de 3°C/min.

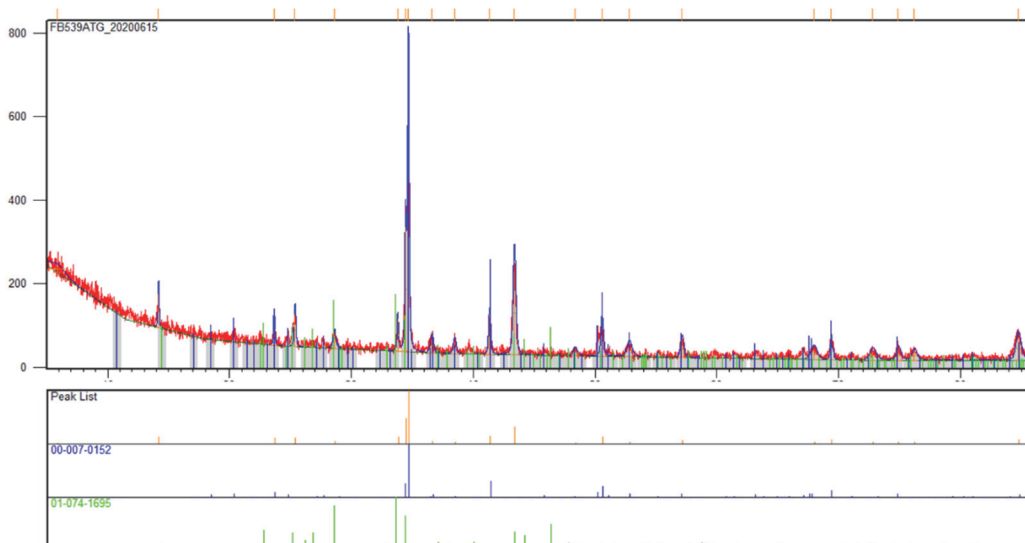


Figure 72 : Diffractogramme du résidu ATG identifié comme de pyrophosphate de zinc $Zn_2P_2O_7$.

Caractérisations structurales des matériaux

La structure des composés $Co_3(PO_3C_6NO_2H_4)_2(OH)_2$ (**1**), $Co_{2,33}Zn_{0,67}(PO_3C_6NO_2H_4)_2(OH)_2$ (**2**) et $Zn_2(O_3P-C_6H_4-NO_2)_2(H_2O)$ (**4**) a été réalisée par diffraction des rayons X sur monocristal. Les cristaux obtenus pour le composé $CoZn_2(PO_3C_6NO_2H_4)_2(OH)_2$ (**3**) n'ont malheureusement pas permis cette étude et seuls des résultats obtenus à partir de clichés réalisés sur poudre seront présentés. Ainsi, des cristaux des composés précédents ont été triés à l'aide d'une binoculaire équipée de deux filtres polarisants. Après cette étape de tri, les cristaux sélectionnés ont été analysés par diffraction des rayons X sur monocristal à l'aide d'un diffractomètre quatre cercles. Les données ont été analysées à l'aide de la suite CrysAlisPro et les structures ont été résolues et affinées à l'aide des logiciels Jana2006 et Olex avec les algorithmes superflip et shellX et affinées par la méthode de Rietveld.

Dans cette partie nous commencerons par décrire la structure du composé tout cobalt $Co_3(PO_3C_6NO_2H_4)_2(OH)_2$ (**1**) puis nous décrivons les structures des composés présentant une substitution $Co_{2,33}Zn_{0,67}(PO_3C_6NO_2H_4)_2(OH)_2$ (**2**) et $CoZn_2(PO_3C_6NO_2H_4)_2(OH)_2$ (**3**) pour finir par la structure du composé au zinc $Zn_2(O_3P-C_6H_4-NO_2)_2(H_2O)$ (**4**).

Structure du matériau tout cobalt de formule $Co_3(PO_3C_6NO_2H_4)_2(OH)_2$ (**1**)

Le composé de formule $Co_3(PO_3C_6NO_2H_4)_2(OH)_2$ (**1**) présente une structure lamellaire formée de feuillets inorganiques régulièrement espacés par une double couche organique comme l'illustre la

Figure 73. Le composé cristallise dans une maille monoclinique du groupe d'espace $P12_1/c1$ avec les paramètres suivants $a=15.4965(10)$ Å $b=5.4251(3)$ Å $c=10.7635(6)$ Å $\beta=103.076(2)^\circ$ (Tableau 8).

Formule	$\text{Co}_3(\text{PO}_3\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_4)_2(\text{OH})_2$
FW (g/mol)	612.95
SG	$P12_1/c1$
a (Å)	15.4965 (10)
b (Å)	5.4251 (3)
c (Å)	10.7635 (6)
α (°)	90
β (°)	103.076 (2)
γ (°)	90
z	2
V (Å ³)	881.42 (9)
dcalc (g/cm ³)	1.899
μ mm ⁻¹	3.046
radiation source λ (Å)	Mo K α 0,71073
patern range 2θ (°)	5.4 – 61.2
no. Of reflexions	16963
no. Of soft constrain	0
Weighted R factor	0.1046
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.905
Rint (internal R value)	0.0459
S (goodness of the fit)	1.017

Tableau 8 : Données cristallographiques du composé $\text{Co}_3(\text{PO}_3\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_4)_2(\text{OH})_2$ obtenues sur monocristal.

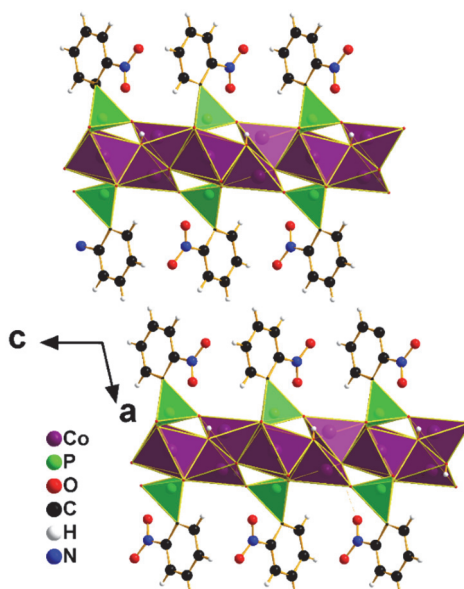


Figure 73 : Représentation du composé $\text{Co}_3(\text{PO}_3\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_4)_2(\text{OH})_2$ dans le plan ac permettant la visualisation de la structure lamellaire.

La structure de la couche inorganique de ce matériau vue selon l'axe a est représentée Figure 74. On constate sur cette représentation que cette couche inorganique est constituée par des ions cobalt qui adoptent deux types de polyèdres de coordination, l'une tétraédrique (CoO_4) et l'autre octaédrique (CoO_6), ainsi que par des fonctions phosphonates en coordination tétraédrique (PO_3C). Le plan bc se décrit comme étant constitué par une succession de chaînes de tétraèdres de cobalt pointant alternativement dans les directions b et -b (Figure 73). Les tétraèdres (CoO_4) formant une chaîne sont joints entre eux par deux sommets et sont formés par deux atomes d'oxygène appartenant aux tétraèdres de phosphonates PO_3C et deux atomes d'oxygène appartenant à des groupements hydroxyles. Concernant les ions Co^{2+} en coordination octaédrique, ceux-ci s'inscrivent dans la structure du sous-réseau inorganique comme étant les polyèdres reliant entre elles les chaînes de tétraèdres. Cette jonction s'effectue par la base carrée des octaèdres qui partagent deux côtés opposés avec les tétraèdres des chaînes. Concernant les atomes d'oxygène qui composent ce polyèdre de coordination octaédrique, ceux-ci sont issus de quatre tétraèdres PO_3C et complétés par deux atomes d'oxygène provenant des groupements hydroxyles. Lorsque l'on considère les tétraèdres de phosphonates PO_3C ceux-ci pointent de part et d'autre de la couche inorganique et permettent la jonction entre les sous-réseaux organique et inorganique. Enfin, concernant les atomes d'oxygène des tétraèdres PO_3C , l'un d'eux partage un sommet commun avec un octaèdre et un tétraèdre de cobalt, le second partage un sommet avec l'octaèdre (CoO_6) et le dernier un sommet commun avec un tétraèdre (CoO_4).

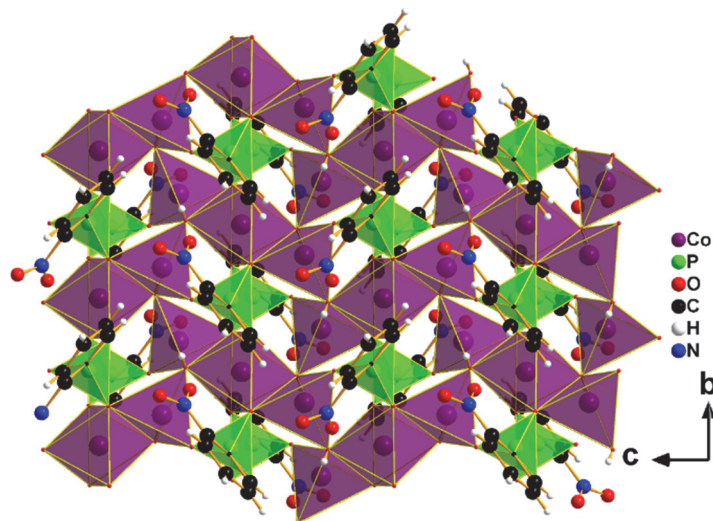


Figure 74 : Représentation de la couche inorganique du composé $\text{Co}_3(\text{PO}_3\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_4)_2(\text{OH})_2$ suivant le plan bc mettant en évidence les chaînes de tétraèdres CoO_4 joints par les octaèdre CoO_6 et les tétraèdre PO_3C

En ce qui concerne le sous-réseau organique, celui-ci s'organise en une double couche constituée par les motifs $C_6H_4NO_2$ connectés au réseau inorganique par les tétraèdres PO_3C . Dans une sous-couche les motifs $C_6H_4NO_2$ forment des colonnes infinies de ligands agencées parallèlement suivant la direction b dans le plan bc (Figure 74). On constate également qu'entre deux colonnes adjacentes, les cycles aromatiques des motifs $C_6H_4NO_2$ forment un angle de 79.9° conduisant à la formation de chaînes de types zigzag selon la direction c . Concernant les interactions électrostatiques au sein de la bicouche elles sont de plusieurs types. Les premières mises en évidence Figure 75 sont des liaisons hydrogène $NO\cdots HO$ impliquant le groupement hydroxyle et l'atome d'oxygène porté par le groupement nitro situé au plus proche de la couche inorganique ($d_{O-H\cdots O} = 2.8 \text{ \AA}$).

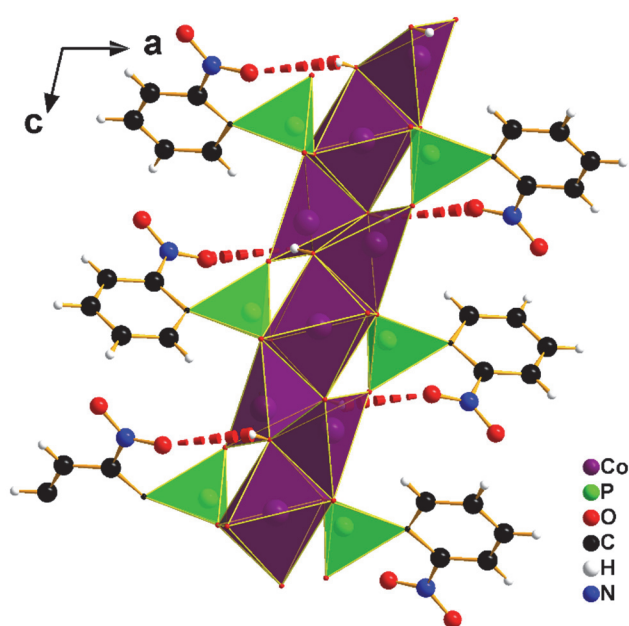


Figure 75 : Représentation dans le plan ac des liaisons $O-H\cdots O$ entre les groupements hydroxyles et les fonctions nitro du composé $Co_3(PO_3C_6NO_2H_4)_2(OH)_2$

Le deuxième type d'interactions sont des interactions de Van der Waals qui existent entre les deux sous-couches organiques de la bicouche qui permettent d'assurer la cohésion de la structure (Figure 74). Ces interactions, plus faibles, sont de deux types : les premières sont des liaisons $C-H\cdots O$ entre les hydrogènes présents sur les cycles aromatiques et l'oxygène des groupements nitro (situé le plus loin de la couche inorganique). Ces liaisons sont au nombre de deux et possèdent des distances égales à 3.064 \AA et 2.565 \AA . Les secondes sont celles de type $C-H\cdots C$ entre deux cycles aromatiques des deux couches organiques et possèdent des distances égales à 3.191 \AA et 3.123 \AA .

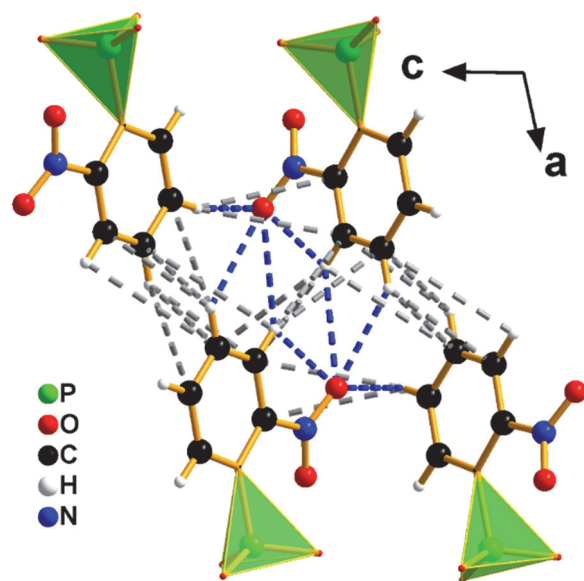


Figure 76 : Représentation dans le plan ac des liaisons C-H...O (pointillé bleu) et des liaisons C-H...C (pointillé grises) du composé $\text{Co}_3(\text{PO}_3\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_4)_2(\text{OH})_2$. Pour plus de clarté seul la partie organique est représentée

Structure des matériaux substitués à base de cobalt et de zinc $\text{Co}_{2.33}\text{Zn}_{0.67}(\text{PO}_3\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_4)_2(\text{OH})_2$ (2) et $\text{CoZn}_2(\text{PO}_3\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_4)_2(\text{OH})_2$ (3)

Connaissant désormais la structure du composé $\text{Co}_3(\text{PO}_3\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_4)_2(\text{OH})_2$ (1), nous nous sommes intéressés à déterminer les structures des composés pour lesquels une partie des atomes de cobalt a été substituée par des atomes de zinc. Seule la structure du composé $\text{Co}_{2.33}\text{Zn}_{0.67}(\text{PO}_3\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_4)_2(\text{OH})_2$ (2) qui présente un taux de substitution le plus faible a pu être réalisée par diffraction des rayons X sur monocristal. Nos tentatives de résolution pour le composé $\text{CoZn}_2(\text{PO}_3\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_4)_2(\text{OH})_2$ (3) n'ont pas abouti, car les cristaux ne présentaient pas une qualité cristalline suffisante.

Lors de l'étape préalable de tri réalisée sur le lot de synthèse du composé de formule $\text{Co}_{2.33}\text{Zn}_{0.67}(\text{PO}_3\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_4)_2(\text{OH})_2$ nous avons repéré la présence de deux phases. La première se présentant sous forme de plaquette bleu clair qui fera l'objet de l'étude cristallographique, et la seconde se présentant sous forme de plumeaux, incolores voir légèrement bleutés, qui de par leur forme empêchent de trier un cristal de bonne qualité pour la diffraction des rayons X. (Figure 77)

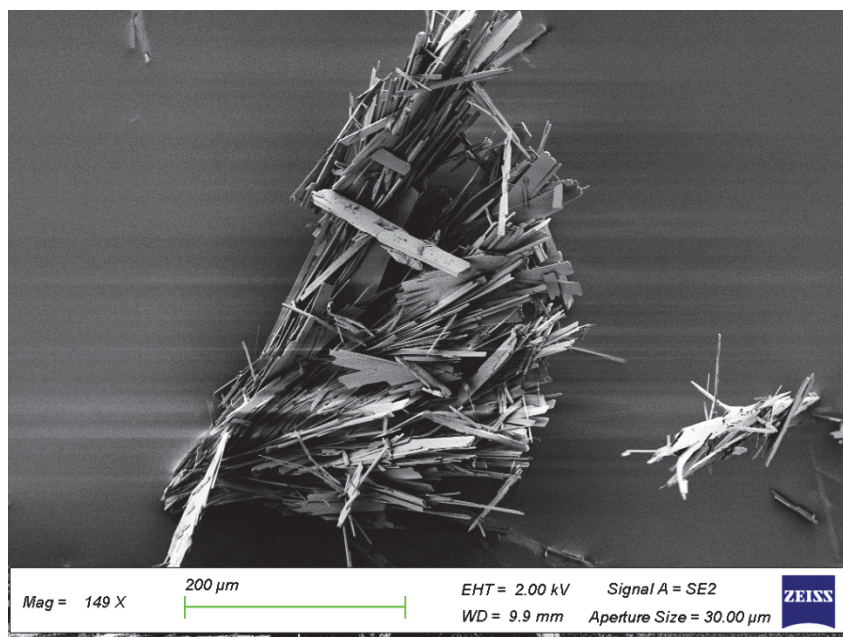


Figure 77 : Photo MEB mettant en évidence la présence des deux phases obtenues lors de la synthèse du composé $\text{Co}_{2.33}\text{Zn}_{0.67}(\text{PO}_3\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_4)_2(\text{OH})_2$.

L'analyse par diffraction des rayons X sur monocristal a révélé que ce composé cristallisait dans une maille monoclinique avec le groupe d'espace $\text{P12}_1/\text{c1}$ avec les paramètres suivants : $a=15.4832$ (4) Å , $b=5.4205$ (1) Å, $c=10.7302$ (2) Å, $\beta=102.914$ (2)° identiques à ceux obtenus pour le composé $\text{Co}_3(\text{PO}_3\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_4)_2(\text{OH})_2$. L'ensemble des paramètres cristallographiques du composé $\text{Co}_{2.33}\text{Zn}_{0.67}(\text{PO}_3\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_4)_2(\text{OH})_2$ sont reportés dans le Tableau 9.

Formule chimique	$\text{Co}_{2.33}\text{Zn}_{0.67}(\text{PO}_3\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_4)_2(\text{OH})_2$
FW (g/mol)	614
SG	$\text{P12}_1/\text{c1}$
a (Å)	15.4832 (4)
b (Å)	5.4205 (1)
c (Å)	10.7302 (2)
α (°)	90
β (°)	102.914 (2)
γ (°)	90
z	2
v (Å ³)	877.8 (0)
dcalc (g/cm ³)	2.512

μ mm ⁻¹	4.494
radiation source λ (Å)	Mo K α 0,71073
patern range 2 θ (°)	5.34 – 73.916
no. reflexions	17250
Weighted R factor	0.0802
R[F ² >2 σ (F ²)]	0.0758
Rint (internal R value)	0.0391
S (goodness of the fit)	1.046

Tableau 9 : Données cristallographique du composé $Co_{2.33}Zn_{0.67}(O_3P-C_6H_4-NO_2)(OH)_2$ obtenues sur monocristal.

Le composé $Co_{2.33}Zn_{0.67}(PO_3C_6NO_2H_4)_2(OH)_2$ présente une structure identique à celle du composé $Co_3(PO_3C_6NO_2H_4)_2(OH)_2$ décrite précédemment. La seule différence mise en évidence lors de la résolution structurale concerne le taux d'occupation des sites tétraédriques.

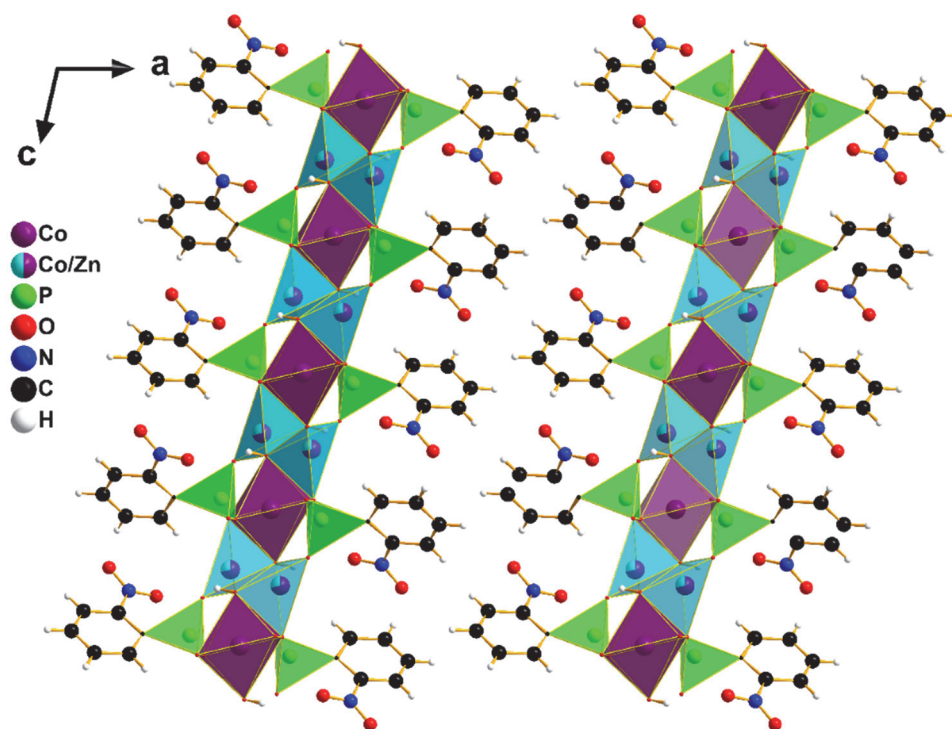


Figure 78 : Représentation dans le plan ac du composé $Co_{2.33}Zn_{0.67}(PO_3C_6NO_2H_4)_2(OH)_2$ mettant en évidence le caractère lamellaire du composé ainsi que l'isostructuralité avec le composé (1). En bleu sont représentés les sites tétraédriques occupés par des atomes de cobalt ou de zinc.

Dans une première étape, l'affinement des données a été réalisé avec pour point de départ les résultats obtenus pour le composé « tout cobalt » $Co_3(PO_3C_6NO_2H_4)_2(OH)_2$. La structure est totalement

décrite à l'aide de 2 sites métalliques (cobalt dans cette première hypothèse), un site phosphore, 6 sites oxygène, 1 site azote, 6 sites carbone et 4 sites hydrogène. Afin de tenir compte de la formulation nominale, nous avons offert la possibilité d'une substitution partielle du cobalt par du zinc sur les deux sites métalliques. À cette fin, un atome de cobalt et un atome de zinc ont été introduits sur chacun des sites métal avec une occupation partielle ; les positions et les ADP des deux atomes ont été contraints à adopter les mêmes valeurs. Si les positions ont été initialisées sur les coordonnées atomiques précédemment affinées, l'ADP, isotrope dans un premier temps a été fixé à une valeur raisonnable (0.01 \AA^2). Les occupations des deux sites ont été initialisées à 95% de cobalt et 5% de zinc. Nous avons alors affiné les coordonnées atomiques, les ADP et les occupations. Pour le métal en site octaédrique, nous n'obtenons pas de proportion significative de zinc. Pour le métal en site tétraédrique, les résultats de l'affinement conduisent à 0.669 (9) Co et 0.337(9) Zn. Nous concluons donc à une occupation du site octaédrique à 100% par du cobalt et une occupation du site tétraédrique par environ 2/3 de cobalt et 1/3 de zinc. À ce stade nous avons réalisé un calcul des valences formelles portées par les différents atomes. Nous constatons un déficit de charge sur l'oxygène qui est partagé entre deux tétraèdres $\text{Co}_{0.33}\text{Zn}_{0.67}\text{O}_4$ et un octaèdre CoO_6 . Nous avons attribué ce déficit au fait que l'on soit en présence d'un hydroxyle ; nous avons donc introduit un atome d'hydrogène. La formule chimique de notre composé est donc $\text{Co}_{2.33}\text{Zn}_{0.67}(\text{PO}_3\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_4)_2(\text{OH})_2$.

La Figure 79 met en évidence l'ensemble des sites tétraédriques concernés par cette substitution statistique. Cette figure est également représentative de la structure du composé de formule $\text{CoZn}_2(\text{PO}_3\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_4)_2(\text{OH})_2$ (**3**) pour lequel nous faisons l'hypothèse que l'ensemble des sites tétraédriques sont occupés par des atomes de zinc. Malheureusement comme déjà dit précédemment et comme nous le verrons plus tard, seul un affinement du diagramme de diffraction sur poudre de ce composé a été réalisé à partir du fichier cif de celui tout cobalt. La Figure 13 présente le modèle structural de ce composé. Nous ne pouvons donc pas espérer atteindre un niveau de détail nous permettant de discuter la répartition des atomes de zinc et de cobalt. Toutefois, dans l'hypothèse posée de sites tétraédriques occupés par la seule espèce chimique Zn, les atomes de cobalt présents dans les sites octaédriques sont isolés. L'étude des propriétés magnétiques de ce matériau, de par la signature caractéristique de ce schéma structural, devrait nous permettre de valider sans ambiguïté notre hypothèse.

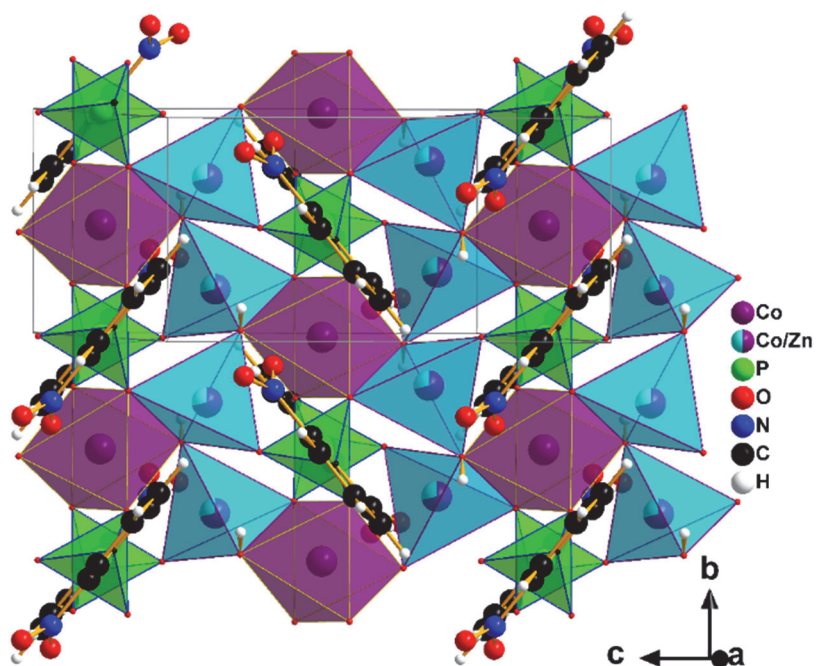


Figure 79 : représentation de la couche inorganique du composé $\text{Co}_{2.33}\text{Zn}_{0.67}(\text{PO}_3\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_4)_2(\text{OH})_2$ permettant de visualiser les sites de substitution possibles pour les ions Co^{2+} et Zn^{2+} en sites tétraédriques

Les deux composés intermédiaires $\text{Co}_{2.33}\text{Zn}_{0.67}(\text{PO}_3\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_4)_2(\text{OH})_2$ et $\text{CoZn}_2(\text{PO}_3\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_4)_2(\text{OH})_2$ ont également été analysés par microscopie électronique à balayage en mode cartographie EDS pour vérifier l'homogénéité de la répartition des différents éléments dans les cristaux.

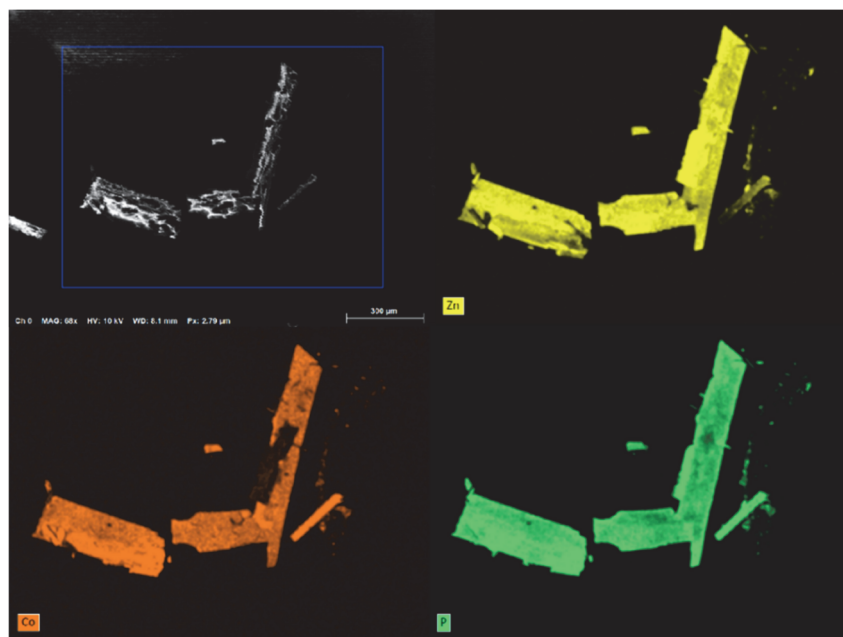


Figure 80 : cartographie EDS du composé $\text{Co}_{2.33}\text{Zn}_{0.67}(\text{PO}_3\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_4)_2(\text{OH})_2$ montrant la répartition de différents éléments : phosphore en rose, zinc en vert et cobalt en rouge.

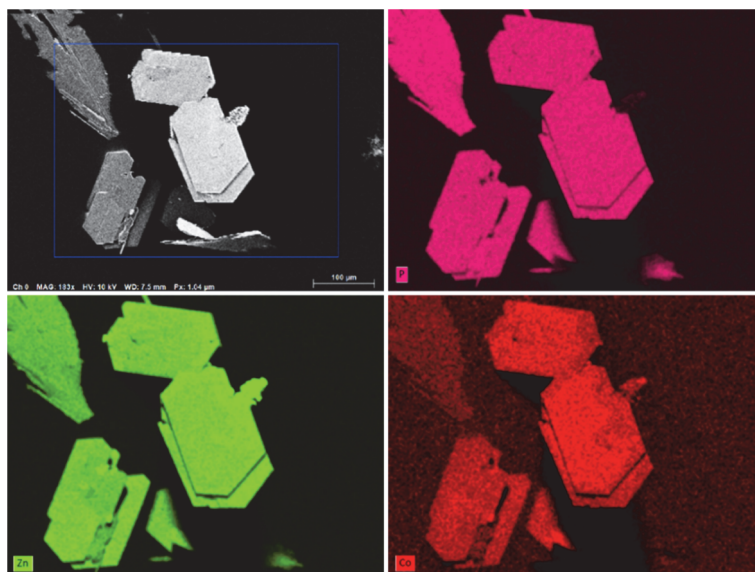


Figure 81 : Cartographie EDS du composé $\text{CoZn}_2(\text{PO}_3\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_4)_2(\text{OH})_2$ montrant la répartition de différents éléments : phosphore en rose, zinc en vert et cobalt en rouge.

Structure du matériau à base de zinc $\text{Zn}_2(\text{O}_3\text{P-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2)(\text{H}_2\text{O})$ (4)

L'étude structurale du composé $\text{Zn}_2(\text{O}_3\text{P-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2)(\text{H}_2\text{O})$ (4) réalisée sur monocristal n'a permis d'établir qu'une structure moyenne de ce dernier, car l'ensemble des cristaux étudiés par diffraction des rayons X présentait une diffraction de faible intensité, un nombre faible de réflexions, des macles et un caractère feuilleté (Figure 82 rendant difficile le tri d'un seul individu). Les résultats présentés constituent donc des résultats préliminaires qui devront être affinés en optimisant par exemple la synthèse.

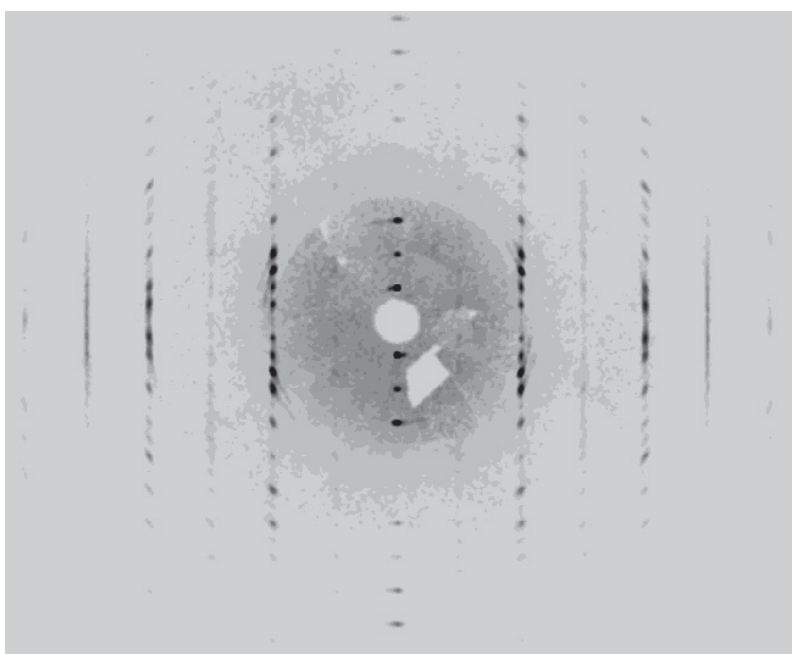


Figure 82 : Cliché de diffraction monocristal permettant de voir des réflexions trainantes et peu intenses.

Ce composé cristallise dans une maille monoclinique du groupe d'espace P12₁/c1 avec les paramètres de maille suivant a=7.7769(3) Å b=27.7727(9) Å c=8.1963(3) Å β=103.920 (3)° dont l'ensemble des paramètres cristallographiques sont reportés dans le

Tableau 10.

Formula	Zn ₂ (O ₃ P-C ₆ H ₄ -NO ₂)(H ₂ O)
FW (g/mol)	549.88
SG	P12 ₁ /c1
a (Å)	7.7769(3)
b (Å)	27.7727(9)
c (Å)	8.1963(3)
α (°)	90
β (°)	103.920 (3)
γ (°)	90
Z	4
V (Å ³)	1718.29(11)
dcalc (g/cm ³)	2.512
μ mm ⁻¹	2.500
radiation source λ (Å)	Cu Kα 1.54184
patern range 2θ (°)	6.364 – 144.960
no. Of reflexions	3383
no. Of soft constrain	0
Weighted R factor	0.1663
R[F ² >2σ(F ²)]	0.1640
Rint (internal R value)	0.1575
S (goodness of the fit)	5.89

Tableau 10 : Données cristallographiques du composé Zn₂(O₃P-C₆H₄-NO₂)(H₂O)

Comme nous pouvons le voir dans le Tableau 10 précédent, la valeur élevée du facteur R interne est directement liée à la mauvaise qualité cristalline de notre échantillon ; le facteur d'accord R supérieur à 16% montre bien le caractère moyen de la structure présentée. Le modèle proposé au vu du caractère isostructural avec les matériaux précédents doit toutefois être assez proche de la structure réelle. Le composé Zn₂(O₃P-C₆H₄-NO₂)(H₂O) (**4**) présente une structure lamellaire faite d'une alternance

de couches inorganiques séparées par une double couche organique comme on peut le voir sur la Figure 83.

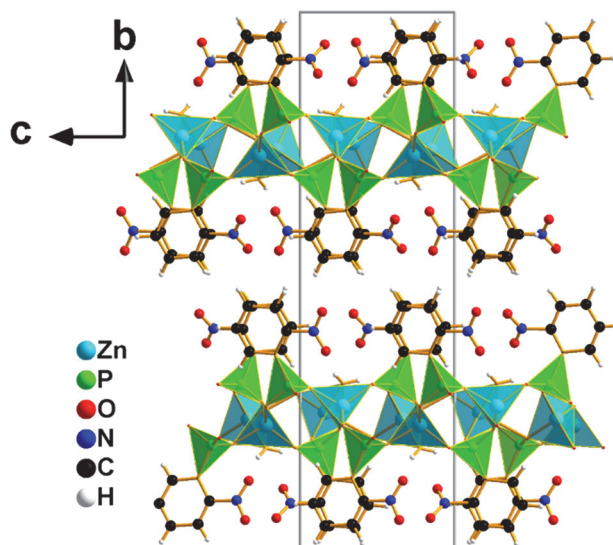


Figure 83 : représentation de la structure lamellaire du composé $Zn_2(O_3P-C_6H_4-NO_2)_2(H_2O)$ suivant le plan bc.

Lorsque l'on regarde attentivement le sous-réseau inorganique, il nous est possible de voir que celui-ci se compose de tétraèdres de zinc joints par un sommet qui forment des dimères isolés. L'un des tétraèdres de cette paire est formé par un atome de zinc entouré de quatre atomes d'oxygène appartenant aux fonctions phosphonates (PO_3C). Quant au deuxième tétraèdre, celui-ci est formé par un atome de zinc dont trois des sommets sont occupés par des oxygènes issus des groupements phosphonates (PO_3C) et le quatrième est occupé par l'oxygène appartenant à la molécule d'eau. Ces dimères de zinc sont connectés entre eux par les sommets tétraèdres des phosphonates (PO_3C) qui pointent de part et d'autre de la couche inorganique dans la direction d'empilement b et permettent la jonction entre les deux sous-réseaux organique et inorganique.

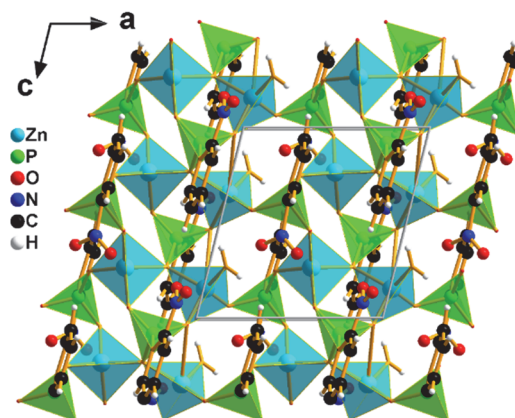


Figure 84 : représentation de la couche inorganique du composé $Zn_2(O_3P-C_6H_4-NO_2)_2(H_2O)$ suivant le plan ac.

En ce qui concerne le sous-réseau organique, celui-ci est constitué par les motifs $C_6H_4NO_2$ qui forment des colonnes parallèles à l'axe *a* dans lesquelles deux cycles aromatiques consécutifs sont agencés tête-bêche. La cohésion de la structure est assurée par la présence d'interactions électrostatiques de type liaisons hydrogène et interactions de Van-der-Walls. En ce qui concerne les liaisons hydrogène, elles impliquent la molécule d'eau et un atome d'oxygène du groupement nitro : elles sont représentées en rouge et vert sur la Figure 85, elles sont du type C-H...O entre couches, C-H...O dans la couche, O-H...C, O-H...O respectivement représentées en vert clair, vert foncé, bleu rouge et Concernant les interactions de type Van-der-Walls C-H...C elles, sont représentées en gris sur la Figure 85. Les longueurs associées à ces trois types d'interactions sont reportées dans le Tableau 11.

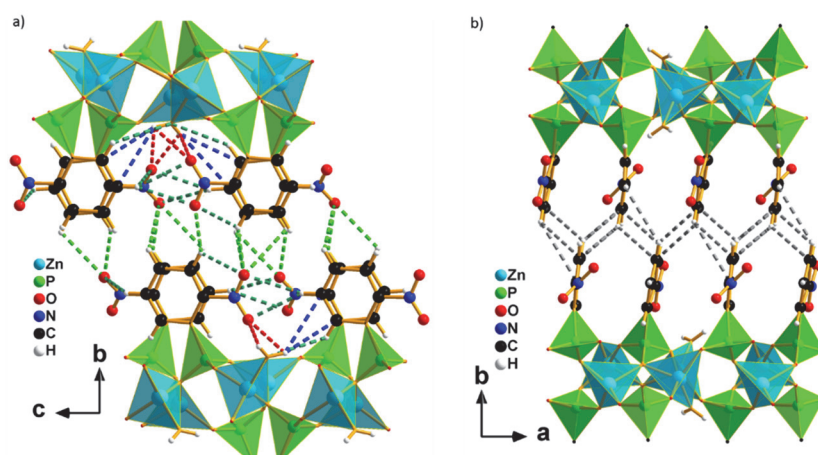


Figure 85 : a) Mise en évidence des liaisons Hydrogènes dans le composé $Zn_2(O_3P-C_6H_4-NO_2)_2(H_2O)$ dans le plan *bc* : C-H...O (verts clair), C-H...O (vert foncé), O-H...C (bleu) et O-H...O en pointillé (rouge). b) C-H...C (gris).

Liaisons O-H...O représentées en pointillé rouge	
Atome 1-2-3	Distance (Å)
O10-H1o10---O7	2.928
O10-H2o10---O7	2.931
O10-H1o10---O8	2.281
O10-H2o10---O8	2.550
Liaisons C-H...O représentées en pointillé vert clair entre couches	
C23-H1C23---O11	2.913
C13-H1C13---O11	2.647
C22-H1C22---O11	3.311
C13-H1C13---O6	3.281

C19-H1C19---O6	2.629
C23-H1C23---O6	3.097
Liaisons C-H---O représentées en pointillé vert foncé dans la couche	
C19-H1C19---O6	2.281
C16-H1C16---O11	2.775
C16-H1C16---O8	2.766
C21-H1C21---O7	2.730
C21-H1C21---O6	2.748
C17-H1C17---O10	3.065
C9-H1C9---O10	3.312
Liaisons O-H---C représentées en pointillé vert foncé	
O10-H2o10---C16	3.436
O10-H2o10---C17	3.099
O10-H1o10---C21	3.404
O10-H1o10---C9	3.060
liaisons C-H---C représentées en pointillé gris	
C19-H1C19---C23	3.061
C23-H1C23---C19	3.089
C23-H1C23---C23	3.451
C19-H1C19---C16	3.539

Tableau 11 : Distances caractéristiques des liaisons électrostatiques au sein du composé $Zn_2(O_3P-C_6H_4-NO_2)_2(H_2O)$

Caractérisations magnétiques des matériaux $Co_3(PO_3C_6NO_2H_4)_2(OH)_2$

(1) $Co_{2.33}Zn_{0.67}(PO_3C_6NO_2H_4)_2(OH)_2$ (2) et $CoZn_2(PO_3C_6NO_2H_4)_2(OH)_2$ (3)

Connaissant désormais les structures de nos composés nous nous sommes intéressés aux propriétés magnétiques de ces derniers. Comme nous l'avons décrit précédemment, la couche inorganique du composé $Co_3(PO_3C_6NO_2H_4)_2(OH)_2$ (**1**) est constitué d'atomes de cobalt en site octaédrique CoO_6 connectés entre eux par des tétraèdres CoO_4 . On s'attend par substitution d'une partie des atomes de cobalt en site tétraédrique par des atomes de zinc à une modification des propriétés magnétiques des matériaux jusqu'à conduire, dans le cas du composé $CoZn_2(PO_3C_6NO_2H_4)_2(OH)_2$ (**3**), à l'observation d'un comportement de cobalt isolé.

Propriétés magnétiques du composé $\text{Co}_3(\text{PO}_3\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_4)_2(\text{OH})_2$ (**1**)

Au préalable à l'étude des propriétés magnétiques du composé $\text{Co}_3(\text{PO}_3\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_4)_2(\text{OH})_2$ (**1**) nous avons caractérisé par diffraction des rayons X la poudre utilisée pour s'assurer de son homogénéité structurale et de s'assurer que l'échantillon mesuré est bien monophasé. L'affinement de Le Bail réalisé à partir du fichier cif du composé est présenté Figure 86 et confirme l'homogénéité structurale de l'échantillon.

Lors de cette étude sur le comportement magnétique de ces matériaux, le premier étudié est le matériau (**1**) ne comportant que du cobalt. Les courbes résultantes de l'analyse par magnétomètre à SQUID sont reportées sur la Figure 88.

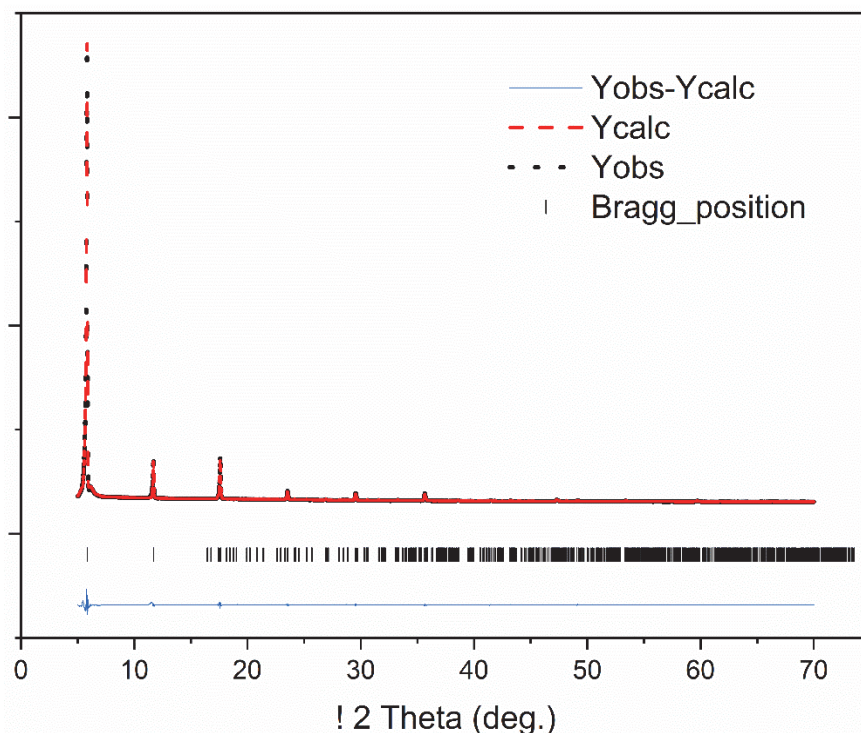


Figure 86 : Affinement des diagrammes de poudre du composé $\text{Co}_3(\text{PO}_3\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_4)_2(\text{OH})_2$ (**1**) à partir de son fichier cif par la méthode de Le Baile. En pointillé rouge : diffractogramme simulé, en noir : le diffractogramme enregistré, en trait noir les positions de Bragg et en bleu la différence entre les diffractogrammes calculé et observé

Les courbes de l'inverse de la susceptibilité $1/\chi(T)$, de susceptibilité $\chi(T)$, du produit de la susceptibilité par la température $\chi T(T)$, en fonction de la température ainsi que des courbes d'aimantation en fonction d'un champ appliqué à différentes températures sont présentées Figure 87, Figure 88 et Figure 89 .

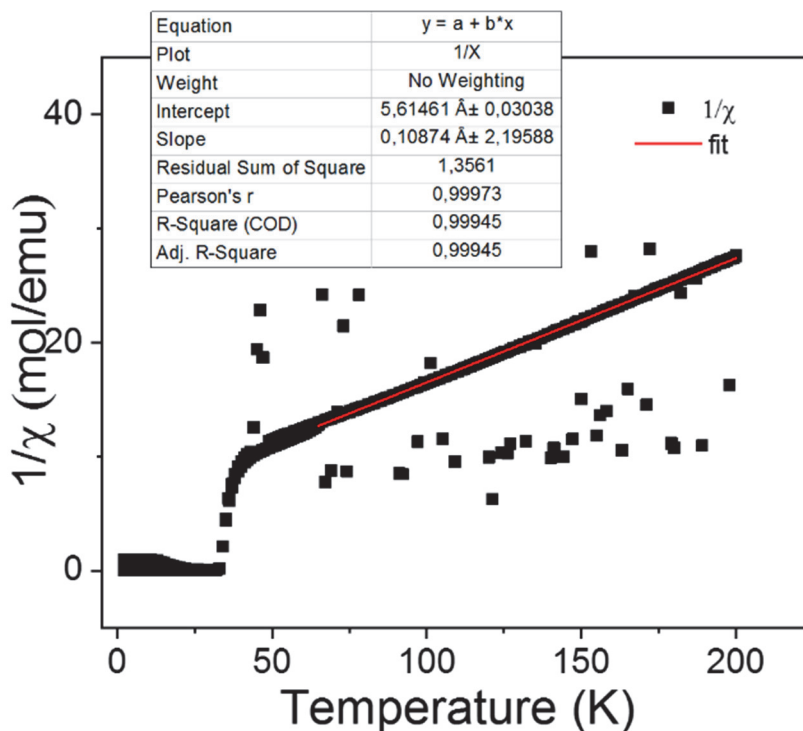


Figure 87 : Courbe représentant l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température du composé $\text{Co}_3(\text{PO}_3\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_4)_2(\text{OH})_2$ (1) .

Le tracé de l'inverse de la susceptibilité $1/\chi(T)$ en fonction de la température suit, pour des températures comprises entre 60 K et 200K, une loi de type Curie-Weiss (Figure 87). La modélisation de cette partie linéaire a permis de mettre en évidence une température de Weiss de -52K associée à l'existence d'interactions antiferromagnétiques et une constante de Curie de 9.25 emu.K/mol qui est en accord avec celle décrite dans la littérature pour le composé de formule $\text{Co}_3(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{CO}_2)_2$ ^{119,120,121}. L'effet du couplage spin-orbite pour les ions cobalt(2+) en site octaédrique contribue également à la valeur négative de la température de Weiss.^{119,122}

Les courbes de susceptibilité $\chi(T)$ et celle du produit de la susceptibilité par la température $\chi T(T)$ en fonction de la température enregistrées en mode (Zero Field Cooled (ZFC) - Field Cooled (FC)) sont présentées Figure 88. On note sur la courbe FC de la susceptibilité la présence d'un pic fin à $T_c = 32\text{K}$ alors que la courbe ZFC augmente jusqu'à saturation pour atteindre une valeur de 27.7 emu/mol à 2K. Quant à la variation du produit $\chi T(T)$ en fonction de la température (ZFC), elle décroît continuellement

¹¹⁹ Carlin, R. L. *Magnetochemistry*; Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, 1986

¹²⁰ F. E. Mabbs and D. J. Machin, *Magnetism and Transition Metal Complexes*, Chapman and Hall, London, 1973.

¹²¹ Rabu, P.; Janvier, P.; Bujoli, B. *J. Mater. Chem.* **1999**, 9 (6), 1323–1326.

¹²² B. N. Figgis, M. A. Hitchman, *ligand Theory and Its Applications*, WILEY-VCH, 1999.

de 200K (7.48 emu.K/mol) jusqu'à 39K (4.84 emu.K/mol), température après laquelle la courbe présente un pic centré à T_c . Ce comportement est caractéristique d'un ordre de type ferromagnétique ou ferrimagnétique en dessous de T_c

Pour compléter l'étude du comportement magnétique de ce composé, nous avons également effectué des mesures d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué pour les températures de 5K, 20K et 40K reportées sur la Figure 89.

Les courbes d'aimantation enregistrées à 5K et 20K, c'est-à-dire en dessous de la température T_c , présentent un cycle d'hystérésis avec des champs coercitifs allant de -0.8T à 0.8T à 5K et de -0.15T à 0.15T à 20K. Ces cycles se ferment donc progressivement avec la température jusqu'à adopter un comportement linéaire au-dessus de T_c (40K). A 5K, l'aimantation rémanente de 3000 emu/mol (env. $0,53 \mu_B$) est faible par rapport à celle attendue pour un ordre ferromagnétique entre tous les atomes de cobalt ($3-4 \mu_B$ par ion Co^{2+})^{119,123}. De plus, l'aimantation indique un comportement linéaire pour les champs forts indicatif d'un spin flop. Ce comportement de l'aimantation est caractéristique d'un ordre antiferromagnétique canté avec un faible champ rémanent.

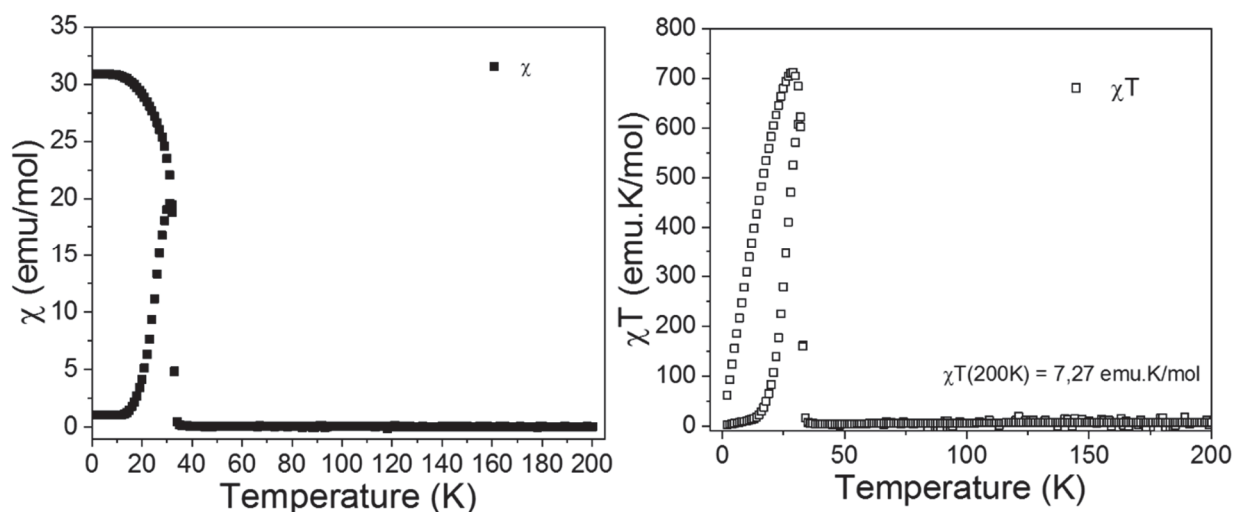


Figure 88 : La courbe de gauche représente la susceptibilité magnétique du composé $Co_3(PO_3C_6NO_2H_4)_2(OH)_2$ (**1**) en fonction de la température. La courbe de droite représente la courbe de la susceptibilité magnétique par la température en fonction de la température du composé $Co_3(PO_3C_6NO_2H_4)_2(OH)_2$ (**1**).

¹²³ *Molecular Magnetism*, Olivier Kahn, 1993

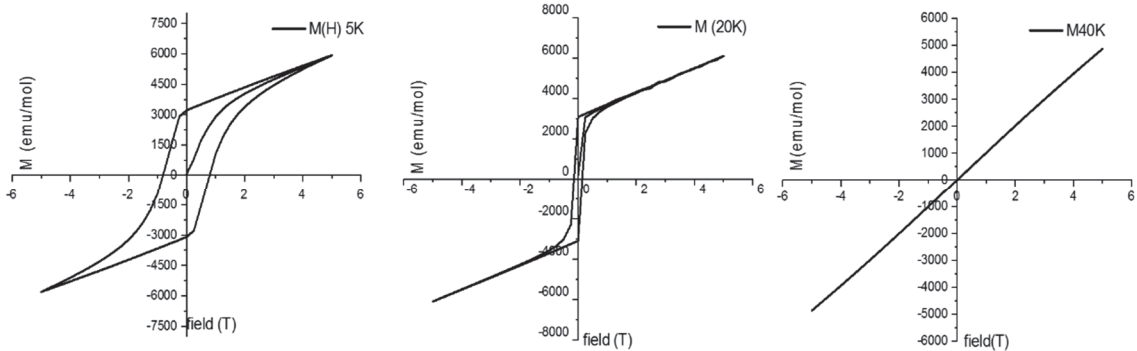


Figure 89 : Représentation de la susceptibilité magnétique en fonction du champ appliqué du composé (1) au température de 5K, 20K et 40K

Propriétés magnétiques des composés $\text{Co}_{2.33}\text{Zn}_{0.67}(\text{PO}_3\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_4)_2(\text{OH})_2$ (2) et $\text{CoZn}_2(\text{PO}_3\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_4)_2(\text{OH})_2$ (3)

Nous allons maintenant nous intéresser aux propriétés magnétiques des composés substitués pour lesquels nous nous attendons à deux comportements magnétiques différents.

A nouveau, en préalable à l'étude des propriétés magnétiques de ces composés de formule $\text{Co}_{2.33}\text{Zn}_{0.67}(\text{PO}_3\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_4)_2(\text{OH})_2$ (2) et $\text{CoZn}_2(\text{PO}_3\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_4)_2(\text{OH})_2$ (3) nous avons caractérisé par diffractions des rayons X les poudres utilisées pour s'assurer de leur homogénéité structurale et donc que l'échantillon mesuré est bien monophasé. L'affinement de Le Bail réalisé à partir du fichier cif du composé (1) tout cobalt pour ces deux matériaux est présenté Figure 90 et confirme le caractère isostructural de ces trois matériaux. Cet ajustement des diagrammes de diffractions met également en évidence la présence d'une seconde phase qui était identifiée comme étant $\text{Zn}_2(\text{O}_3\text{P-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2)(\text{H}_2\text{O})$, se formant de façon plus ou moins importante durant la synthèse (Figure 91).

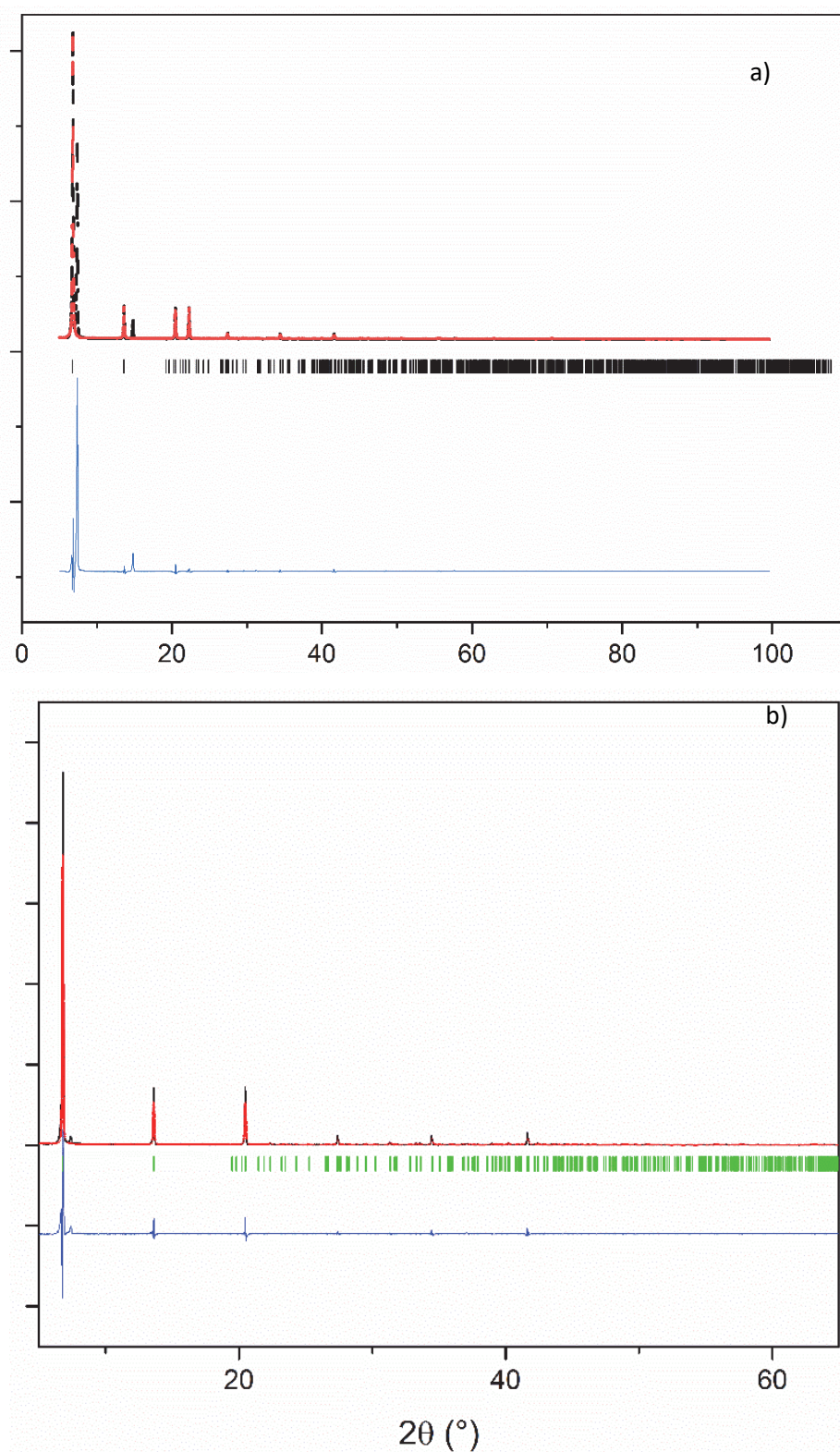


Figure 90 : Ajustement des paramètres par la méthode de Le Baile pour le composé a) $\text{Co}_{2.33}\text{Zn}_{0.67}(\text{PO}_3\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_4)_2(\text{OH})_2$ (2) (2) et b) $\text{CoZn}_2(\text{PO}_3\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_4)_2(\text{OH})_2$ (3)

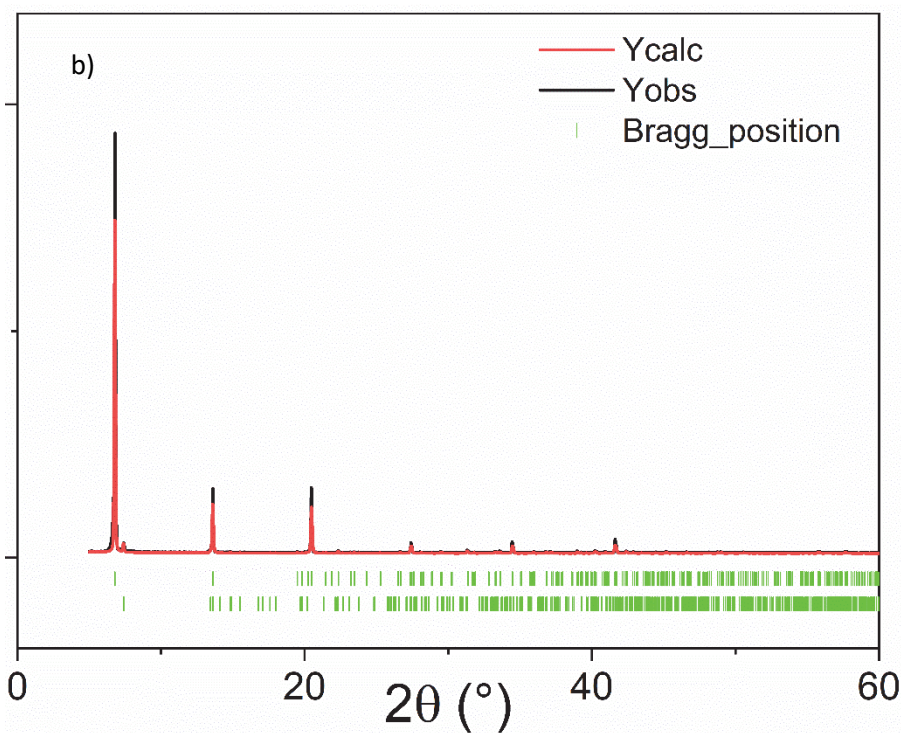
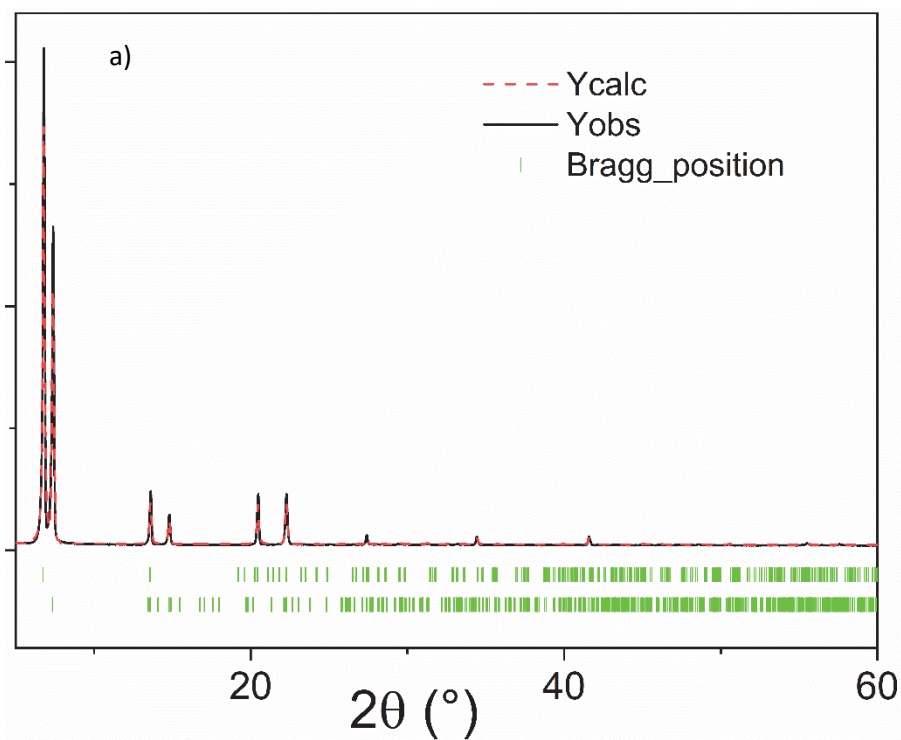


Figure 91 : Ajustement des paramètres par la méthode de Le Bail pour le composé a) $\text{Co}_{2,33}\text{Zn}_{0,67}(\text{PO}_3\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_4)_2(\text{OH})_2$ (2) (2) et b) $\text{CoZn}_2(\text{PO}_3\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_4)_2(\text{OH})_2$ (3). Les barres vertes supérieur représentent les pics de Bragg appartenant au composé $\text{Co}_3(\text{PO}_3\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_4)_2(\text{OH})_2$, et les barres vertes inférieur les pics de bragg du composé de formule $\text{Zn}_2(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})$

Les mesures magnétiques réalisées sur un échantillon du composé $\text{Co}_{2,33}\text{Zn}_{0,67}(\text{PO}_3\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_4)_2(\text{OH})_2$ (2) sans aucunes précautions préliminaires sont présentées Figure 92. La valeur de $\chi T(T)$ obtenu à 200K

de l'ordre de 1.7 emu.K/mol est très largement inférieure à celle attendue pour un cobalt octaédrique (3 à 3.5 emu.K/mol) et 1.33 atomes de cobalt en site tétraédrique (3.64 emu.K/mol).

Afin d'obtenir des courbes de magnétisme reflétant plus exactement le comportement du composé, nous avons effectué un tri de cristaux se présentant sous forme de plaquettes bleues dont la structure a été identifiée par diffraction des rayons X (Figure 91). Toutefois, malgré tous nos efforts de tri, ces quelques cristaux contiennent quelques traces du composé Zn ce qui laisse à penser que les valeurs théoriques obtenues lors de cette étude seront légèrement différentes de celles attendues pour le composé pur.

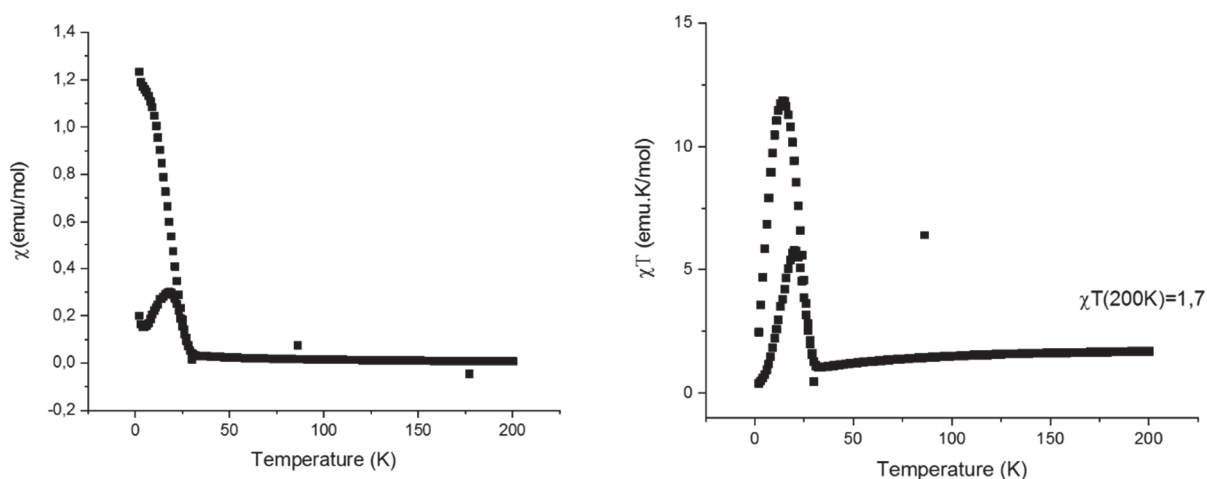


Figure 92 : Courbe de susceptibilité magnétique du composé $\text{Co}_{2.33}\text{Zn}_{0.67}(\text{PO}_3\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_4)_2(\text{OH})_2$ (2) avant une étape de tri.

Après tri de cristaux du composé $\text{Co}_{2.33}\text{Zn}_{0.67}(\text{PO}_3\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_4)_2(\text{OH})_2$ (2) les courbes de l'inverse de la susceptibilité $1/\chi(T)$, de susceptibilité $\chi(T)$, du produit de la susceptibilité par la température $\chi T(T)$ en fonction de la température ainsi que des courbes d'aimantations en fonction d'un champ appliqué à différentes températures ont été reportées Figure 93, Figure 94 et Figure 95.

La courbe de l'inverse de la susceptibilité $1/\chi(T)$ en fonction de la température montre un domaine linéaire entre 200K et 300K respectant la loi de Curie (Figure 93). De la modélisation de cette partie linéaire nous avons déterminé une température de Curie égale à 20K, une constante de Curie de 4.97 emu.k/mol associée à un moment effectif égal à $6.3\mu_B$.

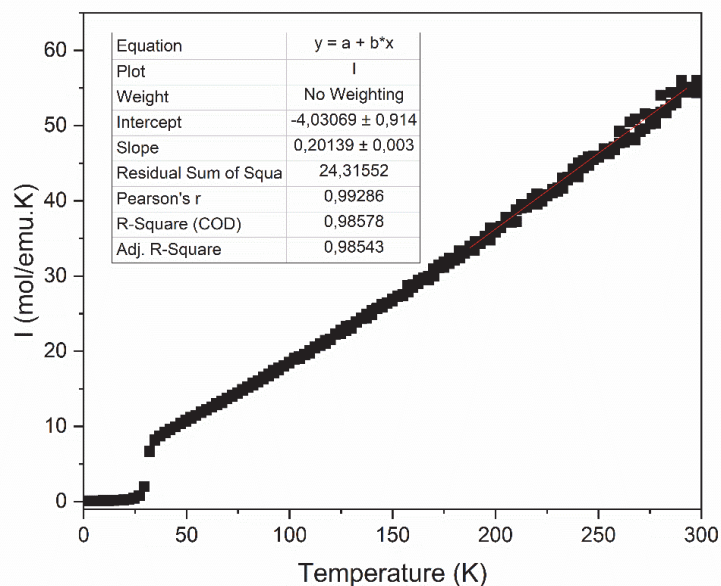


Figure 93 : courbe représentant l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température du composé $Co_{2.33}Zn_{0.67}(PO_3C_6NO_2H_4)_2(OH)_2$ (2)

Les courbes de susceptibilité $\chi(T)$ et du produit de la susceptibilité par la température $\chi T(T)$ en fonction de la température sont présentées Figure 94. La courbe de $\chi T(T)$ présente une décroissance continue entre 300K (5.47 emu.K/mol) et 34K (4.2 emu.K/mol), température après laquelle la courbe présente un pic centré à 14.5K (100 emu.K/mol). Quant à la courbe de susceptibilité $\chi(T)$ elle présente un plateau entre 300K et 34K (0.11 emu/mol) suivi d'une augmentation jusqu'à 9.43 emu/mol à 2K.

Les courbes de ce composé ne présentent pas de séparation entre les courbes de ZFC et FC comme cela a été observé sur le composé (1) tout cobalt.

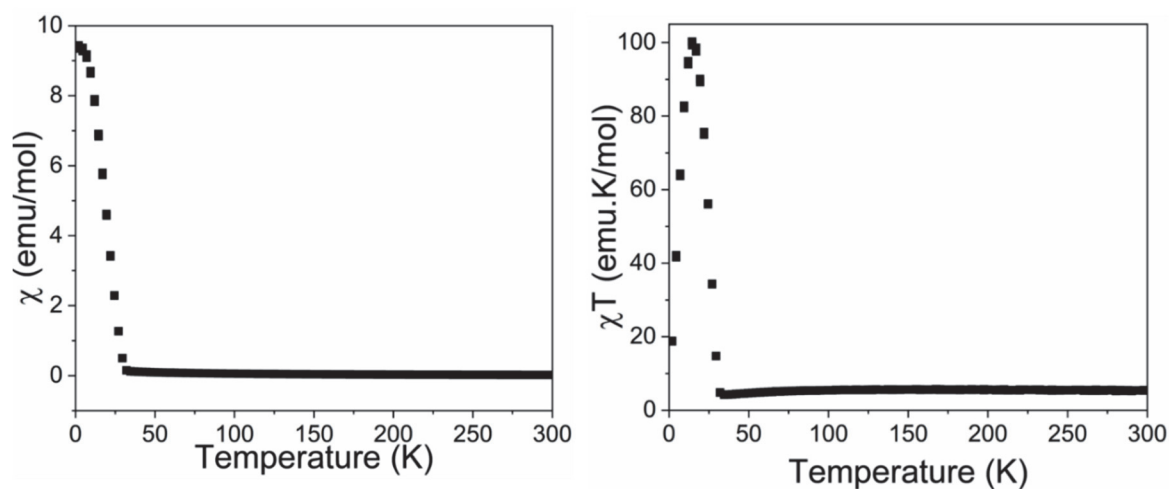


Figure 94 : À gauche : susceptibilité magnétique $\chi(T)$ À droite : $\chi T(T)$ produit de la susceptibilité par la température du composé $Co_{2.33}Zn_{0.67}(PO_3C_6NO_2H_4)_2(OH)_2$ (2)

Pour conclure cette étude nous avons enfin enregistré à 5K, en dessous de la température de 14.5K associée au sommet du pic observé sur la courbe de $\chi T(T)$, la courbe d'aimantation du composé (Figure 30). Cette courbe présente à nouveau un cycle d'hystérésis, mais avec maintenant des champs coercitifs allant de -0.25T à 0.25T à 5K. L'ensemble de ces résultats nous permettent de conclure que ce matériau présente un comportement de type ferromagnétique.

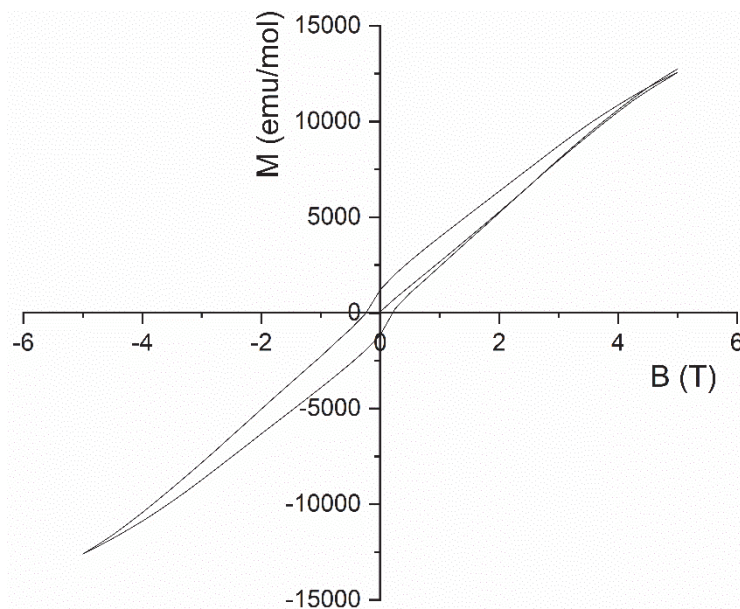


Figure 95 : Variation de l'aimantation en fonction du champ appliqué du composé $Co_{2.33}Zn_{0.67}(PO_3C_6NO_2H_4)_2(OH)_2$ (2) à 5K

Ces résultats montrent que l'ajout d'ion zinc entraîne un découplage des interactions magnétiques entre les ions cobalt. Ils confirment également la possibilité d'influencer et de contrôler les propriétés magnétiques de ces matériaux isotypes.

Concernant le composé $CoZn_2(PO_3C_6NO_2H_4)_2(OH)_2$ (**3**), pour lequel seul un affinement de la structure a pu être réalisé à partir du fichier cif du composé $Co_3(PO_3C_6NO_2H_4)_2(OH)_2$ (**1**) et de données de diffraction poudre, l'étude de ses propriétés magnétiques va nous permettre de vérifier l'exactitude de sa formule chimique puisqu'on s'attend à ce que ce dernier présente un comportement magnétique de type cobalts isolés. Comme nous l'avons vu préalablement l'ensemble des diffractogrammes de poudres obtenues sur ce composé (**3**) ont mis en évidence la présence d'une seconde phase dont la proportion n'est pas quantifiable, mais qui a été identifiée comme $Zn_2(O_3P-C_6H_4-NO_2)_2(H_2O)$ (Figure 91).

Ce composé n'étant pas paramagnétique, mais tout de même présent en très faible quantité, il n'influencera pas, ou que très peu, par sa contribution diamagnétique, les propriétés magnétiques qui vont être décrites pour $CoZn_2(PO_3C_6NO_2H_4)_2(OH)_2$ (**3**).

Les courbes de susceptibilité $\chi(T)$, du produit de la susceptibilité par la température $\chi T(T)$ et de l'inverse de la susceptibilité $1/\chi(T)$ en fonction de la température ainsi que la courbe d'aimantation en fonction d'un champ appliqué enregistrée à 5K sont reportées Figure 96, Figure 97 et Figure 98.

La courbe de $\chi T(T)$ pour ce composé décroît continuellement de 200K à 2K alors que la courbe $\chi(T)$ croît de manière continue dans cette gamme de température. La valeur à 200K du produit $\chi T(T)$ de 1.03 emu.K/mol est très inférieure à celle attendue pour un ion Co^{2+} en site octaédrique (entre 3 et 3.5 emu.K/mol) et peut être expliquée par la présence de la seconde phase diamagnétique.

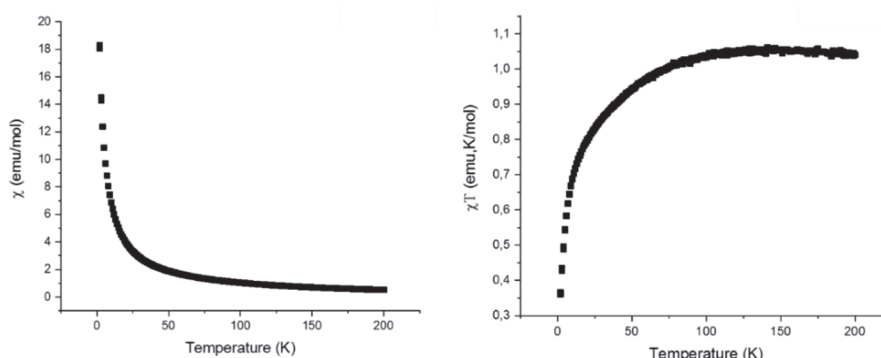


Figure 96 : Susceptibilité magnétique $\chi(T)$ (à gauche) et produit de la susceptibilité par la température $\chi T(T)$ (à droite) du composé $\text{CoZn}_2(\text{PO}_3\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_4)_2(\text{OH})_2(3)$ en fonction de la température.

L'analyse de la courbe de l'inverse de la susceptibilité $1/\chi(T)$ en fonction de la température Figure 97 a permis de déterminer grâce à la régression effectuée sur la partie linéaire entre 100 et 200K que le composé possède une température de Curie-Weiss négative égale à -6.64K et un moment effectif μ_{eff} égal à $2.96\mu_{\text{b}}$ inférieur à celle attendue pour des ions Co^{2+} isolé en site octaédrique.

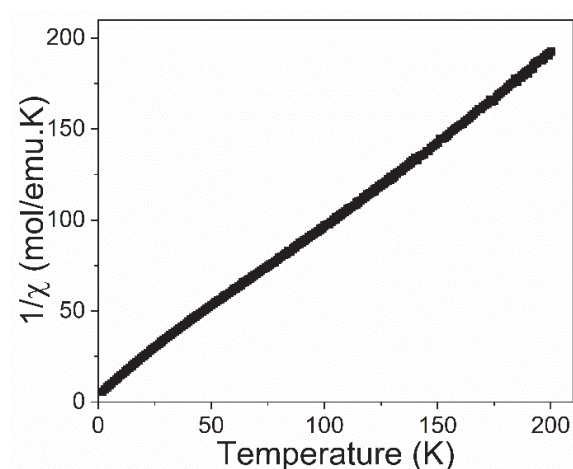


Figure 97 : courbe représentant l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température du composé $\text{CoZn}_2(\text{PO}_3\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_4)_2(\text{OH})_2(3)$

Toutefois, l'allure de ces trois courbes met en évidence pour ce composé un comportement de type cobalt isolé en accord avec la courbe d'aimantation en fonction du champ appliqué présentée Figure 98 enregistrée à 5K. Cette courbe en forme de S ne présente pas d'ouverture autour de la valeur de zéro nous permettant de conclure que la substitution réalisée dans ces conditions de synthèse a permis de complètement découpler les ions Co en site octaédrique ainsi que de complètement substituer les ions Co^{2+} en site tétraédrique par des ions Zn^{2+} .

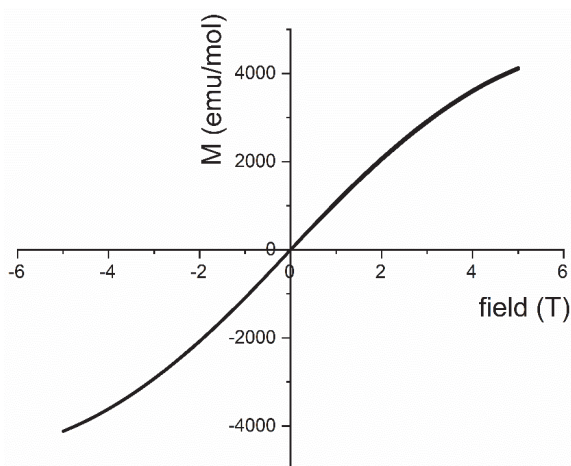


Figure 98 : Représentation de la susceptibilité magnétique en fonction du champ appliqué du composé (3) à la température de 5K

Calcul théorique des moments magnétiques.

Afin de confirmer les résultats expérimentaux, des simulations de structure électronique réalisées dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont été effectuées sur le composé 100% cobalt par Julien Varignon, Maître de Conférences à l'ENSICAEN et au CRISMAT. Le code Vienna *Ab initio* Simulation Package (VASP)¹²⁴ a été mis à contribution en combinaison de l'utilisation de la fonctionnelle d'échange et corrélation de type GGA (Generalized Gradient Approximation) PBEsol¹²⁵. L'interaction spin-orbite et *de facto* le magnétisme non colinéaire ont été pris en compte dans les simulations. Une grille de points K 2*3*4 a été utilisée pour discrétiser l'énergie dans le réseau réciproque - la convergence de l'énergie totale par rapport à la taille de la grille de points k a été préalablement vérifiée. La coupure en énergie cinétique pour la base d'onde plane est fixée à 500 eV.

¹²⁴ G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B 47, 558 (1993), G. Kresse and J. Furthmüller, Comput. Mater. Sci. 6, 15 (1996)

¹²⁵ J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, Phys. Rev. Lett. 100, 136406 (2008)

La boucle auto-cohérente DFT est convergée lorsque la différence d'énergie entre deux étapes successives est plus petite que 10^{-7} eV. Enfin, la structure cristallographique du composé est optimisée, à la fois sur les paramètres de maille et sur la position des atomes, jusqu'à ce que les forces résultantes sur les atomes soient plus petites que 0.01 eV.Å^{-1} .

La structure cristallographique du composé est assez complexe, avec deux ions cobalt en site octaédrique et quatre en site tétraédrique (voir Figure 73). De plus, chaque octaèdre possède quatre tétraèdres premiers voisins avec qui il partage soit une arête, soit un coin. En conséquence, la structure magnétique n'est pas évidente à identifier. Nous avons donc testé 3 arrangements initiaux : (i) un arrangement ferromagnétique entre tous les ions cobalt ; (ii) un arrangement dans lequel tous les ions cobalt en site octaédrique ont un spin « up » et ceux en site tétraédrique ont un spin « down » et (iii) un arrangement dans lequel un ion cobalt en site octaédrique possède un spin « up » (« down » sur le second) et les ions cobalt en sites tétraédriques partageant une arête avec l'octaèdre ont un spin « down » (« up » pour les deux autres) – en conséquence, les cobalts en site tétraédrique partageant un coin avec l'octaèdre ont un spin orienté identiquement au site octaédrique. Finalement, nous avons considéré que les spins peuvent s'aligner selon chacune des 3 directions cristallographiques du composé. Les spins sont cependant autorisés à relaxer à la fois en direction et en amplitude lors de la recherche du minimum énergétique.

Après l'optimisation de la géométrie, nous observons tout d'abord que toutes les phases magnétiques résultent dans un composé isolant, en accord avec les mesures expérimentales, bien que la largeur de bande interdite calculée autour de 0.1 eV est probablement sous-estimée par rapport à l'expérience comme pour la plupart des calculs DFT impliquant l'approximation locale de la densité (LDA) ou de gradient généralisé (GGA).

Concernant le magnétisme, nous obtenons un moment magnétique effectif de $1.22 \mu_B$ pour les Co^{2+} sites octaédriques et de $2.64 \mu_B$ pour les Co^{2+} en sites tétraédriques. Ceci mène à un moment magnétique effectif global de $6.5 \mu_B$ par formule unité (1 Co octaédrique et 2 Co tétraédriques), ce qui reste proche des mesures expérimentales. L'état magnétique de plus basse énergie atteint après relaxation de la structure montre des spins de Co en site tétraédrique majoritairement alignés selon la direction c, de composante $2.40 \mu_B$, et la composante selon c pour ceux en site octaédrique s'élève à $0.70 \mu_B$. Selon cet axe, l'arrangement magnétique ressemble en tout point à l'état (iii) défini plus haut. Cependant, une composante ferromagnétique majoritaire et d'amplitude $0.84 \mu_B$ apparaît selon la direction b pour les Co en site octaédrique, et une minoritaire d'amplitude $0.30 \mu_B$ émerge pour les Co

en site tétraédrique. Il résulte alors une aimantation non nulle pour le composé, ce qui est en très bon accord avec les mesures expérimentales de susceptibilité magnétique suggérant la présence d'un ordre antiferromagnétique canté.

Ces simulations ont été vérifiées par l'utilisation de calculs DFT impliquant un potentiel sur site U sur les niveaux 3d du Cobalt, permettant de mieux corriger les erreurs de « self-interaction » inhérentes à l'implémentation de la DFT. Les résultats principaux sont néanmoins inchangés : l'ordre magnétique reste antiferromagnétique canté bien que les spins s'alignent préférentiellement selon la direction b et la composante ferromagnétique est selon l'axe c. Le moment magnétique et la largeur de la bande interdite augmentent à 6.8 μB par formule unitaire et à 1 eV respectivement.

Conclusion

Nous avons pu mettre en évidence, dans la première partie de cette étude, la possibilité de synthétiser différents matériaux hybrides de formule $\text{Co}_3(\text{O}_3\text{P-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2)(\text{OH})_2$, $\text{Co}_{2.52}\text{Zn}_{0.48}(\text{O}_3\text{P-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2)(\text{OH})_2$, $\text{Co}_1\text{Zn}_2(\text{O}_3\text{P-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2)(\text{OH})_2$, $\text{Zn}_2(\text{O}_3\text{P-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})$. Cette étape de synthèse, ainsi que celle de la détermination structurale ont permis de mettre en évidence le caractère lamellaire de nos composés. La caractérisation structurale a permis de mettre en évidence l'influence du groupement nitro sur la structure du composé. En effet, en comparaison avec le chapitre précédent concernant des composés réalisés à base d'acide phenylphosphonique qui présentent une couche inorganique de type pseudo pérovskite, ici les composés (1), (2) et (3) possèdent une couche inorganique composée de lignes de tétraèdres de cobalt ou de manganèse reliées entre elles par des octaèdres de cobalt. Quant au matériau hybride (4), sa couche inorganique est composée uniquement de dimère de tétraèdres de zinc isolés. Au cours de ce chapitre, nous avons également pu prouver qu'il est possible d'influencer le magnétisme de ce type de composé en effectuant une substitution des ions cobalt par des ions zinc et que suivant la quantité de zinc introduite, il est possible de réduire et de désigner les propriétés magnétiques ferromagnétiques de nos matériaux. Nous avons ainsi montré que le composé de formule $\text{Co}_3(\text{O}_3\text{P-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2)(\text{OH})_2$ présente une ouverture de cycle d'hystérésis avoisinant les 1.6T alors que le composé de formule $\text{Co}_{2.33}\text{Zn}_{0.67}(\text{O}_3\text{P-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2)(\text{OH})_2$ présente une ouverture de cycle d'hystérésis de 0.5T. Enfin, le composé de formule $\text{CoZn}_2(\text{O}_3\text{P-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2)(\text{OH})_2$ ne présente plus de caractère ferromagnétique, mais présente un comportement de type cobalt isolé. Enfin, les résultats concernant le composé $\text{Co}_3(\text{O}_3\text{P-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2)(\text{OH})_2$ ont été confirmés par calculs de type DFT confirmant ainsi le lien entre structures – magnétisme au moyen d'un calcul théorique.

Chapitre V :
Métallophosphonates à base
d'acide 6-hydroxy-2-
naphthylphosphonique

Chapitre V : Métallophosphonates à base d'acide 6-hydroxy-2-naphthylphosphonique

Introduction

Après les derniers chapitres consacrés à des matériaux synthétisés à base d'acide benzylphosphonique et d'acide 2-nitrophenylphosphonique, deux molécules présentant la particularité de ne posséder qu'un cycle aromatique. Nous avons pris la décision de nous intéresser à la synthèse de matériaux formés à l'aide de l'acide 6-hydroxy-2-naphthylphosphonique. Cette molécule présente la particularité de posséder une fonction phénol polaire, située en sur un des deux cycles aromatiques de la molécule de naphthalène déjà largement étudiée pour ses propriétés de luminescence^{126,127,128,129}. La présence de ces deux cycles aromatiques doit permettre d'augmenter la stabilité thermique du matériau s'il ne contient pas de molécules d'eau ou une fois le composé déshydraté, d'aider à la cristallisation du matériau hybride par l'établissement d'interaction p-p et enfin d'augmenter le nombre de conjugaisons p-s-p au sein des composés afin d'introduire des propriétés de luminescence dans ces derniers. Enfin, le fait que les fonctions acides phosphoniques et phénol soient directement greffer aux extrémités du cycle naphthalène, doit permettre d'augmenter le phénomène de délocalisation, mais aussi d'induire la formation d'un matériau à la structure lamellaire. Dans ce chapitre nous présenterons dans un premier temps les méthodes de synthèses mises en œuvre pour réaliser les composés isotypes de formules $Mn(H_2O)(PO_3C_{10}H_6OH).(H_2O)_{0.5}$ (**1**), $Co(H_2O)(PO_3C_{10}H_6OH).(H_2O)_{0.5}$ (**2**), $Cu(H_2O)(PO_3C_{10}H_6OH).(H_2O)_{0.5}$ (**3**) et $Zn(H_2O)(PO_3C_{10}H_6OH).(H_2O)_{0.5}$, ainsi que les différentes études concernant la stabilité thermique et structurale de ces matériaux. Nous verrons notamment dans cette partie les difficultés qui ont été rencontrées lors de la résolution structurale de ces composés et les solutions apportées. Dans un second temps, nous nous intéresserons plus particulièrement aux deux propriétés présentes dans ces matériaux et donnerons plus particulièrement les résultats liés à l'étude de leurs propriétés magnétiques et de luminescence.

¹²⁶ E. C. Lim, Acc. Chem. Res. 1987, 20, 8.

¹²⁷ M. Pabst, B. Lunkenheimer, A. Köhn, J. Phys. Chem. C 2011, 115, 8335

¹²⁸ M. Yanagidate, K. Takayama, M. Takeuchi, J. Nishimura, H. Shizuka, J. Phys. Chem. 1993, 97, 8881.

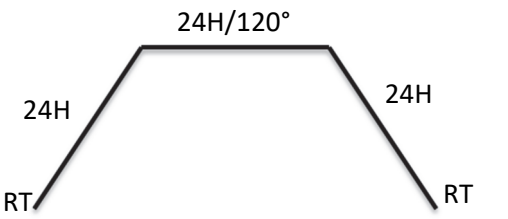
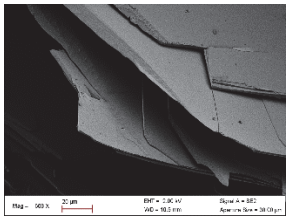
¹²⁹ J. Kuijt, F. Ariese, U. A. T. Brinkman, C. Gooijer, Analytica Chimica Acta 2003, 488, 135

Synthèse et études structurales

La première partie de ce chapitre est consacrée aux synthèses et croissances cristallines de quatre nouveaux métallophosphonates $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH})\cdot(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ (**1**), $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH})\cdot(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ (**2**), $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH})\cdot(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ (**3**) et $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH})\cdot(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ (**4**) et, dans un second temps nous aborderons les analyses structurales de ces composés ainsi que les problèmes rencontrés pour établir la structure de ces matériaux.

Synthèse et croissance cristalline par voie hydrothermale et chauffage conventionnel.

Les métallophosphonates de formules suivantes $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH})\cdot(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ (**1**), $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH})\cdot(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ (**2**), $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH})\cdot(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ (**3**) et $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH})\cdot(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ (**4**) ont été synthétisés dans un premier temps par voie hydrothermale et chauffage conventionnel et ont été obtenus sous forme de cristaux à la forme de plaquette respectivement de couleur cuivrée, rouge-violet, verte et incolore. Ces composés ont été obtenus en mélangeant, dans une chemise en téflon ultérieurement chauffée dans un autoclave DAB-2 de la marque Berghoff, de l'acide 6-hydroxy-2-naphthylphosphonique, de l'urée ainsi que des nitrates ou sulfates des métaux de transitions correspondants (nitrate de manganèse tétra hydraté, nitrate de cobalt hexa hydraté, sulfate de cuivre penta hydraté et nitrate de zinc hexa hydraté). Les paramètres expérimentaux des synthèses sont retranscrits dans le tableau suivant (Tableau 12) :

Sel de métal de transition Acide 6-hydroxy-2-naphthylphosphonique (Urée) eau distillée	Cycle thermique	
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.083 g, 0.33mmol, 1.5eq) $\text{H}_2\text{PO}_3\text{-C}_{10}\text{H}_6\text{-OH}$ (0.05g, 0.22mmol, 1eq) $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (0.013g, 0.22mmol, 1eq) H_2O (10ml)	 <p>24H/120°</p> <p>24H</p> <p>24H</p> <p>RT</p> <p>RT</p>	 <p>20 µm</p> <p>500x</p> <p>RT = 20.0 °C</p> <p>500 = 10.0 µm</p> <p>Scale = 500</p> <p>Area = 10.0 µm²</p>

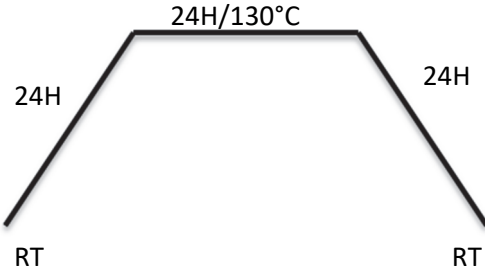
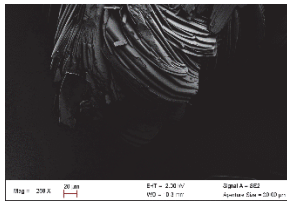
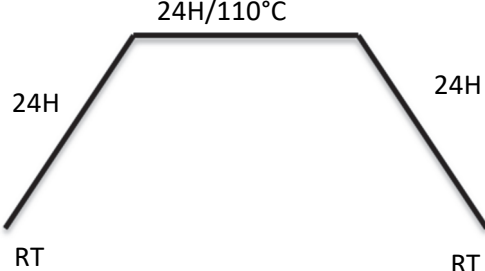
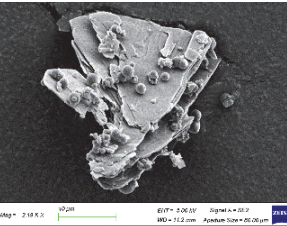
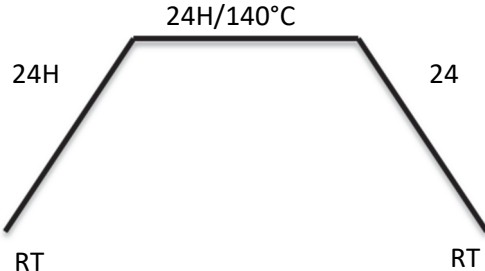
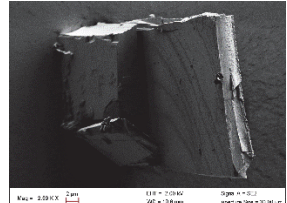
<p>Co(NO₃)₂.6H₂O (0.097 g, 0.33mmol, 1.5eq) H₂PO₃-C₁₀H₆-OH (0.05g, 0.22mmol, 1eq) (NH₂)₂CO (0.013g, 0.22mmol, 1eq) H₂O (10ml)</p>		
<p>CuSO₄.5H₂O (0.082 g, 0.33mmol, 1.5eq) H₂PO₃-C₁₀H₆-OH (0.05g, 0.22mmol, 1eq) H₂O (10ml)</p>		
<p>Zn(NO₃)₂.4H₂O (0.066 g, 0.22mmol, 1eq) H₂PO₃-C₁₀H₆-OH (0.05g, 0.22mmol, 1eq) (NH₂)₂CO (0.013g, 0.22mmol, 1eq) H₂O (10ml)</p>		

Tableau 12 : Tableau récapitulatif des meilleures conditions de synthèses des matériaux à base du ligand acide 6-hydroxy-2-naphthylphosphonique obtenu par chauffage conventionnel.

Comme nous l'avons évoqué précédemment, la méthode de synthèse hydrothermale nous a permis d'obtenir des monocristaux d'une taille suffisante pour permettre une résolution structurale par diffraction de rayons-X sur monocristal. Pour vérifier l'homogénéité structurale des composés synthétisés, nous nous sommes attachés à effectuer un Pattern Matching par la méthode de Le Bail par diffraction des rayons X sur des échantillons de poudres obtenues à partir des cristaux précédents broyés. Toutefois, lors de la préparation des poudres nous avons constaté que la taille et la morphologie en plaquette des cristaux n'étaient pas favorables à l'obtention de diffractogrammes de qualité suffisante, car constitués par la présence de pics mal résolus et de faible intensité. Ces phénomènes étant principalement expliqués par le caractère lamellaire des matériaux et par l'étape de broyage. Pour résoudre ce problème, une méthode de synthèse en ballon a été employée afin de réduire la taille des cristallites. Pour ce faire, une méthode de synthèse sous agitation par précipitation en ballon (250ml) équipé d'un réfrigérant et chauffé par bain d'huile a été utilisée. Les paramètres de synthèses de ces composés sont résumés dans le Tableau 13 suivant.





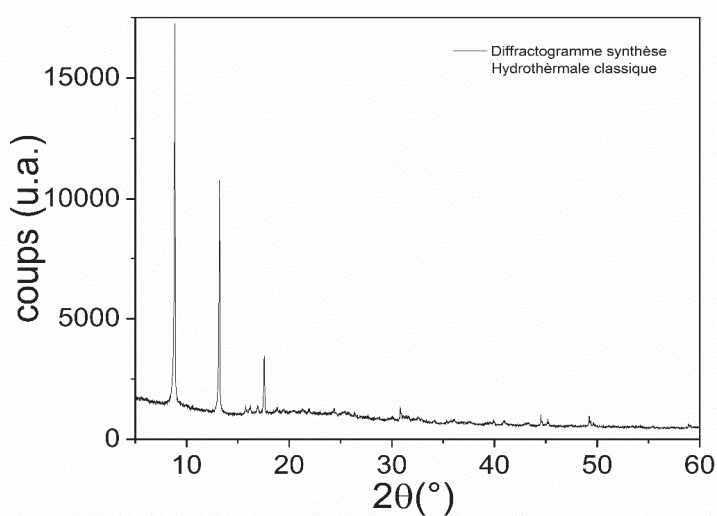
<p>Sel de métaux de transition</p> <p>Acide 6-hydroxy-2-naphthylphosphonique</p> <p>(Urée)</p> <p>eau distillée</p>	<p>Cycle thermique</p>
<p>$Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$</p> <p>(0.05 g, 0.2mmol, 1.5eq)</p> <p>$H_2PO_3-C_{10}H_6-OH$ (0.03g, 0.13mmol, 1eq)</p> <p>$(NH_2)_2CO$ (0.008g, 0.13mmol, 1eq)</p> <p>H_2O (25ml)</p>	<p>4H/ consigne 130°C</p> 
<p>$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.058 g, 0.2mmol, 1.5eq)</p> <p>$H_2PO_3-C_{10}H_6-OH$ (0.03g, 0.13mmol, 1eq)</p> <p>$(NH_2)_2CO$ (0.008g, 0.13mmol, 1eq)</p> <p>H_2O (25ml)</p>	<p>4H/consigne 140°C</p> 
<p>$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (0.05 g, 0.2mmol, 1.5eq)</p> <p>$H_2PO_3-C_{10}H_6-OH$ (0.03g, 0.13mmol, 1eq)</p> <p>H_2O (25ml)</p>	<p>4H/ consigne 120°C</p> 
<p>$Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (0.06 g, 0.2mmol, 1.5eq)</p> <p>$H_2PO_3-C_{10}H_6-OH$ (0.03g, 0.13mmol, 1eq)</p> <p>$(NH_2)_2CO$ (0.008g, 0.13mmol, 1eq)</p> <p>H_2O (25ml)</p>	<p>4H/consigne 140°C</p> 

Tableau 13 : Tableau récapitulatif des synthèses des matériaux à base du ligand acide 6-hydroxy-2-naphthylphosphonique obtenus par synthèse en ballon.

Les synthèses réalisées à l'aide de cette méthode nous ont conduits à l'obtention de fines poudres ne nécessitant pas le passage par une étape de broyage pour réaliser la préparation des échantillons pour une analyse par diffraction des rayons-X sur poudres. Les matériaux obtenus sont directement dispersés dans une goutte d'éthanol préalablement disposé sur un porte-échantillon en silicium permettant ainsi d'obtenir une poudre homogène répartie sur la surface de ce dernier. Les différences liées à la nature des modes de synthèses et des préparations des poudres utilisées sont présentées sur les deux diagrammes de diffraction de la Figure 99. On observe que les poudres synthétisées en ballon permettent d'obtenir des diagrammes de diffraction présentant des pics mieux résolus et plus nombreux.

a)



b)

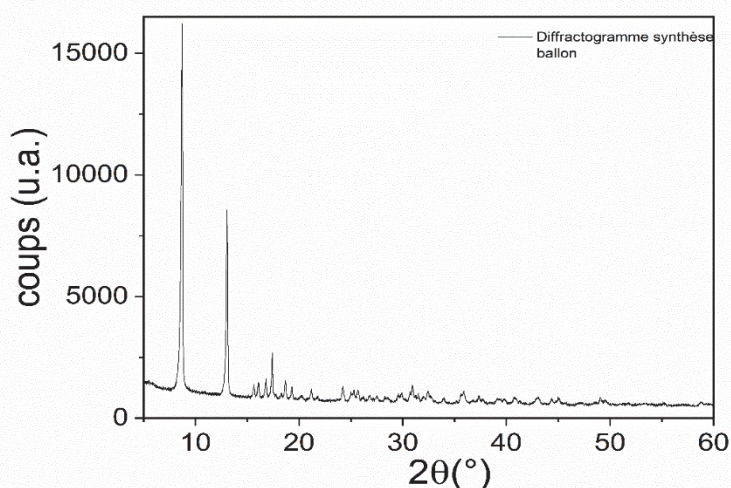


Figure 99 : Diagrammes de diffractions obtenus sur un échantillon de formule $Mn(H_2O)(PO_3-C_{10}H_6OH) \cdot (H_2O)_{0.5}$ synthétisé par, a) synthèse hydrothermale par chauffage conventionnel, b) par synthèse en ballon.

Dans la suite de ce chapitre, les diagrammes de diffractions des rayons X utilisés pour les pattern matching ont donc été réalisés à partir de matériaux synthétisés en ballon.

Suite à ces synthèses nous avons réalisé sur l'ensemble de ces matériaux une analyse élémentaire afin de déterminer leur pureté chimique en évaluant le pourcentage de carbone et d'hydrogène présents dans les matériaux et les comparer à leurs valeurs théoriques pour des composés de formule $M^{2+}(H_2O)(PO_3C_{10}H_6OH).(H_2O)_{0.5}$. Les résultats de cette étude sont reportés dans le Tableau 14 suivant.

	Mn(H ₂ O)(PO ₃ C ₁₀ H ₆ OH)0.5H ₂ O	Co(H ₂ O)(PO ₃ C ₁₀ H ₆ OH)0.5H ₂ O	Cu(H ₂ O)(PO ₃ C ₁₀ H ₆ OH)0.5H ₂ O	Zn(H ₂ O)(PO ₃ C ₁₀ H ₆ OH)0.5H ₂ O
%C mesuré (%C théorique)	39.99% (39.49%)	39.80% (39.98%)	39.43% (38.41%)	38.39% (38.18%)
%H mesuré (%H théorique)	3.88% (3.31%)	4.24% (3.27%)	3.93% (3.22%)	3.80% (3.20%)

Tableau 14 : Pourcentages de carbone et hydrogène mesurés par analyses élémentaires pour les composés de formule $M^{2+}(H_2O)(PO_3C_{10}H_6OH).(H_2O)_{0.5}$.

Analyses thermiques

Afin de compléter l'étude physico-chimique de nos composés nous avons effectué une étude par analyse thermogravimétrique, sous air à la vitesse de 3°C/min, qui nous a permis de déterminer et confirmer le nombre de molécules d'eau présentes dans leur formule chimique, leur stabilité thermique, ainsi que la détermination de la proportion phosphore/métal à partir du pyrophosphate de métal de transition formé permettant de confirmer la formule chimique de nos composés.

L'ensemble des courbes enregistrées pour les quatre composés présente le même schéma de dégradation thermique, c'est pourquoi pour plus de clarté seule la courbe de dégradation du composé au manganèse en fonction de la température appliquée sera présentée. L'ensemble des résultats pour les quatre composés sera quant à lui présenté dans le tableau 4. Sur la Figure 100 il est possible de repérer une dégradation du composé en trois étapes. Dans un premier temps **1**, entre la température ambiante et 100°C une première perte de masse de 2.57% est observée et correspond au départ d'une demi- molécule d'eau libre mise en évidence lors de la résolution structurale (2.96% calculée). Après cette première étape de déshydratation nous observons un plateau allant de 100°C à 150°C immédiatement suivis par une deuxième perte de masse **2** de 5.82% attribuée au départ d'une molécule d'eau de structure présente dans la sphère de coordination des atomes (5.91% calculée). Suite à cette seconde déshydratation, la courbe présente à nouveau un plateau s'étalant de 200°C à 341°C suivis d'une légère augmentation qui est attribuée à une oxydation du matériau analysé. Cette prise de masse est suivie par la dégradation totale du matériau **3** jusqu'à 1000°C, qui se traduit par une perte masse de 44.51% (46.66% théorique) attribuable à la décomposition de la partie organique.

Le résidu de cette analyse a été analysé par diffraction des rayons X sur poudre et a été identifié comme du pyrophosphate de manganèse de formule $Mn_2P_2O_7$ résultat en accord avec la perte de masse totale observée lors de l'analyse -52.9 % pour -55.53% théorique. Les résultats obtenus par ces analyses ont permis de vérifier et valider la formule proposée pour l'ensemble des composés.

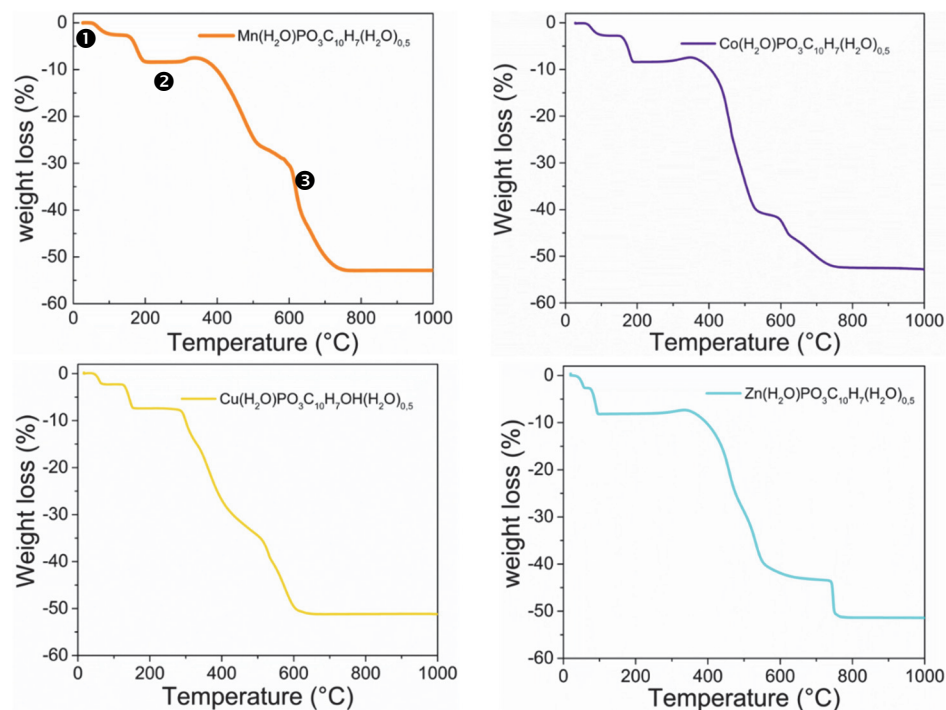


Figure 100 : Courbes obtenues par analyses thermogravimétriques pour les composés de formule $M^{2+}(H_2O)(PO_3C_{10}H_6OH)0.5H_2O$ réalisées de la température ambiante jusqu'à 1000°C sous flux d'air à une vitesse de chauffage de 3°C/min.

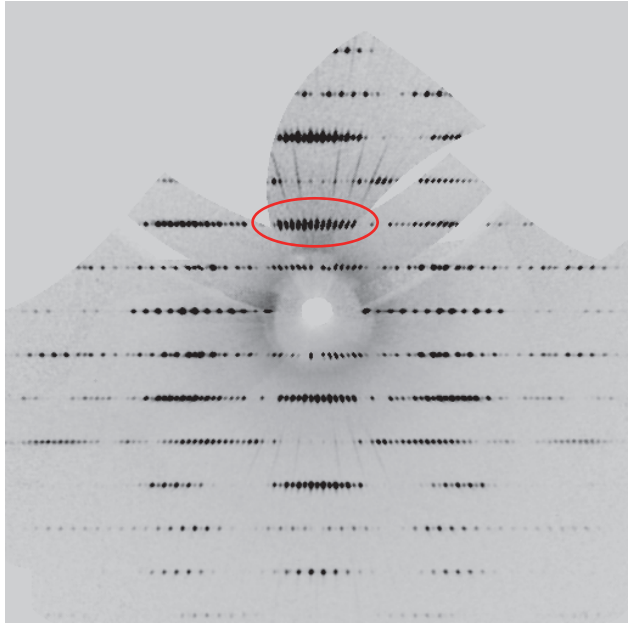
	$Mn(H_2O)(PO_3C_{10}H_6OH).(H_2O)_{0.5}$ (1)	$Co(H_2O)(PO_3C_{10}H_6OH).(H_2O)_{0.5}$ (2)	$Cu(H_2O)(PO_3C_{10}H_6OH).(H_2O)_{0.5}$ (3)	$Zn(H_2O)(PO_3C_{10}H_6OH).(H_2O)_{0.5}$ (4)
Perte de masse ❶ (%)*	-2.57 (-2.96)	-2.89 (-2.92)	-2.3 (-2.87)	-2.65 (-2.86)
Gamme de Température (°C)	27 à 100	27 à 100	16 à 73	20 à 60
Température du premier plateau (°C)	100 à 150	100 à 150	73 à 124	60 à 73
Perte de masse ❷ (%)*	-5.82 (-5.91)	-5.62 (-5.84)	-5.30 (-5.76)	-5.43 (-5.72)
Gamme de Température (°C)	150 à 200	150 à 195	124 à 157	73 à 98
Température du second plateau (°C)	200 à 341	195 à 350	157 à 279	98 à 335
Perte de masse ❸ (%)*	-44.51 (-46.66)	-44.32 (-45.23)	-43.56 (-44.53)	-43.19 (-45.11)
Gamme de Température (°C)	341 à 1000	350 à 1000	279 à 1000	335 à 1000
Perte de masse total (%)*	-52.90 (-55.53)	-52.83 (-53.74)	-51.16 (-53.54)	-51.27 (-53.48)

Tableau 15 : Pertes de masses et températures de déshydratation pour les composés de formule $M^{2+}(H_2O)(PO_3C_{10}H_6OH)0.5H_2O$. * trouvé (calculée)

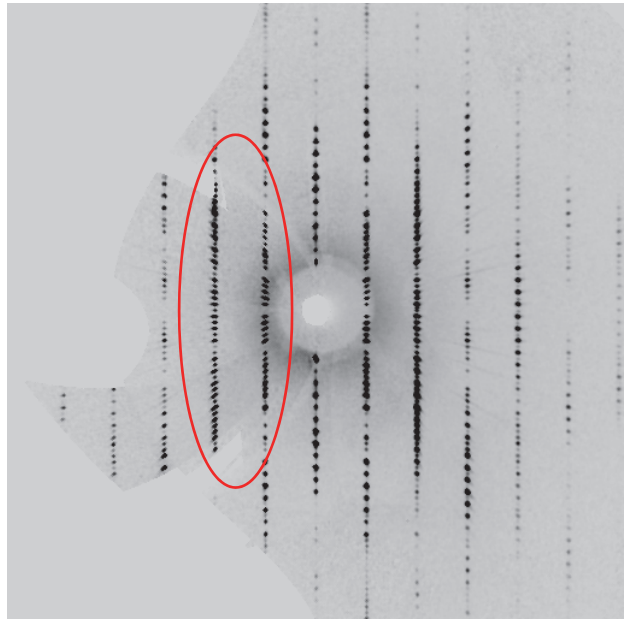
Etude et résolution structurale sur monocristaux

Une fois les premières analyses physico-chimiques réalisées nous nous sommes intéressés à la résolution structurale de ces matériaux, et pour ce faire plusieurs cristaux issus des quatre batch de synthèse ont été sélectionnés à l'aide d'une binoculaire équipée de filtres polarisés. Une première analyse par diffraction des rayons-X sur monocristal a révélé que le composé $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH})\cdot(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ (1) synthétisé dans les conditions de synthèse suivante : une montée en température de 24 h de la température ambiante jusqu'à 140°C, un palier de 24 h à 140°C et une descente de température de 24 h pour retourner à la température ambiante, possédait une symétrie monoclinique et un groupe d'espace noncentrosymétrique $P1n1$ avec les paramètres de maille suivants: $a=4.8956(1)$ Å, $b=40.7802(7)$ Å, $c=5.7371(1)$ Å, $\beta=91.1356(18)^\circ$. Nous verrons par la suite que la résolution structurale de ce composé dans cette maille et groupe d'espace n'a pas permis d'aboutir à un résultat satisfaisant et que nous avons dû procéder à une étude complémentaire afin d'obtenir la structure réelle et définitive du matériau. Le bilan final de ces études a montré que le composé possède une structure en couches ou deux couches inorganiques sont alternées par une double couche organique comme nous le présenterons par la suite.

Ainsi les problèmes que nous avons rencontrés lors de cette première phase de résolution structurale, et ceci malgré un choix rigoureux de cristaux, viennent du fait que les clichés de diffraction des rayons X obtenus présentaient en permanence la présence de macles, comme nous pouvons nous en rendre compte sur les clichés de diffractions présentés Figure 101.



a)



b)

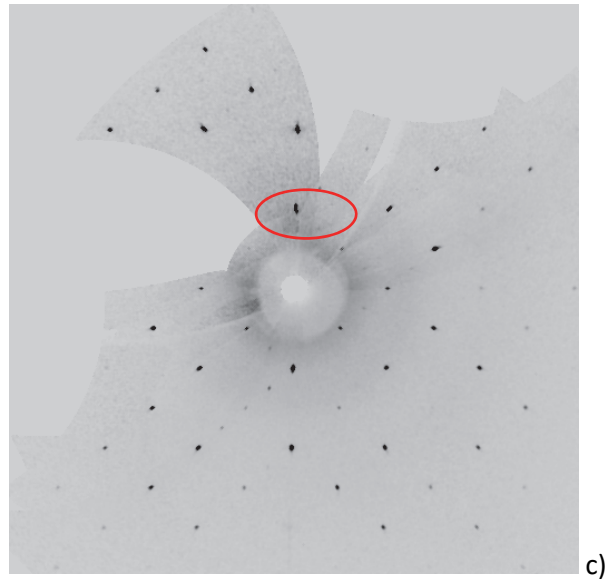


Figure 101 : Reconstruction des clichés de diffractions des plans a) $0kl$, b) $hk0$ et c) $h0l$, montrant la présence de macles au sein du matériau $Mn(H_2O)(PO_3C_{10}H_6OH).(H_2O)_{0.5}$: tâches dédoublées à l'intérieur des cercles rouge.

Nous pouvons voir sur les précédents clichés que la présence de macles est clairement identifiable et se traduit par un doublement des réflexions sur les plans de réflexion principaux ($0kl$), ($h0l$) et ($hk0$). Malgré la présence de ces multiples individus il nous a été possible d'indexer ces réflexions et de déterminer une maille comme il est possible de le voir sur les clichés présentés Figure 102.

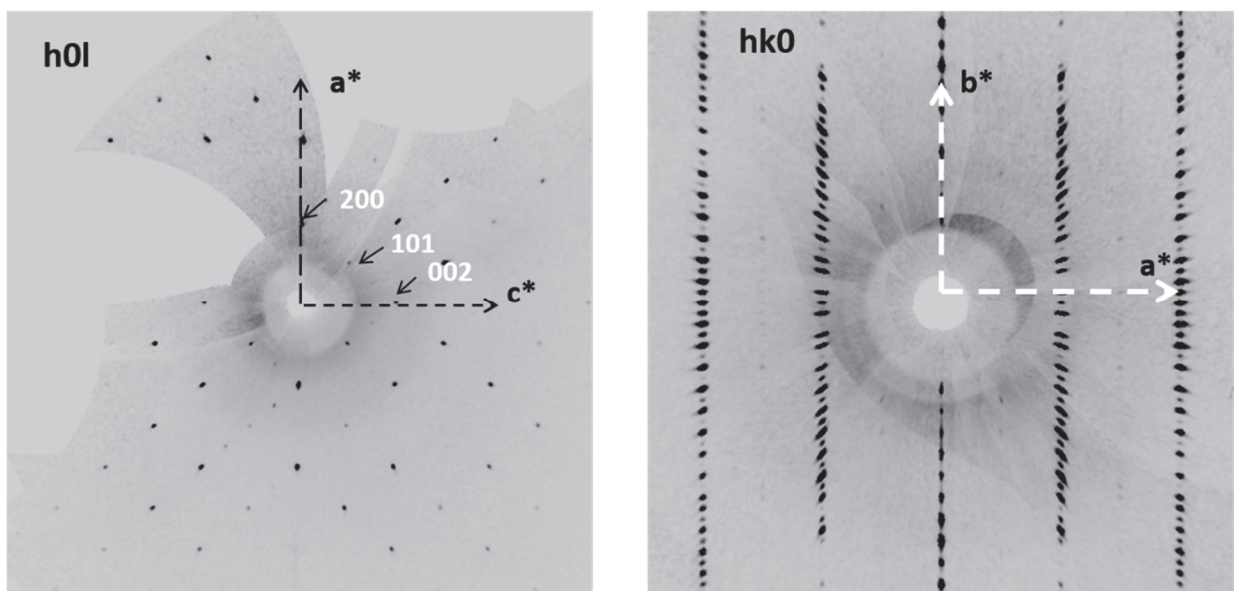


Figure 102 : Reconstruction des clichés de diffractions des plans $hk0$ et $h0l$, montrant la possibilité d'indexations des réflexions dans le groupe d'espace $P1n1$ du composé $Mn(H_2O)(PO_3C_{10}H_6OH).(H_2O)_{0.5}$

ces premières données nous sommes parvenus à déterminer une structure pour le composé au manganèse de formule $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH})\cdot(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ mais comme nous pourrions le voir sur la Figure 103 cette détermination n'était pas satisfaisante. En effet, nous pouvons voir sur cette représentation la forte distorsion présente sur les cycles aromatiques malgré une parfaite détermination des atomes constituant la couche organique (Figure 103). En faisant apparaître les ellipsoïdes d'anisotropie, nous voyons d'une façon certaine que notre première détermination n'est pas la réalité et qu'une donnée n'a certainement pas été prise en compte dans notre résolution structurale.

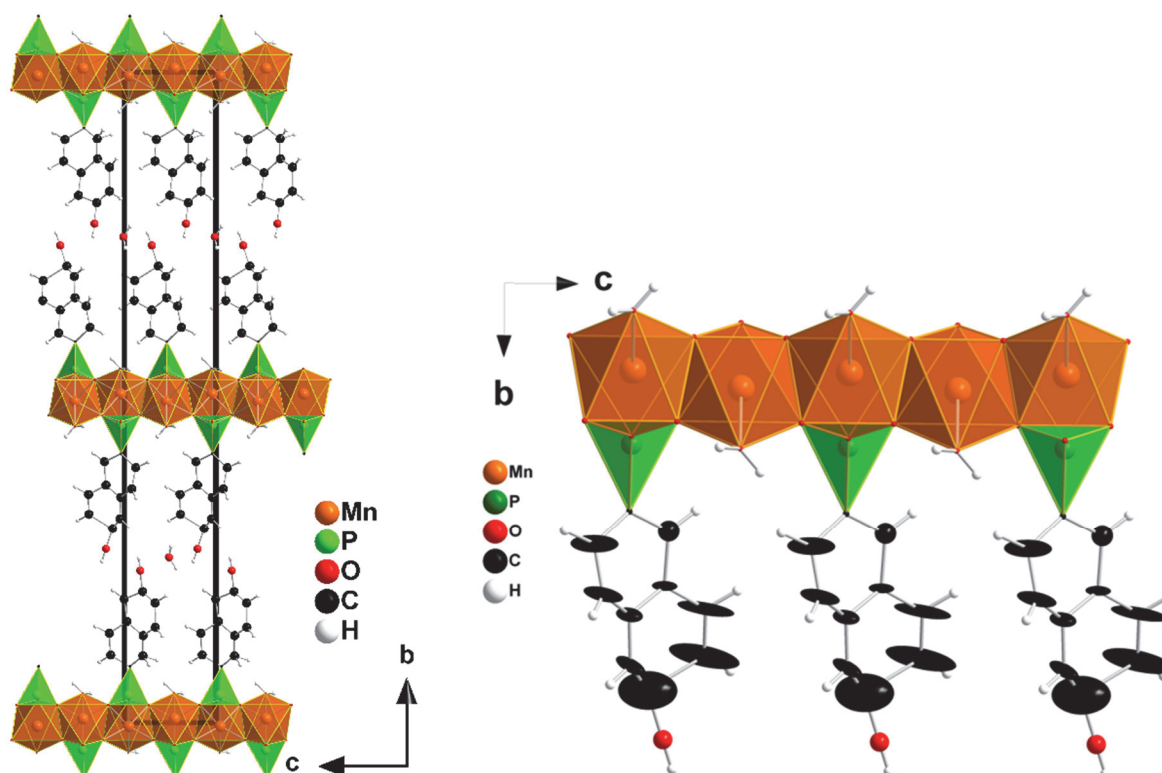


Figure 103 : Représentation de la structure du composé $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ suivant le plan (100) dans le groupe d'espace $P1n1$ avec les paramètres de maille suivants $a=4.8956(1) \text{ \AA}$, $b=40.7802(7) \text{ \AA}$, $c=5.7371(1) \text{ \AA}$, $\beta=91.1356(18)^\circ$. La représentation de gauche montre la distorsion présente au sein de la partie organique. Les ellipsoïdes d'anisotropies sont représentés sur la figure de droite. Pour plus de clarté seule, une couche organique est représentée.

À la lumière de ces données, plusieurs éléments de réponses expliquant les problèmes précédents, et qui se révéleront tous être exactes, peuvent être proposés comme : une mauvaise qualité cristalline de nos échantillons, la possibilité d'une autre symétrie ou même d'une autre maille. Fort de ces constatations une longue étape d'optimisation des conditions de synthèses a été effectuée afin d'obtenir des cristaux de meilleure qualité. Cette optimisation des conditions de synthèse nous a permis de déterminer la structure réelle des composés (1) et (2) ainsi que la structure moyenne du composé (3), au sein de deux mailles monocliniques distinctes qui seront présentées dans le Tableau 16. De manière générale les résultats obtenus ont montré que le double axe caractéristique de la

symétrie monoclinique est porté par l'axe long pour les composés (1), (2) et (4) et que leur groupe d'espace est $P12_1/c1$, et que celui-ci est porté par le plus petit axe pour le composé (3) dans le groupe d'espace $P12_1/n1$. Concernant les composés (1), (2) et (4) du fait que ces composés partagent la même maille avec des paramètres de mailles assez similaires, ceux-ci sont considérés comme isostructuraux, mais une structure différente est attendue pour le composé au cuivre dont les paramètres de mailles diffèrent de ceux des autres composés. De plus nous pouvons souligner que malgré l'étude d'une grande quantité de cristaux du composé au Zinc $Zn(H_2O)(PO_3C_{10}H_6OH)(H_2O)_{0.5}$ aucun n'a permis de recueillir des données d'une qualité suffisante pour aboutir à l'analyse structurale complète de ce composé, c'est pourquoi seuls ces paramètres de maille seront présentés dans le Tableau 16.

Formula	$Mn(H_2O)(PO_3C_{10}H_6OH).(H_2O)_{0.5}$ (1)	$Co(H_2O)(PO_3C_{10}H_6OH).(H_2O)_{0.5}$ (2)	$Cu(H_2O)(PO_3C_{10}H_6OH).(H_2O)_{0.5}$ (3)	$Zn(H_2O)(PO_3C_{10}H_6OH).(H_2O)_{0.5}$ (4)
Formule moléculaire	$MnC_{10}PO_{5.5}H_{10}$	$CoC_{10}PO_{5.5}H_{10}$	$CuC_{10}PO_{5.5}H_{10}$	$ZnC_{10}PO_{5.5}H_{10}$
FW (g/mol)	304.1	308.08	312.70	314.54
SG	$P12_1/c1$	$P12_1/c1$	$P12_1/n1$	$P12_1/c1$
a (Å)	7.4672(3)	7.3353 (3)	5.66017 (4)	7.290(5)
b (Å)	40.7737 (9)	40.691 (2)	4.75153 (4)	40.86(3)
c (Å)	7.6132(10)	7.4400 (2)	41.0950 (3)	7.547(5)
α (°)	90	90	90	90
β (°)	99.045(8)	99.144 (4)	93.0499 (6)	99.48(8)
γ (°)	90	90	90	90
Z	4	4	4	4
V (Å ³)	2289.1 (3)	2192.50(4)	1103.662(3)	2217.3(5)
dcalc (g/cm ³)	1.759	1.867	1.867	
μ mm ⁻¹	1.303	1.722	5.416	
radiation source λ (Å)	Mo K α 0.71073	Mo K α 0.71073	Cu K α 1.54184	
pattern range 2θ (°)	5.5 – 79.06	5.63 – 68.27	8.620-151.744	
no. of reflexions	12166	7693	26244	
no. of soft constrain	0	0	0	
Weighted R factor	0.1256	0.1137	0.0958	
R[F ² >2 σ (F ²)]	0.1031	0.0992	0.0958	
Rint (internal R value)	0.1311	0.0280	0.0286	
S (goodness of the fit)	2.40	1.055	1.289	

Tableau 16 : Données cristallographiques des quatre composés de formule $M^{2+}(H_2O)(PO_3C_{10}H_6OH)(H_2O)_{0.5}$.

Comme nous pouvons le voir dans le Tableau 16 les paramètres structuraux obtenus pour les composés au manganèse (1) et au cobalt (2) sont très proches et confirment l'hypothèse précédente de matériaux isostructuraux. Quant au matériau à base de zinc compte tenu des paramètres de mailles obtenus par diffractions des rayons X sur monocristal, des analyses physico-chimiques (ATG, analyses élémentaires) ainsi que des sphères de coordinations similaires attendues pour des ions de métaux de transition 3d comme Mn^{2+} , Co^{2+} et Zn^{2+} , nous pouvons émettre l'hypothèse vraisemblable d'une structure équivalente à celle des matériaux (1) et (2). Comme déjà dits précédemment, nous pouvons également noter qu'à la suite de cette seconde étude structurale, les paramètres de mailles du composé (1) sont doublés pour les petits axes de la maille monoclinique et que la symétrie du groupe d'espace du composé est passée de la symétrie $P1n1$ à $P12_1/n1$. Ces informations ont pu être extraites à partir des nouvelles informations obtenues sur les nouveaux clichés de diffraction enregistrés qui présentent l'apparition de réflexions supplémentaires mises en évidence dans le cercle bleu de la Figure 104 et qui ont rendu possible l'intégration de l'ensemble des tâches de diffraction dans cette nouvelle maille et dans ce nouveau groupe d'espace. Ainsi, nous pouvons clairement distinguer sur le plan $(hk0)$ de la Figure 104, l'apparition de réflexions supplémentaires nous indiquant le doublement du paramètre de maille a , alors que la figure de gauche nous permet de retrouver le doublement du paramètre c ainsi que le l'apparition d'un nouvel angle β . Cette nouvelle détermination nous a permis de déterminer les paramètres de mailles suivants $a=11.4715(5) \text{ \AA}$ $b=40.7737(9) \text{ \AA}$ $c=7.4672(3) \text{ \AA}$ $\beta=139.049(6)^\circ$ qui par un souci d'uniformité ont été remis dans le groupe d'espace $P12_1/c1$ nous menant, une fois cette étape effectuée, aux paramètres présentés dans le Tableau 16.

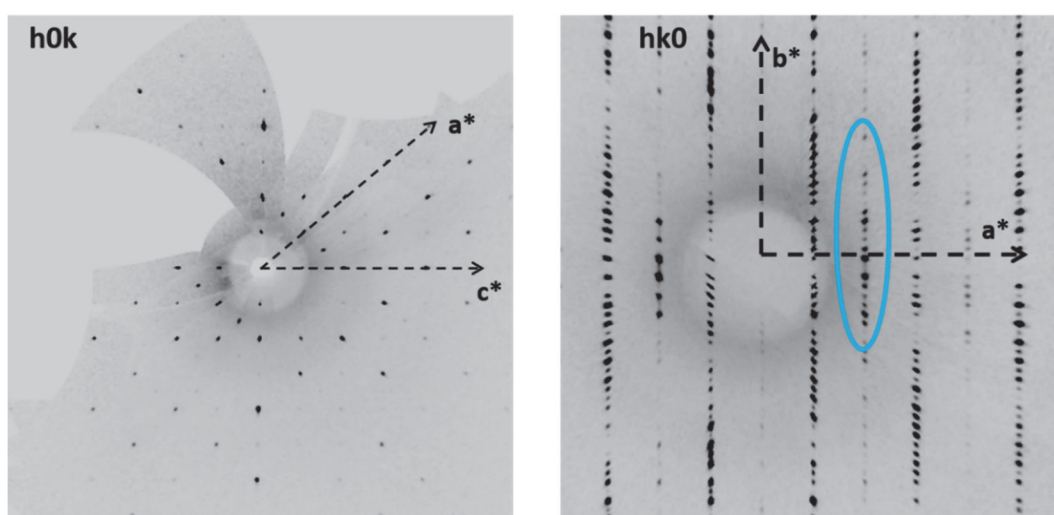


Figure 104 : Reconstruction des clichés de diffractions des plans $hk0$ et $h0l$ du composé $Mn(H_2O)(PO_3C_{10}H_6OH)(H_2O)_{0.5}$ après optimisation de la croissance cristalline montrant l'apparition de réflexions supplémentaires (dans le cercles bleu) permettant l'intégration dans une nouvelle maille et nouveau groupe d'espace..

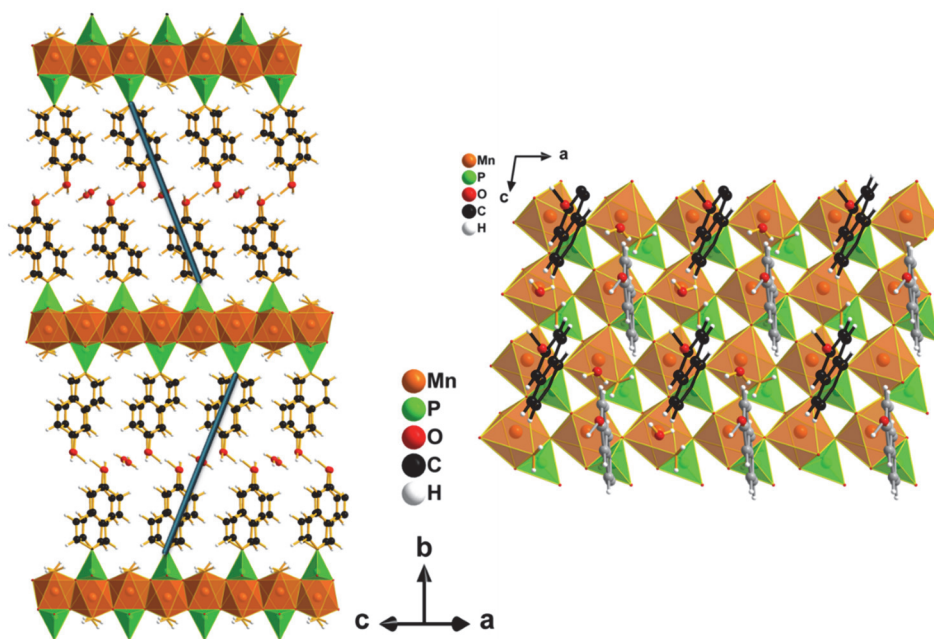


Figure 105 : Représentation de la structure du composé $Mn(H_2O)(PO_3C_{10}H_6OH).(H_2O)_{0.5}$ dans sa maille et groupe d'espace présenté dans le Tableau 5. À gauche la représentation effectuée suivant la direction (101) montre le motif en zigzag des paires organique. La représentation de droite montre les colonnes noires (CN) et colonnes grises (CG) formées par les ligands, représentées suivant la direction (010).

Les principales caractéristiques structurales de ces quatre matériaux sont liées à leur caractère lamellaire que nous allons maintenant décrire plus en détail. Les composés présentent tous un empilement régulier d'un sous-réseau organique en alternance avec un sous-réseau inorganique dans la direction b (Figure 105). Le sous-réseau inorganique de formule $[M(H_2O)PO_3C]$ est constitué d'une structure de type pseudo-pérovskite composée d'octaèdres déformés $M^{2+}O_5.H_2O$, reliés entre eux par des tétraèdres PO_3C connectés aux molécules organiques 6-hydroxy-2-naphthylphosphonique. Chaque tétraèdre PO_3C partage trois oxygènes avec trois octaèdres et une arête avec un quatrième. Chaque octaèdre $M^{2+}O_5.H_2O$ est composé d'un cation M^{2+} entouré de cinq atomes d'oxygène issus des groupes PO_3C alors que le dernier sommet est occupé par un oxygène provenant d'une molécule d'eau présente en position apicale et dont la distance $M^{2+} - (H_2O)_{apicale}$ varie de 2.11 à 2.23 Å. Dans les couches inorganiques les distances, entre atomes de phosphore, de deux tétraèdres PO_3C pointant dans la même direction sont comprises, entre 5.66 et 7.47 Å dans la direction a et comprise entre 4.75 et 8.02 Å dans la direction c . De ce fait, des déformations différentes des octaèdres sont observables d'un composé à l'autre en fonction du cation métallique considéré avec des distances M-O-P variant entre 2.12 Å et 2.36 Å. Quant au sous-réseau organique, celui-ci est composé du cycle aromatique 6-hydroxynaphtyle ($HO-C_{10}H_6$) du ligand agencé en double couche et relié à la couche inorganique par les tétraèdres des groupements phosphonates PO_3C . Comme nous pouvons le voir sur la Figure 105, à l'intérieur de chaque couche organique, les cycles aromatiques présentent deux orientations distinctes mises en évidence par une représentation noire et grise de deux cycles aromatiques

adjacents et séparés l'un de l'autre par un angle de 31.6°. Ces deux orientations conduisent à la formation de colonnes, de cycles gris (CG) et de cycles noirs (CN) avec un empilement régulier CN / CG / CN dans la direction du paramètre a (Figure 105). Une conséquence de cette organisation particulière est qu'elle engendre deux types d'liaisons C---H-C entre deux cycles aromatiques voisins avec des distances C---H comprises entre 3.08 Å et 3.29 Å visibles sur la Figure 106.

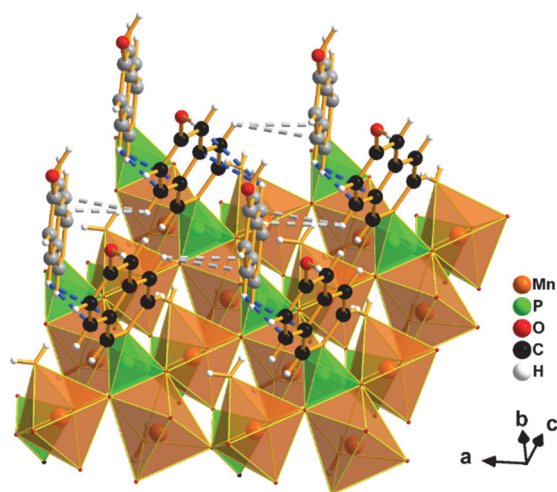


Figure 106 : Représentation en bleu et gris des deux types d'liaisons C-H---C dans le composé $Mn(H_2O)(PO_3C_{10}H_6OH).(H_2O)_{0.5}$. Pour plus de visibilité seule une couche organique est représentée sur cette figure.

De plus, lorsque l'on regarde les jonctions entre les deux couches organiques on peut remarquer la formation de dimère de cycles naphthalènes reliés entre eux, par les fonctions hydroxyles et la molécule d'eau libre. Ainsi, entre deux couches inorganiques successives ces paires s'organisent en zigzag le long du paramètre b pour les composés $Mn(H_2O)(PO_3C_{10}H_6OH).(H_2O)_{0.5}$, $Co(H_2O)(PO_3C_{10}H_6OH).(H_2O)_{0.5}$ ainsi que $Zn(H_2O)(PO_3C_{10}H_6OH).(H_2O)_{0.5}$. Enfin, la cohésion totale de la structure est assurée par une nappe de liaisons Hydrogènes O-H---O assurée par la présence des groupements alcool, et des molécules d'eau libres entre les deux feuillets organiques Ces liaisons possèdent des distances comprises entre 1,6 Å et 3,4 Å. Ce réseau de liaisons hydrogène est composé de deux types différents de liaisons O-H---O impliquant soit deux fonctions phénol de deux couches organiques, soit une molécule d'eau libre et une fonction phénol, qui contribuent toutes deux à la cohésion de la structure comme on peut le voir sur la Figure 107. Concernant l'existence possible d'interactions électrostatiques de type π --- π entre cycles aromatiques, l'étude structurale a permis de mettre en évidence que les distances importantes entre cycles aromatiques ainsi que l'angle de 31.6° entre eux n'étaient pas favorables à leur formation contrairement à d'autres métallophosphonates déjà décrits dans la littérature.

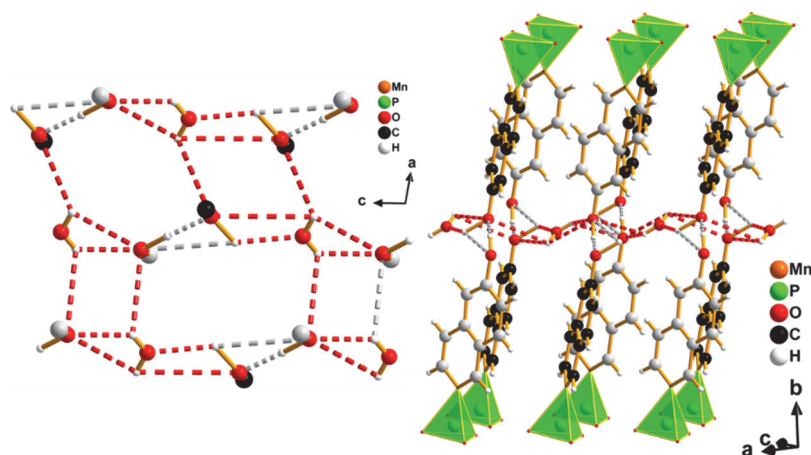


Figure 107 : Représentation présentant les liaisons O-H...O assurant la cohésion entre les couches organiques.

Nous venons de décrire la structure des trois composés iso structuraux de cette série de composés et nous allons maintenant présenter les résultats obtenus lors de l'étude structurale effectuée sur le composé au cuivre de formule $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH})\cdot(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$. Pour ce composé au cuivre, la maille déterminée présente des différences avec celles mises en évidence pour les trois composés précédents de ce chapitre, mais la structure de ce composé possède des similitudes avec les trois composés précédents comme l'existence de l'empilement périodique des deux sous-réseaux organique et inorganique, présent ici le long de l'axe c comme nous pouvons le voir sur la Figure 108. Lors de la résolution structurale de ce composé, l'analyse par diffraction des rayons X sur monocristal a révélé des phénomènes de désordre au niveau de la partie organique. Ce désordre a une répercussion directe sur la résolution structurale se traduisant par la division de quatre atomes de carbone sur deux positions avec un taux d'occupation de 50% (Figure 109 a). Une interprétation de ce phénomène de dédoublement est l'existence de deux orientations possibles pour les cycles naphthalènes comme le montre la Figure 109. Un angle proche de 32° entre ces deux orientations équiprobables a été mis en évidence. Cet angle est en adéquation avec l'angle de 31.6° déterminé dans l'organisation des cycles naphthalènes du composé $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH})\cdot(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ le long de la direction d'empilement (Figure 105). De plus, on observe également sur les plans de diffraction $(h\ 0\ l)^*$ et $(h\ \frac{1}{2}\ l)^*$ de la Figure 108 la présence de lignes de diffusions diffuses le long de c^* à la position $\frac{1}{2}a^* + \frac{1}{2}b^*$. Ce phénomène de diffraction caractéristique nous donne une information en accord avec l'existence d'un ordre structurel conduisant à un doublement de la périodicité le long des directions a et b, mais avec une perte de corrélation le long de la direction d'empilement. En considérant ces observations, l'existence des orientations équiprobables des cycles naphthalènes du composé au cuivre ainsi que l'ordre parfait établi pour le composé au manganèse, le désordre au sein du composé (3) peut être interprété sur la base de plans organiques parfaitement ordonnés constitués des cycles $\text{PO}_3\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH}$ construits avec un ordre

parfait des deux orientations de l'acide 6-hydroxy-2-naphtylphosphonique (comme indiqué pour la structure du composé à base de Mn avec CG et CN), mais avec une perte possible d'ordre de plan à plan dans la direction d'empilement

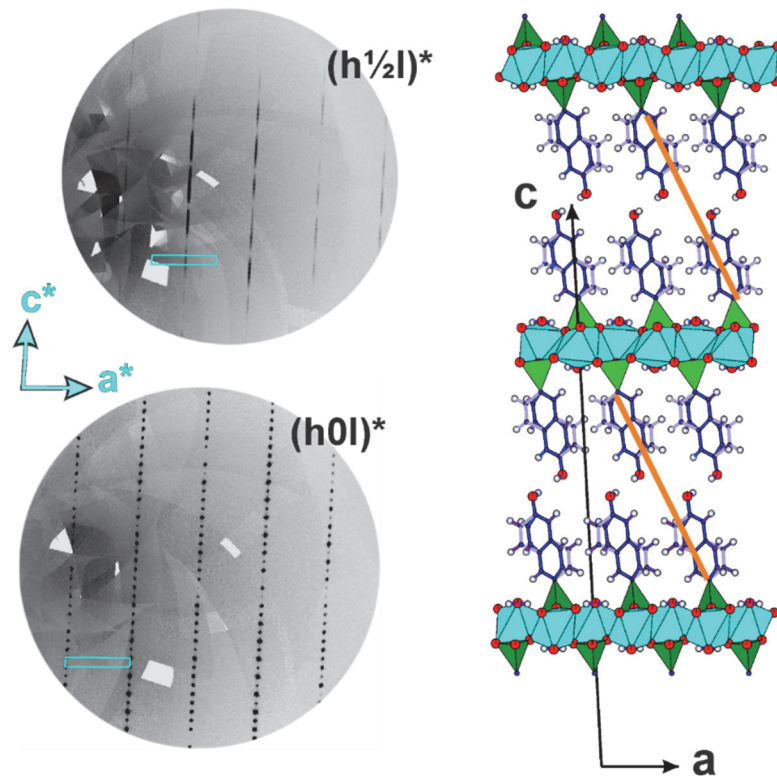


Figure 108 : Représentation du plan $(h \frac{1}{2} l)^*$ et du plan $(h 0 l)^*$ montrant la diffusion diffuse le long de la direction c^* . Vue de la structure lamellaire du composé $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH}).(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ (3) : la ligne orange représente l'organisation parallèle des paires de cycles naphthalène.

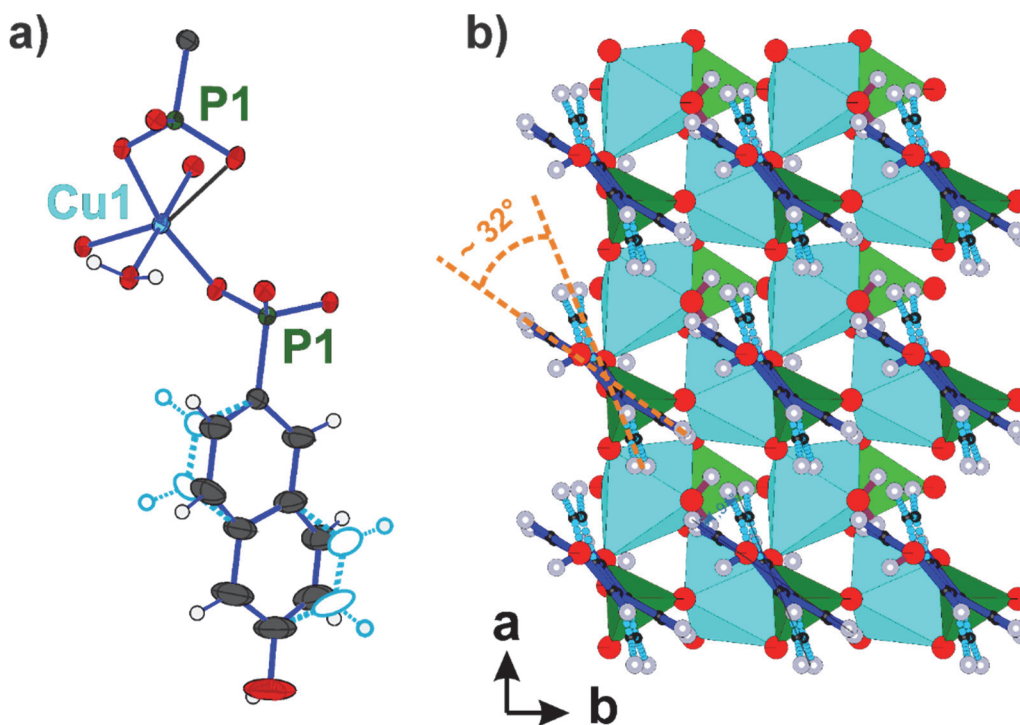


Figure 109 : Représentation des deux organisations possibles du cycle naphthalène dans $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ (3), (les lignes en pointillé orange sont séparées d'un angle de 32° et symbolise les deux orientations possibles du cycle organique).

La comparaison des projections [101] pour le composé $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ (1) et [010] pour le composé $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ (3) nous permet d'affirmer que les deux composés possèdent une organisation structurale identique faite d'une alternance régulière d'une couche inorganique de type pseudo-pérovskite avec une double couche organique. La principale différence intéressante dans cette organisation structurale se situe dans la mise en ordre des paires de cycles naphthalène ($\text{PO}_3\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH}$) qui, pour les trois composés $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ (1), $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ (2) et $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ s'agence en zigzag le long de la direction d'empilement (Figure 105) et qui pour le composé $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ (3) s'organise en paires parallèles d'une double couche à l'autre (Figure 108).

Suite à cette analyse structurale sur monocristaux et avant d'aller plus en avant dans les caractérisations des propriétés physiques de nos matériaux, nous avons effectué un pattern matching des différents composés selon la méthode de Le Bail en comparant, à l'aide du logiciel Jana2006, les diffractogrammes des poudres des composés synthétisés par voie ballon avec le fichier CIFs de chaque composé. Cette analyse nous a permis de vérifier que l'entièreté du batch de synthèse est homogène et identique au cristal étudié par diffraction des rayons X sur monocristal. Les résultats de ces patterns matching sont visibles sur la Figure 110 et confirment bien que les batchs utilisés pour les futures mesures sont homogènes en composition et correspondent bien aux matériaux dont les structures ont été déterminées précédemment.

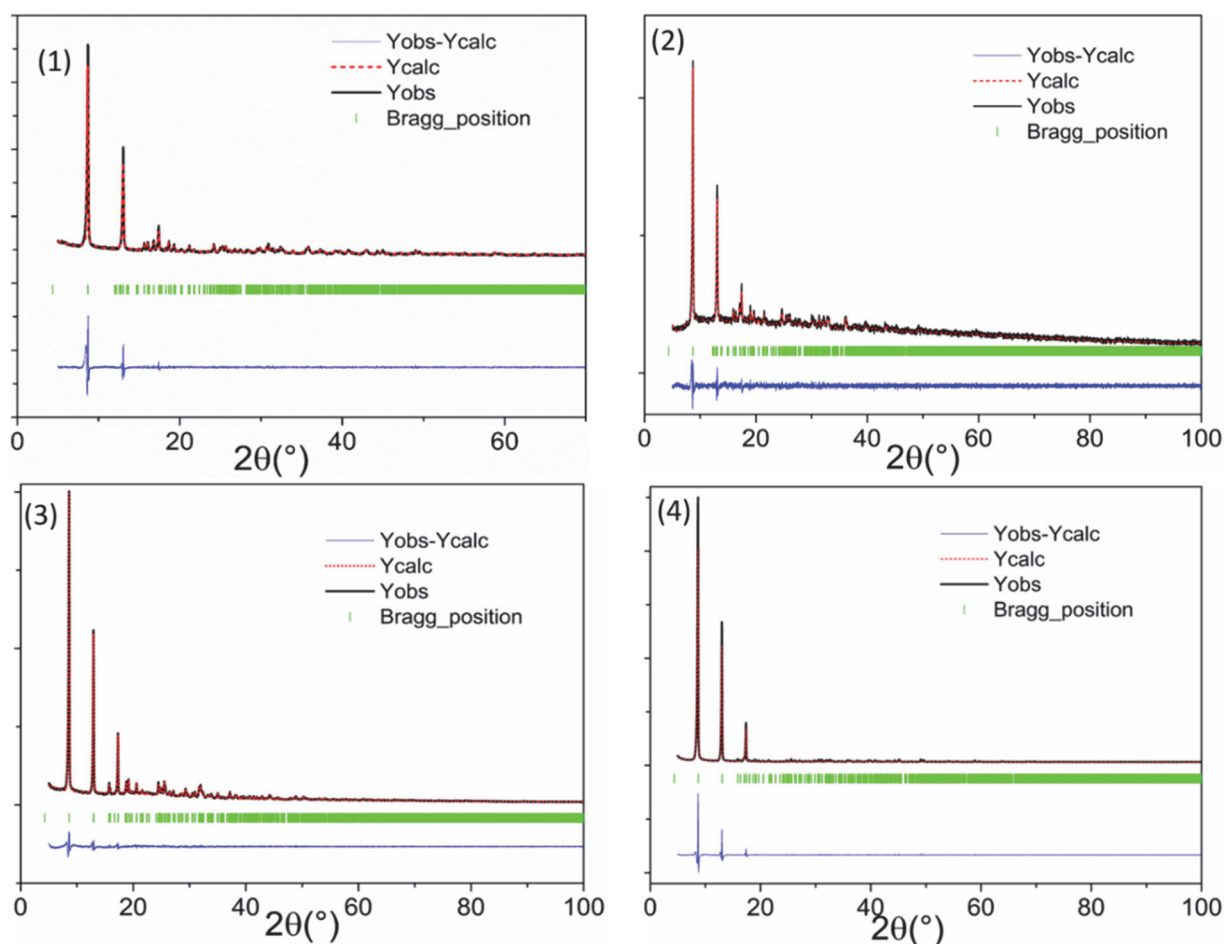


Figure 110 : Affinement par la méthode de Le Bail réalisé à partir de données de diffraction des rayons X sur poudre enregistrées sur des échantillons synthétisés en ballon et des données obtenues sur monocristal : (1) $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH})\cdot(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ (2) $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH})\cdot(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ (3) affinement de Le Bail du $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH})\cdot(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ (4) $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH})\cdot(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$

Etude structurale en fonction de la température du composé $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH})\cdot(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$

Connaissant la structure de nos matériaux, nous nous sommes intéressés, pour le composé au manganèse choisi comme matériau représentatif de l'ensemble de la série, à suivre l'évolution de sa structure en fonction de la température dans le but de suivre l'influence de la déshydratation du composé sur sa structure. Pour ce faire, nous avons employé la technique de la diffraction des rayons X sur poudre et utilisé un diffractomètre D8 Advance équipé d'une platine chauffante avec lequel les diagrammes de diffraction ont été enregistrés pour des températures croissantes. Pour cette étude, nous nous sommes basés sur les courbes d'analyses thermogravimétriques présentées pour ce composé en début de chapitre (page 157-159 analyse thermique)). Nous avons donc sélectionné les

températures de 30°C, 65°C, 100°C, 120°C, 150°C, 180°C, 220°C qui correspondent à des températures de début et fin de perte de masse ou à des paliers observés sur la courbe d'ATG et avons également enregistré deux diffractogrammes supplémentaires l'un à 30°C consécutif aux étapes de chauffage et l'autre après un temps de repos de quatre heures à 30°C. L'ensemble des diffractogrammes sont visibles sur la Figure 111. Les informations qualitatives obtenues lors de cette étude nous révèlent également un changement de la structure du composé dès 65°C. En effet, de 65°C jusqu'à 150°C les diagrammes de diffractions sont tous identiques, mais clairement différents de celui enregistré à 30°C. Cette information est clairement visible sur l'ensemble des pics de réflexions compris entre 12.5° et 20° en 2θ où l'on peut observer l'apparition et disparition de certains pics. Cette plage de températures est assimilable à celle associée à la perte de la molécule d'eau libre de la structure mise en évidence par ATG. Au-delà de la température de 150°C et jusqu'à 220°C, il est possible d'observer clairement un second changement de profil et position des pics de diffractions sur les diffractogrammes et ceci sur la quasi-totalité des pics de diffractions. Ce nouveau changement structural est attribué au départ de la molécule d'eau de structure du composé comme nous avons pu le déterminer sur l'ATG. Les deux enregistrements effectués à 30°C après les étapes de chauffe ne montrent pas de changement de profil de raie hormis sur l'intensité de certaines réflexions. Cette information nous permet d'affirmer que ce composé n'est pas en capacité de réabsorber l'eau perdue après ces étapes de déshydratation. Enfin malgré ces informations indiquant la perte des molécules d'eau et un changement de structure de notre matériau, on peut également souligner que les deux premiers pics visibles sur les diffractogrammes, et indexables comme étant des réflexions (010), ne subissent que peu de variation et nous permettent d'affirmer que le composé ne subit pas de changement structural sur le paramètre d'empilement gardant ainsi son caractère lamellaire.

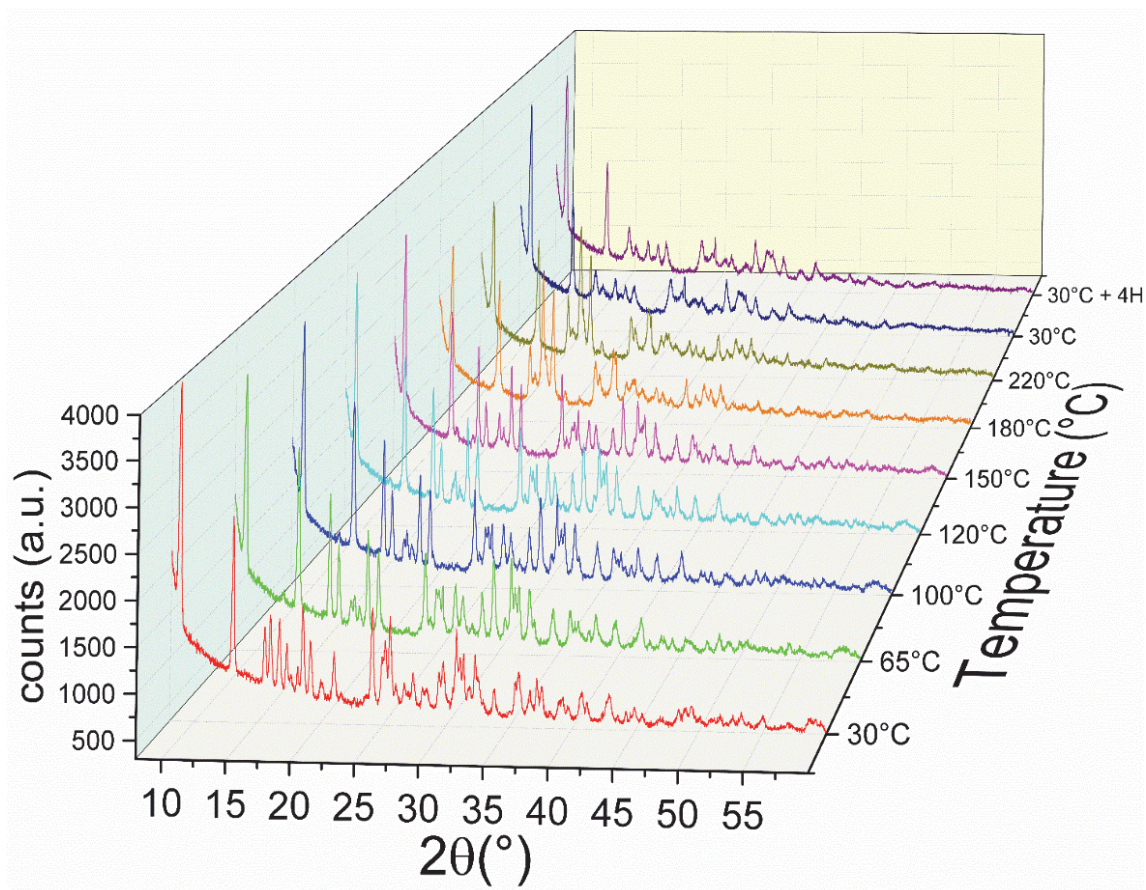


Figure 111 : Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre de $Mn(H_2O)(PO_3C_{10}H_6OH).(H_2O)_{0.5} (3)$ enregistrés à 30°C, 65°C, 100°C, 120°C, 150°C, 180°C et 220°C.

Une fois cette analyse qualitative effectuée, nous avons réalisé à l'aide du logiciel FULLPROF¹³⁰ et de l'algorithme DICVOL¹³¹ une détermination des paramètres de mailles de ce composé pour ces différentes températures. Les résultats obtenus concernant la variation des paramètres de mailles sont reportés sur la Figure 112. Pour valider notre stratégie de travail, nous avons, dans un premier temps, réalisé cette détermination sur le premier enregistrement fait à 30°C. Le logiciel DICVOL nous a permis de déterminer une maille de paramètre $a=5.756 \text{ \AA}$, $b=40.979 \text{ \AA}$, $c=4.913 \text{ \AA}$, $\beta = 90.96^\circ$, $V_{cell}=1158 \text{ \AA}^3$ qui se trouve être la moitié de la maille déterminée par diffraction des rayons X sur monocristal (aux incertitudes près). Ces deux mailles peuvent être reliées l'une à l'autre par la matrice de transfert donnée Figure 113. Cette analyse a montré que jusqu'à 150°C les paramètres a et c ne varient que très peu et il est également possible d'observer une diminution du paramètre b de presque 2 Å ainsi qu'une très légère distorsion de l'angle β . A 220° la modification du diffractogramme est trop importante pour que nous puissions déterminer l'ensemble des paramètres de mailles à l'aide du logiciel DICVOL mais

¹³⁰ Rodriguez-Carvajal, J. Physica B.(1993), 192, 55

¹³¹ A. Boulton, D. Louer. J. Appl. Cryst. (2004) 37, 724-731

nous avons pu déterminer la valeur du paramètre b qui atteint la valeur de 38.4 Å. L'ensemble de ces analyses corrobore l'interprétation que nous avons effectuée de l'analyse ATG. En effet, de 65°C à 150°C, le départ de la demi-molécule d'eau présente à l'interface de deux couches organiques peut être associé à la diminution de la distance interlamellaire (40,97 Å à 39,35 Å) et donc à la contraction du volume de la maille. Cette diminution se produit sans aucune modification structurelle du sous-réseau inorganique [Mn(H₂O)PO₃C] comme le montre la constance des paramètres a et c dans le plan. Après 220°C, le départ de la molécule d'eau présente autour de l'octaèdre MnO₅.H₂O engendre un changement structurel de la partie inorganique ce qui explique la modification du profil de raies tout en conservant le caractère lamellaire du matériau.

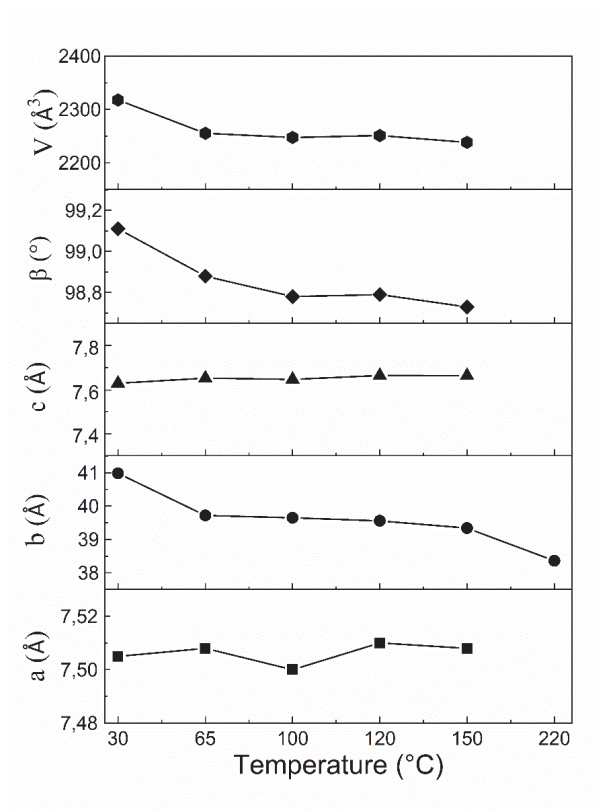


Figure 112 : Variation des paramètres de maille de Mn(H₂O)(PO₃C₁₀H₆OH).(H₂O)_{0,5} (1) déterminé à l'aide du logiciel DICVOL de 30°C à 220°C.

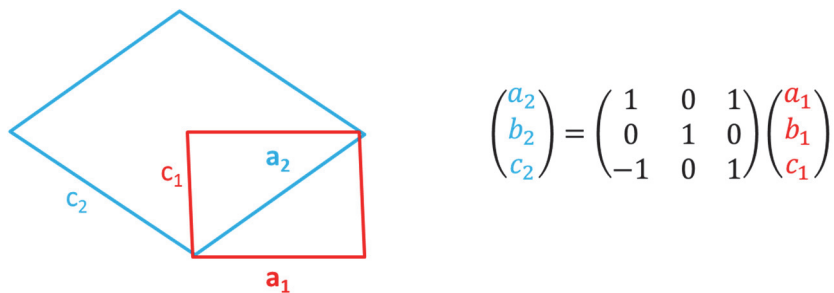


Figure 113 : Matrice de passage (droite) et schéma de la maille simple à la maille double utilisé pour la détermination sur poudre des paramètres de maille lors de l'étude en température.

Etude des propriétés magnétiques et de luminescences des composés $M^{2+}(H_2O)(PO_3C_{10}H_6OH).(H_2O)_{0.5}$

A la suite de cette détermination cristallographique, l'étude des propriétés physiques de ces matériaux sera l'objet de cette deuxième partie de chapitre. Dans cette section nous nous intéresserons dans un premier temps aux propriétés magnétiques de ces matériaux et nous regarderons par la suite les propriétés de luminescence de ceux-ci.

Propriétés magnétiques

Étude magnétique du composé $Mn(H_2O)(PO_3C_{10}H_6OH).(H_2O)_{0.5}$ (1)

Les propriétés magnétiques du composé $Mn(H_2O)(PO_3C_{10}H_6OH).(H_2O)_{0.5}$ (1) sont présentées sur la Figure 114. La courbe de l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température ($1/\chi=f(T)$) du composé nous permet dans les régions des hautes températures (associées à la partie linéaire de la courbe $1/\chi$ au-dessus de 200K) de déterminer une constante de Curie de 3,81 emu.K/mol inférieure à la valeur attendue de 4.375 emu.K/mol pour l'ion manganèse avec un spin $S=5/2$ en considérant un facteur de Landé $g = 2$. L'analyse de cette courbe a également permis de déterminer une température de Curie-Weiss négative de -24K qui indique l'existence d'interactions antiferromagnétiques dominantes pour ce composé.

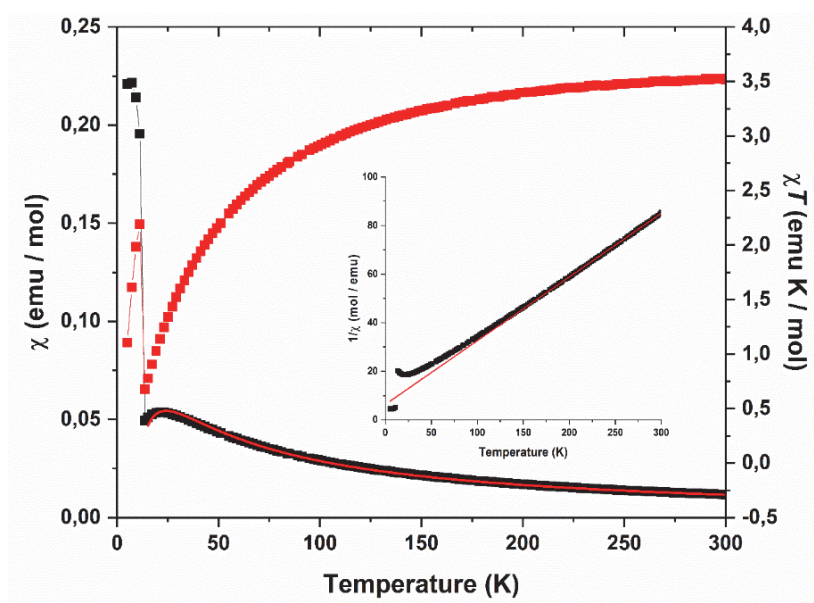


Figure 114 : Courbe de la susceptibilité magnétique χ (carrés noirs) et du produit de la susceptibilité magnétique par la température χT (carrés rouges) en fonction de la température sous un champ de 100 Oe (mode zfc) pour le composé (1) . La ligne rouge épaisse correspond au meilleur ajustement. $1/\chi = f(T)$, en rouge la loi de Curie-Weiss adaptée pour $T > 200$ K.

A basse température, la courbe de la susceptibilité en fonction de la température ($\chi = f(T)$) présente une large bosse centrée sur 20K, correspondant à des interactions antiferromagnétiques à courte distance déjà décrit dans la littérature¹³². Pour une température supérieure à 15K la courbe de $\chi = f(T)$ a été modélisée par une couche plan carré de spins d'Heisenberg $S=5/2$. En dessous de la température de 15K, les corrections 3D invalident le modèle précédent¹³³. Cette modélisation conduit à une valeur de $J=-1.9 \text{ cm}^{-1}$ en considérant un Hamiltonien de la forme $\mathcal{H} = -J \sum_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$, cette valeur d'interaction d'échange a déjà été reportée pour un système similaire¹³⁴. Lorsque la température diminue davantage, la courbe $\chi = f(T)$ montre une forte augmentation à 12 K, et les courbes zfc et fc commencent à diverger comme nous pouvons l'observer sur la Figure 115. Ce comportement indique l'apparition d'une transition magnétique, correspondant à un ordre 3D. Afin d'étudier plus en profondeur ce comportement, nous avons effectué des mesures de susceptibilité au courant alternatif à 1 Hz et 11 Hz (Figure 115(c)). La large bosse centrée à 20 K est observée sur la courbe de $\chi'(T)$ mais n'est pas présente sur celle de $\chi''(T)$, comme attendu pour un comportement antiferromagnétique 2D. À 12.2 K, les courbes de $\chi'(T)$ et $\chi''(T)$ présentent toutes deux un pic fin dont la position ne dépend pas de la fréquence du champ oscillant. Il est intéressant de noter que cette caractéristique disparaît lors de l'application d'un champ continu supérieur à 3 T (Figure 115 (c)). Ce comportement global peut être attribué à un ordre antiferromagnétique canté inférieur à 12.2 K, comme il a été décrit précédemment pour d'autres phosphonates lamellaires à couche pseudo-pérovskite à base de manganèse^{135,136,137,138,139}.

¹³² T. Basu, C. Bloyet, F. Beaubras, V. Caignaert, O. Perez, J.M. Rueff, A. Pautrat, B. Raveau, J.F. Lohier, P.A. Jaffrès, H. Couthon, G. Rogez, G. Taupier, H. Dorkenoo, *Adv. Funct. Mater.*, 2019, **29**, 19018783

¹³³ M ;E ;Lines, *J.Phys. Chem. Solids*, 1970,31, 1,101-116

¹³⁴ Culp, J. T.; Fanucci, G. E.; Watson, B. C.; Nicole Morgan, A.; Backov, R.; Ohnuki, H.; Meisel, M. W.; Talham, *J. Solid State Chem.* **2001**, *159* (2), 362–370

¹³⁵ Basu, T.; Bloyet, C.; Beaubras, F.; Caignaert, V.; Perez, O.; Rueff, J.-M.; Pautrat, A.; Raveau, B.; Lohier, J.-F.; Jaffrès, P.-A.; Couthon, H.; Rogez, G.; Taupier, G.; Dorkenoo, H. *Adv. Funct. Mater.* **2019**, *29* (33), 1901878.

¹³⁶ Culp, J. T.; Fanucci, G. E.; Watson, B. C.; Nicole Morgan, A.; Backov, R.; Ohnuki, H.; Meisel, M. W.; Talham, D. R. *J. Solid State Chem.* **2001**, *159* (2), 362–370

¹³⁷ S. G. Carling, G. E. Fanucci, D. R. Talham, D. Visser, P. Day. *Solid State Sci.*, **8**, 3, 2006, 321-325.

¹³⁸ G. E. Fanucci, J. Krzystek, M. W. Meisel, L.-C. Brunel, D. R. Talham. *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, *22*, 5469-5479.

¹³⁹ S. G. Carling, P. Day, D. Visser, R. K. Kremer. *J. Solid State Chem.*, 1993, **106**, 111-119.

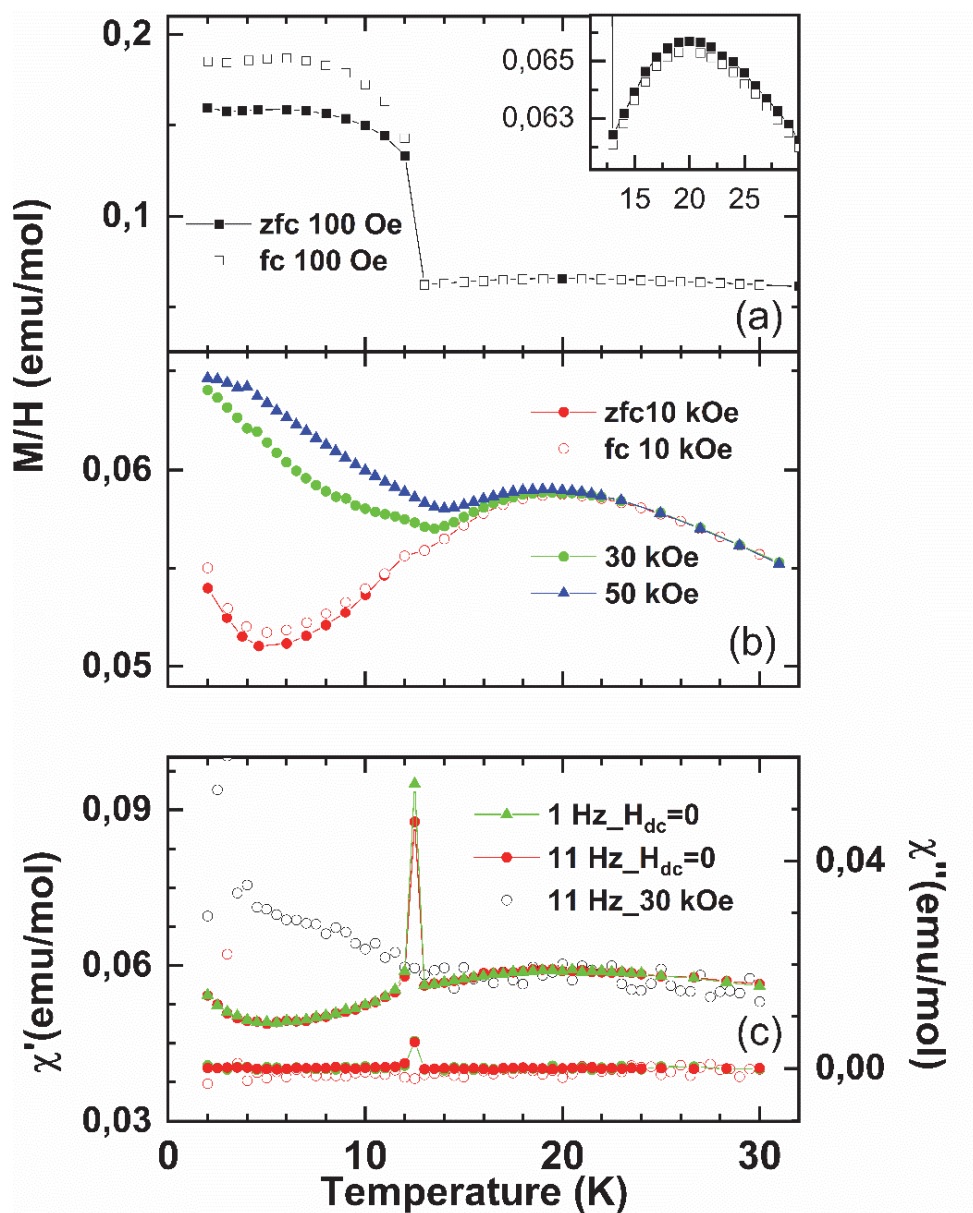


Figure 115 : Courbes zfc et fc pour le composé (1) sous un champ appliqué de (a) 100 Oe, (b) 10 kOe et 30 kOe . (c) Courbes de susceptibilité ac (champ oscillant de 1 Oe) à diverses fréquences et sous un champ dc continu appliqué.

Enfin, la courbe $M(H)$ vs H , visible sur la Figure 116 ne montre pas l'ouverture du cycle d'hystérésis, comme attendu pour un aimant au comportement antiferromagnétique canté avec un très petit angle d'inclinaison^{138,140}. La transition spin-flop est mise en évidence pour $T < T_N$ par la forme sigmoïdale à environ 2,5 T. Ce spin-flop disparaît lorsque la température augmente au-dessus de T_N .

¹⁴⁰ S. G. Carling, P. Day, D. Vissen, *Inorg. Chem.*, 1995, **34**, 15, 3917-3927.

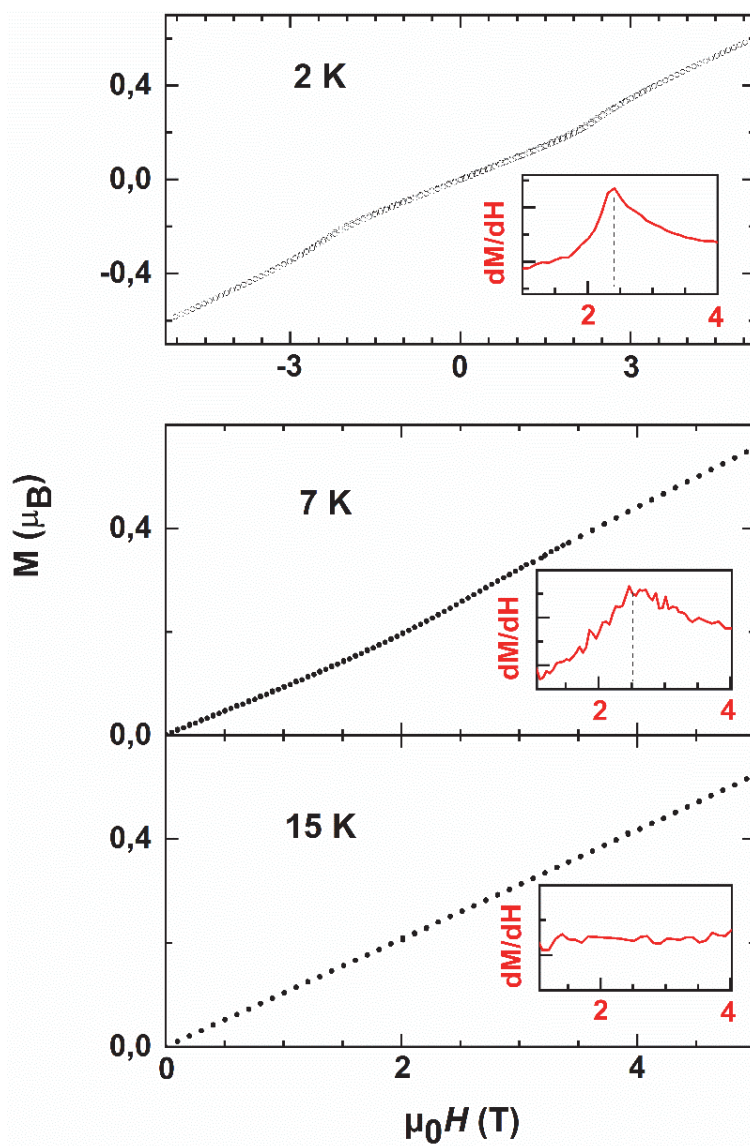


Figure 116 : Courbes de $M(h)$ vs H à différentes températures pour le composé (1). En insert sont présentées les courbes de dérivées correspondantes.

Étude magnétique du composé $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH})\cdot(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ (2).

Concernant le composé analogue au cobalt de formule $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH})\cdot(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ (2), l'étude de ses propriétés magnétiques montre pour celui-ci présente un comportement antiferromagnétique comme le montre le pic large présent sur la courbe $\chi = f(T)$ (Figure 117) caractéristique d'interactions 2D antiferromagnétiques. Ce comportement a déjà été décrit dans la littérature notamment pour un composé constitué de cycle aromatique de de formules $\text{Co}(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_5)\cdot\text{H}_2\text{O}$ ^{141, 142} ou

¹⁴¹ J. T. Culp, G. E. Fanucci, B. C. Watson, A. N. Morgan, R. Backov, H. Ohnuki, M. W. Meisel, D. R. Talham, *J. Solid State Chem.*, **159**, 2, 2001, 362-70

¹⁴² S. G. Carling, P. Day, D. Vissen, *Inorg. Chem.*, 1995, **34**, 15, 3917-3927.

$\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H})^{143}$. La partie linéaire de la courbe $1/\chi = f(T)$, dans la région des hautes températures au-dessus de 150K, conduit à la détermination d'une constante de Curie de 3,87 emu.K.mol^{-1} . Cette valeur est en accord avec celle attendue pour des ions Co^{2+} hauts spins en coordinance octaédrique¹⁴⁴ ainsi qu'une température de Weiss négative de -60K. Le comportement magnétique 2D de ce composé a été ajusté pour les hautes températures ($T > 40\text{K}$) en utilisant un modèle de couche plan carrée de spin de type Ising $S=1/2$ ¹⁴⁵ qui a permis de déterminer une constante de couplage $J=-6.9 \text{ cm}^{-1}$.

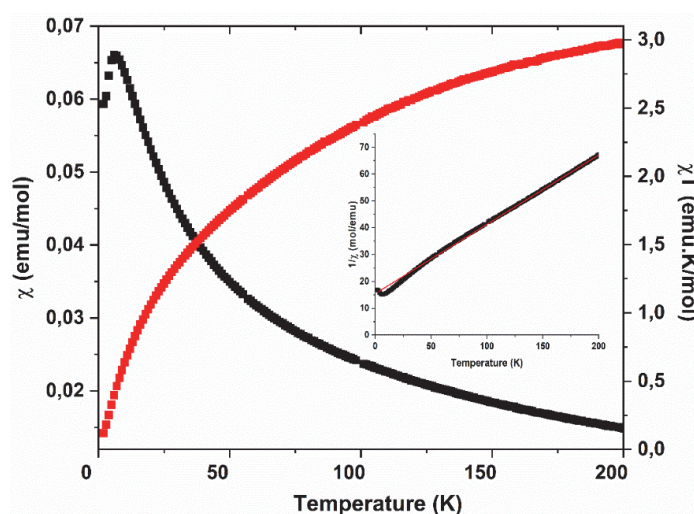


Figure 117 : Courbes de χ (carrés noirs) et χT (carrés rouges) en fonction de la température sous un champ de 100 Oe en courant continu (mode zfc) pour le composé $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH}).(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ (2). En insert : courbe de $1/\chi = f(T)$, avec en rouge la modélisation de loi de Curie-Weiss adaptée pour $T > 150 \text{ K}$.

Etude magnétique du composé $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH}).(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ (3)

Finalement, concernant le composé au cuivre de formule $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH}).(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ (3), celui-ci présente un comportement magnétique différent des deux précédents matériaux. La modélisation de la courbe $1/\chi = f(T)$ dans la zone des températures supérieures à 200K nous ont permis de déterminer une constante de Curie de 0.386 emu.K.mol^{-1} , cette valeur est en accord avec celle de 0.375 emu.K.mol^{-1} attendue pour cette ion $S=1/2$ en considérant $g=2$. Cette modélisation nous a également permis de déterminer une température positive de Weiss de 31K, qui souligne pour ce matériau la présence d'interactions ferromagnétiques dominantes comme nous pouvons le voir sur la Figure 118.

¹⁴³ J.M. Rueff, V. Caignaert, S. Chausson, A. Leclaire, C. Simon, O. Perez, L. Le Pluart P.-A. Jaffrès; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 4117–4125

¹⁴⁴ R. L. Carlin, *Magnetochemistry*. Berlin: Springer-Verlag, 1986

¹⁴⁵ R. Navarro, *Magnetic Properties of Layered Transition Metal Compounds*, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1990

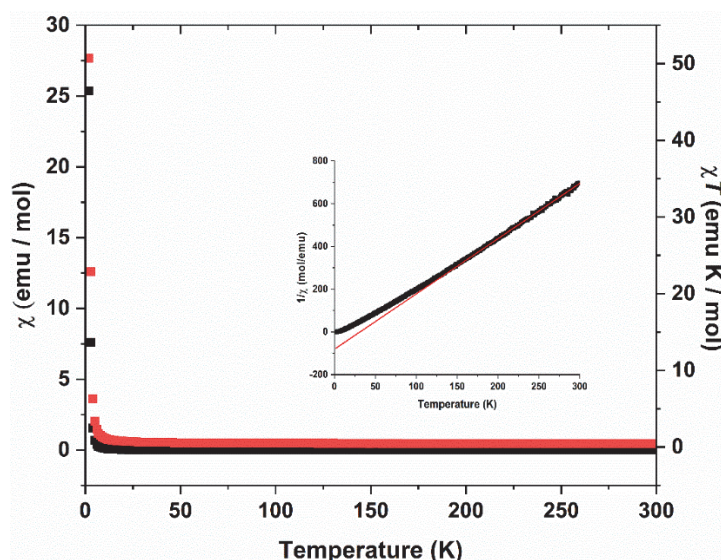


Figure 118 : χ (carrés noirs) et χT (carrés rouges) en fonction de la température sous un champ de 100 Oe en courant continu (mode zfc) pour le composé (2). Encadré : $1/\chi = f(T)$, en rouge la loi de Curie-Weiss adaptée pour $T > 200$ K.

La rapide augmentation de χ et χT à basse température lors de la diminution de la température nous suggère l'apparition d'un ordre ferromagnétique 3D à une température d'environ 2K. La compréhension complète de l'origine de ces interactions ferromagnétiques reste en suspens et n'a pas pu être réalisée dans ce travail de thèse. Cependant, il faut souligner que la présence de telles interactions ferromagnétiques dans les métallophosphonates en couche avec une structure pseudo-pérovskite sont rares, et au mieux de notre connaissance et malgré nos recherches bibliographiques observées pour la première fois au sein d'un composé à base de cuivre.

L'étude réalisée sur ces composés nous a permis de déterminer trois comportements magnétiques différents : un comportement antiferromagnétique pour le composé au cobalt, une mise en ordre antiferromagnétique canté pour le composé au manganèse et comportement ferromagnétique pour le composé au cuivre dont l'étude devra être investiguée plus finement pour comprendre l'existence de ce phénomène de façon plus précise.

Propriétés de luminescences

Après cette étude des propriétés magnétiques, nous nous sommes également tournés vers l'analyse des propriétés de luminescence du ligand et des quatre composés. En effet il est connu et décrit dans la littérature que le naphthalène possède des propriétés d'émission/absorption induites par la présence de délocalisations $\pi-\sigma-\pi$. Lors de cette étude nous nous sommes donc intéressés à savoir s'il existait une influence de la structuration du matériau sur les propriétés de luminescence initiales du ligand et

pour ce faire nous avons procédé à la comparaison des spectres de luminescence du ligand avec ceux des matériaux hybrides. Cette influence du confinement d'une molécule luminescente au sein d'une structure hybride a déjà été observée pour un phosphonate lamellaire à base de zinc et d'un dérivé du naphthalène de formule $Zn(PO_3-CH_2-C_{10}H_7)$ présentant des propriétés d'émission induite par l'agrégation.¹⁴⁶

Pour cette étude nous avons tout d'abord enregistré les spectres d'absorption UV/Vis du ligand ainsi que des quatre composés que nous pouvons retrouver sur la Figure 119. Les spectres d'absorbance ont été soustraits de la ligne de base et ajustés en fonction du nombre de bandes observées au moyen des fonctions de Voigt. À courte longueur d'onde, plusieurs bandes de forte absorption ont été observées pour le ligand ainsi que les quatre composés. Ces bandes d'absorption sont présentes pour le ligand à 237 nm, 299 nm et 336 nm et pour les composés hybrides à : 215 nm et 302 nm pour le composé à base de Mn^{2+} ; 240 nm et 300 nm pour le composé à base de Co^{2+} ; 216 nm et 272 nm pour le composé à base de Cu^{2+} et 225 nm et 295 nm pour le composé à base de Zn^{2+} . La similarité des bandes d'absorption les plus intenses situées à faible longueur d'onde pour le ligand et les composés hybrides témoigne du fait que le principal mécanisme d'absorption optique est régi par le même groupement de bases organique commun^{147,148,149,150} à ces matériaux. Ces premières bandes sont associées aux transitions singulet $S_0 \rightarrow S_1$ (290-320 nm), $S_0 \rightarrow S_2$ (240-290 nm), ou $S_0 \rightarrow S_3$ (200-230 nm) du fragment naphthalène présents dans le ligand et les composés et qui ont été déjà observés en solution ou sous forme solide et rapportés dans la littérature¹⁵⁰. À plus grande longueur d'onde, des bandes d'absorption supplémentaires apparaissent et sont situées à des positions différentes selon la nature des composés. Le ligand présente une bande supplémentaire située à 482 nm. Le composé au manganèse présente une bande d'absorption supplémentaire à 423 nm, celui au cobalt deux bandes d'absorption à 434 nm et 539 nm attribuée à la transition $Co^{2+} \ ^4T_{1g}(F) \rightarrow \ ^4A_{2g}(F)$ or $\ ^4T_{1g}(F) \rightarrow \ ^4T_{1g}(P)$. Concernant le composé à base de cuivre deux bandes d'absorption supplémentaires sont présentes à 425 nm et 849 nm dont la dernière est attribuée à la transition $\ ^2E_g \rightarrow \ ^2T_{2g}$ ¹⁵¹. Enfin le composé à base de zinc présente une bande d'absorption supplémentaire à 432 nm. L'origine des bandes situées à 482, 423, 434, 425 nm respectivement pour le ligand et les composés à base de Mn^{2+} (1), Co^{2+} (2), Cu^{2+} (3) et Zn^{2+} (4) n'est pas encore complètement expliquée. Cependant, la similarité de ces bandes dans le ligand et les composés peut témoigner d'une origine commune. Pour les composés Mn^{2+} et Co^{2+} , elle

¹⁴⁶ C. Bloyet, M. Roger, J.M. Rueff, B. Raveau, J.F. Lohier, G. Rogez, P.A. Jaffrès, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2016, 4643-48.

¹⁴⁷ P. W. Thulstrup, L. Broge, E. Larsena, J. Springborga, *Dalton Trans.*, 2003, 3199 – 3204.

¹⁴⁸ S. Chandra and L. K. Gupta, *Spectrochim. Acta-A*, 2004, **60**, 1751–1761.

¹⁴⁹ J. Braz., *Chem. Soc.*, 2015, 26, 2607-2614.

¹⁵⁰ J. Krausko, J. K. Malongwe, G. Bičanova, P. Klan, D. Nachtigallova, D. Heger, *J. Phys. Chem. A*, 2015, **119**, 8565–8578.

¹⁵¹ B-S. Bae, M. C. Weinberg, *J. Non-Crystalline Solids*, 1994, **168**, 223-231.

pourrait être partiellement attribuée respectivement aux transitions ${}^6A_1(S) \rightarrow {}^4T_{1g}(G)$, ${}^4T_{2g}(G)$, ${}^4A_{1g}(G)$, ${}^4T_{2g}(D)$ et ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^2T_{1g}(P)$, ${}^4A_{1g}(G) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ ^{149,150}.

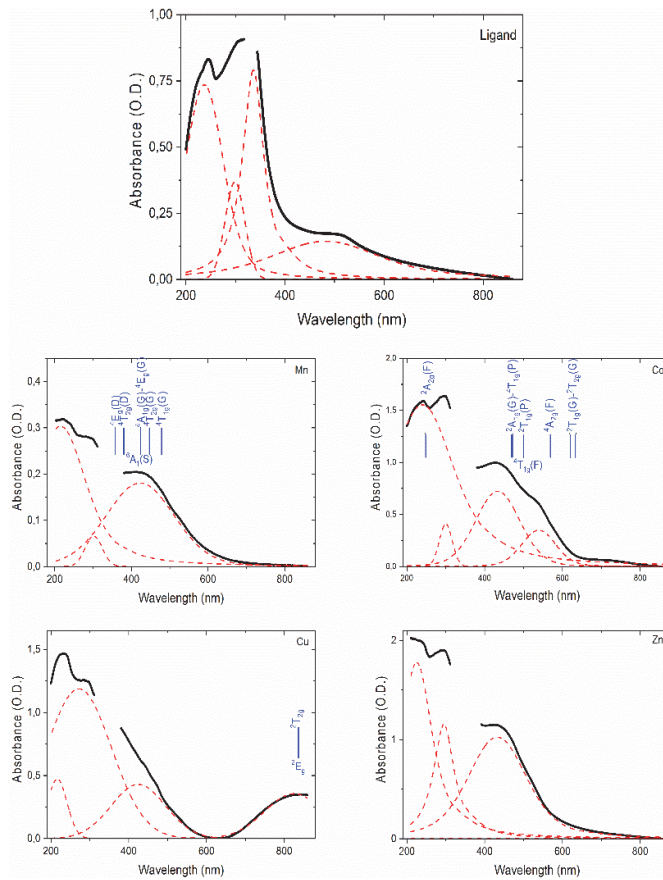


Figure 119 : Spectres d'absorption modélisés par des fonctions de Voigt pour le ligand et les composés à base de Mn^{2+} (1), Co^{2+} (2), Cu^{2+} (3) et Zn^{2+} (4) pour des bandes d'absorption du métal de transition à l'état d'oxydation II et en symétrie octaédrique comme reporté dans la littérature^{152, 153, 154}

Dans un second temps nous avons procédé à l'étude des propriétés de photoluminescence de ces matériaux. Les spectres de photoluminescence, des quatre composés et du ligand, excités à 266 nm sont représentés Figure 120. Les spectres d'émission du ligand et des matériaux hybrides ont été soustraits de la ligne de base instrumentale et ont été modélisés en fonction du nombre de bandes observées au moyen de fonctions de Voigt.

Les spectres de photoluminescence présentés sur la Figure 120 montrent une intensité comparable pour le ligand et le composé au zinc (4) tandis que le composé au manganèse (1) ainsi que le composé au cobalt (2) présentent une intensité de photoluminescence respectivement dix et cent fois plus faible que le ligand. Le composé au cuivre (3) ne présente quant à lui aucune bande d'émission. On

¹⁵² D. T. Palumbo, J. J. Brown, Jr., *J. Electrochem. Soc.*, 1970, **117**, 1184-1188.

¹⁵³ H. Souissi, S. Kammoun, *Materials Sciences and Application*, 2011, **2**, 1121-1126.

¹⁵⁴ B-S. Bae, M. C. Weinberg, *J. Non-Crystalline Solids*, 1994, **168**, 223-231.

note sur le spectre du ligand deux pics d'émission intense situés à 362 (P1) et 408 nm (P2) et un pic plus faible situé à 486 nm (P3). Les quatre composés hybrides présentent quant à eux des comportements d'émission différents qui sont présentés ci-après Figure 120. Le composé au manganèse présente quatre bandes d'émissions faibles situées à 362 nm, 424 nm, 517 nm et 649 nm. Le composé cobalt montre une bande d'émission faible située à 360 nm, et un large pic à 542 nm. Enfin, le composé au zinc montre trois bandes d'émission situées à 363 nm, 420 nm et 537 nm. À l'exception du métallophosphonate à base de Cu^{2+} , les trois autres composés présentent un premier pic de photoluminescence à une longueur d'onde similaire au pic P1 observé pour le ligand. La bande à 649 nm pour le composé (1) peut être attribuée à la transition interdite de spin ${}^4\text{T}_{1g}(\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_{1g}(\text{S})$ de l'ion Mn^{2+} dans le site de symétrie octaédrique^{155,156}. La présence de Cu^{2+} éteint complètement l'émission comme cela a été précédemment mis en évidence pour des métallophosphonate à base de cuivre synthétisés à partir des acides 3-fluorophenylphosphonique et 9H-fluorene-2-phosphonique^{157,158}. Le composé à base de zinc (4) présente trois bandes qui ne peuvent être attribuées à la présence du cation Zn^{2+} compte tenu de sa configuration électronique complètement remplie $3d^{10}$ pour lequel aucun électron ne peut être porté à un niveau supérieur par un processus d'excitation avec une énergie allant jusqu'au visible. Ce résultat est en accord avec le fait que le cation isolé Zn^{2+} ne présente aucune bande d'absorption. La fraction naphthalène présente dans le ligand et les hybrides (1)-(4) une recombinaison radiative d'un état singulet à un autre état singulet de 310 à 390 nm, et dans certaines conditions de la solution saturée, une émission de type excimère allant de 375 à 420 nm¹⁵⁹. Ainsi, les bandes d'émission dans la gamme de 310 à 420 nm peuvent être attribuées à la recombinaison d'un état singulet vers un état singulet et à une éventuelle émission de type excimère¹⁵⁹, provenant de la fraction naphthalène dans le ligand et les hybrides. Enfin la bande à 542 nm du composé au cobalt (4) pourrait être attribuée à la recombinaison se produisant entre le niveau ${}^2\text{T}_{1g}(\text{H})$ vers le niveau fondamental ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$ pour un site de symétrie octaédrique¹⁶⁰. Toutefois, notons que cette bande est proche des bandes similaires observées pour les composés (1) et (4) respectivement à 517, et 537nm et en considérant le léger décalage vers le rouge reste relativement similaire à la bande P3 (486nm) observée avec le ligand. Ceci peut témoigner d'une origine commune de ces bandes, qui serait attribuée à la partie naphthalène commune au ligand et aux hybrides. Ce type d'émission décalée vers le rouge a déjà été observée et reporté dans la littérature¹⁵⁹, cependant la structure des composés (1), (2), (4) ne nous permet pas de conclure directement à la même origine de cette émission décalée vers

¹⁵⁵ M. Kawano, H. Takebe, M. Kuwabara, *Opt. Mater.* **2009**, *32*, 277

¹⁵⁶ J. Braz. Chem. Soc., Vol. 26, No. 12, 2607-2614, 2015

¹⁵⁷ Z. C. Liu, Z. Y. Yang, T. R. Li, B. D. Wang, Y. Li, D. D. Qin, M. F. Wang, M. H. Yan, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 9370–9373.

¹⁵⁸ N. Hugot, M. Roger, J.M. Rueff, J. Cardin, O. Perez, V. Caignaert, B. Raveau, G. Rogez, P.A. Jaffrès, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2016, 266-271.

¹⁵⁹ C. Bloyet, J.-M. Rueff, J. Cardin, V. Caignaert, J.-L. Doualan, J.-F. Lohier, P.-A. Jaffrès, B. Raveau, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2018, 3095-3103.

¹⁶⁰ G. Nagarjuna et al./Solid State Communications 150 (2010) 9-13

le rouge. Des recherches ab initio sur la configuration électronique du ligand et des composés seront nécessaires pour expliquer davantage l'origine de ces bandes d'émission.

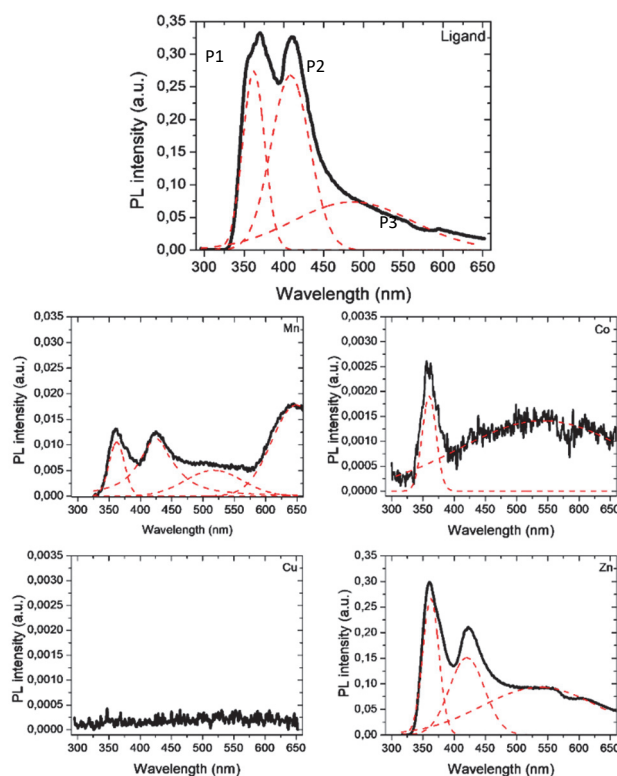


Figure 120 : Spectres de photoluminescence ajustés par les fonctions de Voigt du ligand et des composés au Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} et Zn^{2+} .

Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons pu voir les synthèses, les structures et les propriétés chimiques et physiques de quatre nouveaux métallophosphonates à base de différents ions de métaux de transition 3d (Mn, Co, Cu, Zn). Cette étude a révélé que ces matériaux présentent une architecture structurale similaire constituée de couches inorganiques de type pérovskite alternant avec des fragments 6-hydroxy-2-naphtyle empilés en double couche au sein du réseau organique. De plus, malgré l'architecture similaire du réseau inorganique de ces composés, l'étude par diffraction des rayons X réalisée sur monocristaux a permis de mettre en évidence que dans les composés au Mn, Co, les paires organiques composées des fragments 6-hydroxy-2-naphtyles présentent une organisation en zigzag alors que dans le composé à base Cu, ces derniers sont organisés en parallèle. Une étude structurale réalisée par diffraction des rayons X sur un échantillon de poudre du composé au Mn a permis de suivre la variation du paramètre intercouche en fonction de la température. L'étude des propriétés

magnétiques de ces matériaux révèle un comportement antiferromagnétique global pour les analogues Co et Mn, avec l'apparition d'un ordre antiferromagnétique canté à $T_N = 12,2$ K pour l'analogue Mn et un comportement ferromagnétique pour l'analogue cuivre. Pour le composé au cuivre, une étude plus approfondie doit être menée plus en avant pour déterminer l'origine de ce comportement original. Enfin, l'étude de la luminescence de nos composés a révélé une propriété d'émission d'absorption commune à courte longueur d'onde attribuée à des transitions de type singulet-singulet et de type excimère prenant naissance dans le motif naphthalène commun au ligand ainsi qu'aux hybrides (1), (2), (3) et (4). Les composés avec les métaux de transition Mn^{2+} , Co^{2+} et Cu^{2+} ont montré des propriétés d'absorption et d'émission différentes, témoignant de la contribution de ces métaux aux propriétés optiques. Le ligand et les composés à base de manganèse, cobalt et zinc présentent une émission décalée vers le rouge, relativement similaire à celle observée dans des travaux précédents, mais qui reste encore toutefois inexplicée et qui nécessitera donc des recherches complémentaires plus approfondies.

Chapitre VI :
Métallophosphonates à base
d'acide 2,1,3-Benzothiadiazole-
4,7-diphosphonique

Chapitre VI : Métallophosphonate à base d'acide 2,1,3-Benzothiadiazole-4,7-diphosphonique

Introduction

Nous venons de voir au cours des derniers chapitres la synthèse de matériaux lamellaires obtenus à partir de précurseurs organiques constitués d'une fonction réactive greffée, directement ou par l'intermédiaire d'un connecteur, sur un cycle rigide. Nous avons tout particulièrement étudié l'influence que peut engendrer sur la structure et les propriétés magnétiques des matériaux hybrides : i) la présence de fonctions électronégatives greffées sur le cycle rigide ii) une substitution cationique au sein de la couche inorganique des composés, et également iii) une forte délocalisation $\pi-\sigma-\pi$. Lors de ce chapitre nous nous intéresserons à explorer la possibilité de synthétiser un matériau lamellaire poreux à partir d'un acide phosphonique possédant deux cycles aromatiques et deux fonctions phosphonates : l'acide 2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diphosphonique. Pour ce faire, nous regarderons dans une première partie de chapitre les différentes méthodes de synthèses employées qui ont permis d'obtenir le composé de formule $Mn_2(H_2O)(P_2O_6C_6H_2N_2S).(H_2O)_2$ et les caractérisations structurales réalisées sur ce dernier. La structure particulière et originale de ce matériau, possédant des canaux accessibles comportant des molécules d'eau, nous a poussé à mener une étude conjointe avec le Professeur Arnaud Travert du Laboratoire de Catalyse et de spectroscopie de Caen (LCS). Nous verrons donc dans une seconde partie la mise en relation et cohérence des différents résultats obtenus lors de l'étude de la stabilité thermique de ce composé obtenue par différentes techniques comme : l'AGIR (ATG couplé infrarouge), la DSC couplé infra rouge et la diffraction des rayons X en température et qui ont permis d'établir le lien entre le départ des molécules d'eau et leur influence sur l'évolution de la structure de ce composé. Enfin dans un dernier temps nous présenterons les résultats concernant l'étude du comportement magnétique de ce nouveau métallophosphonate de manganèse.

Synthèse du composé $Mn_2(H_2O)(P_2O_6C_6H_2N_2S).(H_2O)_2$ et caractérisation structurale.

Comme nous venons de le voir dans l'introduction de ce chapitre, l'ensemble de cette partie sera consacré aux synthèses et à la résolution structurale d'un nouveau métallophosphonate synthétisé à partir de sel de manganèse et de l'acide 2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diphosphonique ayant pour formule $Mn_2(H_2O)(P_2O_6C_6H_2N_2S).(H_2O)_2$.

Synthèse hydrothermale

Pour les études réalisées dans ce chapitre, les matériaux ont été synthétisés par synthèses hydrothermales par chauffage conventionnel ainsi que par chauffage micro-onde en fiole en verre.

Pour la synthèse par chauffage conventionnel, 0.051g de nitrate de manganèse tétra hydraté $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.2mmol 2eq), 0.03g d'acide 2, 1, 3-Benzothiadiazole-4, 7-diphosphonique ($\text{P}_2\text{O}_6\text{C}_6\text{N}_2\text{SH}_6$) (0.1mmol, 1eq) et 0.012g d'urée (0.2mmol, 2eq), ont été introduit dans une chemise en PTFE de 50ml puis dissout à l'aide de 10ml d'eau osmosée. La chemise a ensuite été insérée dans une bombe en acier, scellée puis placée dans une enceinte chauffante. La bombe est chauffée de la température ambiante à 170°C en 24 heures, laissée à cette température pendant 24 heures puis refroidie jusqu'à la température ambiante en 24 heures. Après filtration le produit obtenu est obtenu sous forme de cristaux en aiguilles de couleur vert clair.

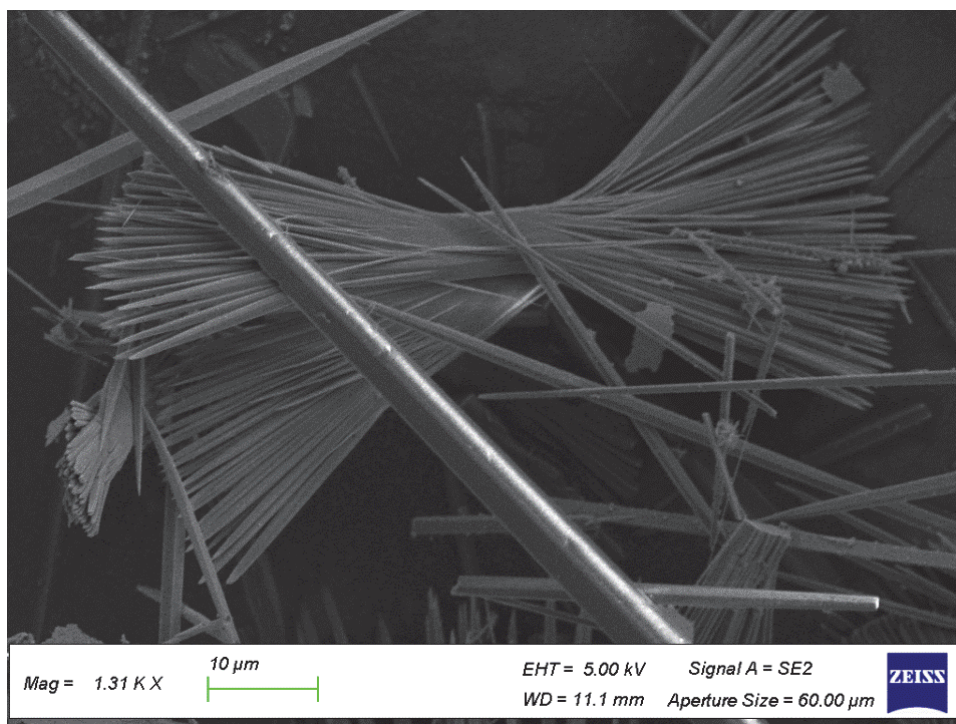


Figure 121 : Image MEB du composé $\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{P}_2\text{O}_6\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_2\text{S}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ permettant de voir le caractère aciculaire du composé.

L'analyse par microscopie électronique à balayage (Figure 121)a permis de mettre en évidence que la taille moyenne de ces aiguilles était d'une longueur de 100µm et d'une largeur de 5µm

Pour les besoins de cette étude, il nous a été nécessaire de produire une grande quantité de composé rapidement et sous forme de poudre fine. Pour répondre à cette demande, la solution la plus adaptée a été de reproduire nos synthèses hydrothermales par chauffage micro-onde. Pour cette campagne de

synthèse, un micro-ondes de la marque Biotage a été utilisé. L'avantage de ce micro-ondes est sa capacité de chauffage rapide couplé à un mode de refroidissement par air comprimé. Pour ces synthèses le même protocole a été appliqué pour chaque préparation, dans une fiole en verre de 20ml, le précurseur organique (0.03g, 0.1mmol, 1eq), le nitrate de manganèse tétra hydraté (0.051g, 0.2mmol, 2eq) ainsi que de l'urée (0.018g, 0.3mmol, 3eq). Le tout est dissous dans 10ml d'eau osmosée et la fiole est scellée à l'aide d'une capsule en plastique mou muni d'un contour en acier. La fiole est mise en chauffe de la température ambiante jusqu'à 170°C en 30s puis laissée à cette température pendant 1 heure puis refroidie sous air comprimé en 1min. Après filtration le produit obtenu est une fine poudre verte claire.

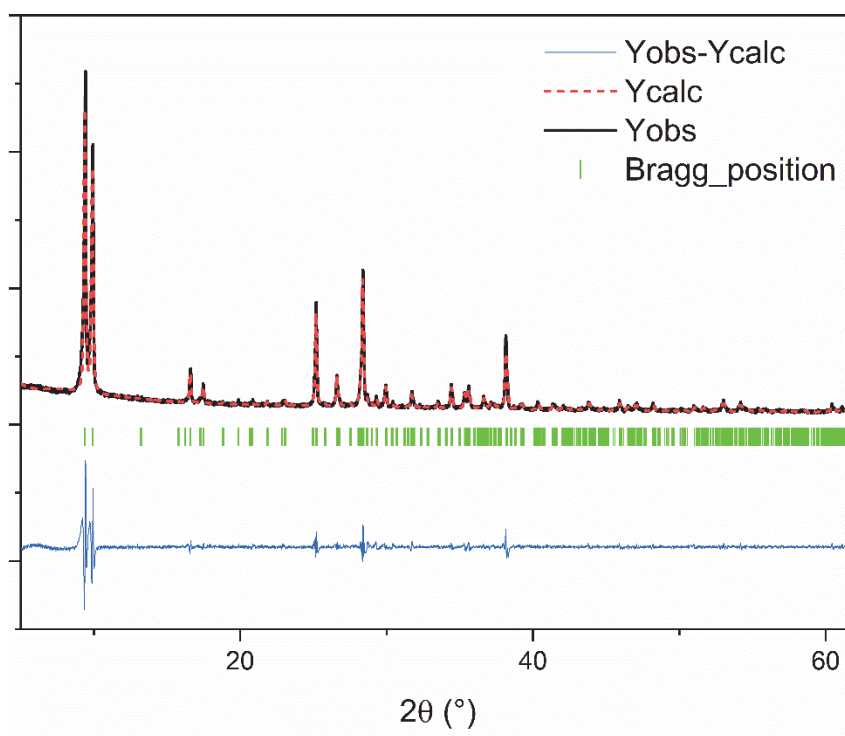


Figure 122 : Affinement de Le Bail réalisé sur les composés réalisés par méthode micro-onde

Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique effectuée sur ce composé a été réalisée sous flux d'air de la température ambiante jusqu'à 1000°C avec une rampe de température de 3°C/min. La courbe correspondant à la perte de masse en fonction de la température issue de cette analyse est reportée à la Figure 123.

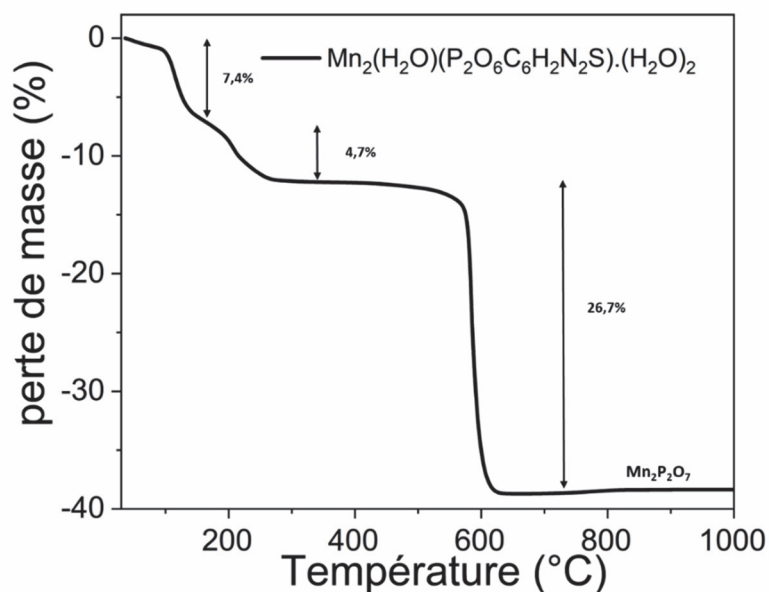


Figure 123 : Courbe de la perte de masse en fonction de la température du composé $Mn_2(H_2O)(P_2O_6C_6H_2N_2S).(H_2O)_2$.

Les résultats de l'analyse thermogravimétrique nous montre une dégradation du composé $Mn_2(H_2O)(P_2O_6C_6H_2N_2S).(H_2O)_2$ qui se déroule selon trois étapes. Une première perte de masse de 7.4% de la masse du composé est observée de 80°C jusqu'à 170°C. Cette perte de masse est associée à la libération de deux molécules d'eau (valeur théorique de 7.8%). Cette perte de masse continue, qui débute même à la température ambiante laisse penser que ces molécules seraient faiblement liées dans la structure. Une seconde perte de masse de 4.7% est observée qui commence dès 170°C et s'étale jusqu'à 300°C. Cette valeur est en accord avec la perte de masse correspondant à la perte d'une troisième molécule d'eau (valeur théorique de 3.95%). Après cette seconde perte de masse, la courbe présente un palier traduisant la stabilité thermique du composé jusqu'à 540°C. De la température de 540°C jusqu'à 1000°C la courbe montre une dernière perte de masse de 26.7% que nous associons à la dégradation de la partie organique et représente 26.7%.

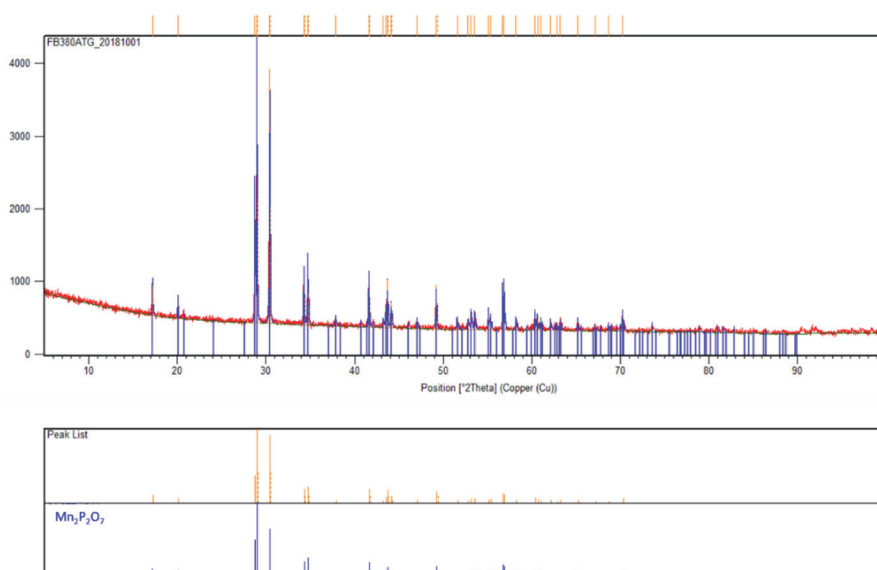


Figure 124 : Diffractogramme des rayons-X effectué sur le résidu ATG présenté avec la concordance de phase de pyrophosphate de manganèse.

Le composé formé à 1000°C a été récupéré et analysé par diffraction des rayons X sur poudre (Figure 124). Cette analyse a permis de déterminer que le composé final formé était du pyrophosphate de manganèse de formule $Mn_2P_2O_7$, résultat en accord avec la perte de masse expérimentale de 38.8% pour une perte de masse théorique de 37.7% conduisant à ce composé. Outre la confirmation du nombre de molécules d'eau dans ce composé cette étude a également permis de vérifier que le ratio Mn/P était égal à un, confirmant la formule $Mn_2(H_2O)(P_2O_6C_6H_2N_2S).(H_2O)_2$ déterminée par diffraction des rayons X sur monocristal pour ce composé.

Description structurale

La structure du composé $Mn_2(H_2O)(P_2O_6C_6H_2N_2S).(H_2O)_2$ a été réalisée par diffraction des rayons-X sur monocristal à l'aide d'un diffractomètre 4 cercles de la marque RIGAKU. La structure du composé a été résolue dans le groupe d'espace C12/m1 dans une maille monoclinique avec les paramètres suivants $a=10.194 \text{ \AA}$, $b=18.833 \text{ \AA}$, $c=6.704 \text{ \AA}$, $\beta=95.858^\circ$. La structure générale du composé présente une architecture tridimensionnelle constituée d'une alternance de couches inorganiques liées entre elles par une couche organique.

Formule	$Mn_2(H_2O)(P_2O_6C_6H_2N_2S).(H_2O)_2$
FW (g/mol)	453.99
SG	C12/m1
a (Å)	10.1943 (8)
b (Å)	18.833 (14)

c (Å)	6.7053 (6)
α (°)	90
β (°)	95.8578 (3)
γ (°)	90
z	4
V (Å ³)	1280.62(18)
dcalc (g/cm ³)	2.4585
μ mm ⁻¹	2.446
radiation source λ (Å)	Mo K α 0,71073
patern range 2 θ (°)	4.32 – 75
no. Of reflexions	12000
no. Of soft constrain	0
Weighted R factor	0.1877
R[F ² >2 σ (F ²)]	0.0760
Rint (internal R value)	0.0573
S (goodness of the fit)	1.1364

Tableau 17 : données cristallographique du composé $Mn_2(H_2O)(P_2O_6C_6H_2N_2S).(H_2O)_2$

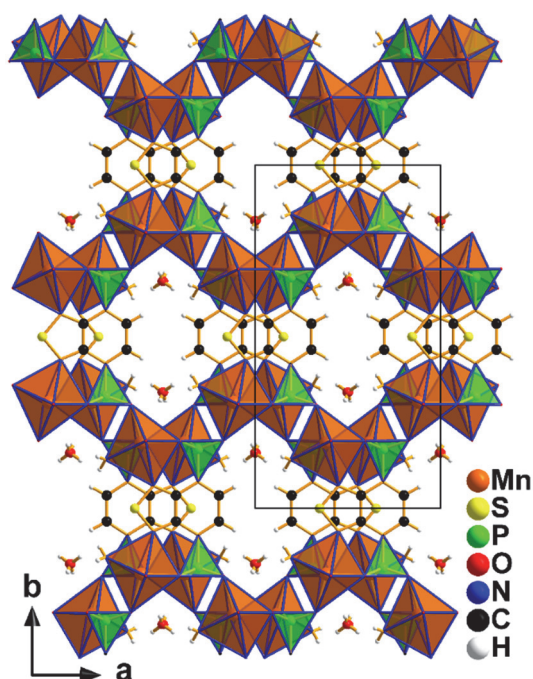


Figure 125 : Représentation de la structure du composé $Mn_2(H_2O)(P_2O_6C_6H_2N_2S).(H_2O)_2$ suivant le plan *ab*. Cette vue permet de voir la structure en zigzag de la couche inorganique

Concernant le sous-réseau inorganique, celui-ci se présente sous la forme de plans en zigzag perpendiculaires à la direction *b*, composés de dimères d'octaèdres de manganèse et de tétraèdre de phosphonates PO_3C comme illustré Figure 125. Chaque octaèdre de manganèse est composé pour quatre de ses sommets par des atomes d'oxygène provenant des tétraèdres PO_3C , le cinquième sommet est occupé par un atome d'oxygène provenant d'une molécule d'eau (distance Mn---

$\text{OH}_2 = 2.198 \text{ \AA}$) alors qu'un atome d'azote appartenant au ligand organique complète ce polyèdre ($\text{DMn} \cdots \text{N} = 2.487 \text{ \AA}$). Deux octaèdres MnO_5N sont joints par une arête formée par deux atomes d'oxygène pour constituer un dimère isolé. Ces dimères sont connectés entre eux par les sommets des tétraèdres des phosphonates PO_3C pour former le plan inorganique.

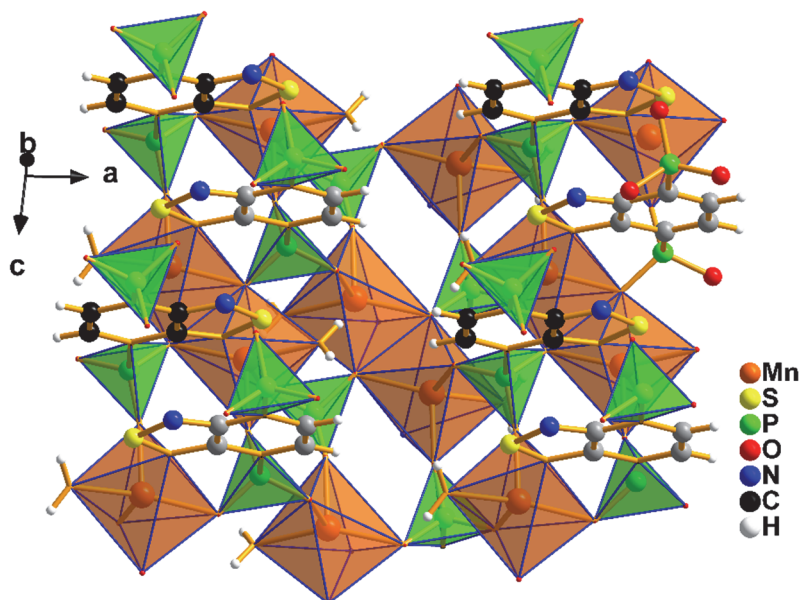


Figure 126 : Représentation de la structure du composé $\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{P}_2\text{O}_6\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_2\text{S}).(\text{H}_2\text{O})_2$ suivant le plan ac . Cette vue permet la mise en évidence de la présence des dimères de manganèses liés par une arête.

Concernant la partie organique du ligand, celle-ci est disposée de part et d'autre de la couche inorganique le long de la direction b ou $-b$ et connectée au plan inorganique par les tétraèdres PO_3C . Selon ces directions et d'une couche organique à une autre ces ligands sont alternés et séparés d'une distance égale à $a/2$. L'observation de la structure dans la direction c , montre que les cycles organiques thiadiazol forment des colonnes et que deux cycles adjacents pointent successivement dans les directions a et $-a$ clairement mis en évidence par la position de l'atome de soufre Figure 126. Pour plus de visibilité, le groupe thiadiazol pointant dans la direction "a" a été représenté en gris dans la Figure 126 et celui pointant dans la direction opposée représenté en noir sur la même figure. Cette organisation particulière du ligand organique entre deux couches inorganiques conduit à la formation de canaux au sein de la structure où viennent se loger deux molécules d'eau libres. La résolution structurale effectuée à partir des données cristallographiques a mis en évidence ces molécules d'eau ainsi qu'un taux d'occupation de leur site cristallographique de 50%. La Figure 127, met en évidence la présence de deux molécules d'eau éclipsées sur un seul site. En prenant en compte la molécule d'eau constituant un octaèdre MnO_5N et ces molécules d'eau libre, cette double occupation mène donc à deux systèmes d'interactions de Van der Waals et de liaisons Hydrogènes $\text{C-H} \cdots \text{O}$, $\text{O-H} \cdots \text{C}$ et $\text{O-H} \cdots \text{O}$ représentés sur les Figure 127a et b sur lesquelles les liaisons $\text{C-H} \cdots \text{O}$ et $\text{O-H} \cdots \text{C}$ sont représentées par une ligne pointillée bleue et les liaisons $\text{O-H} \cdots \text{O}$ sont représentées en rouge.

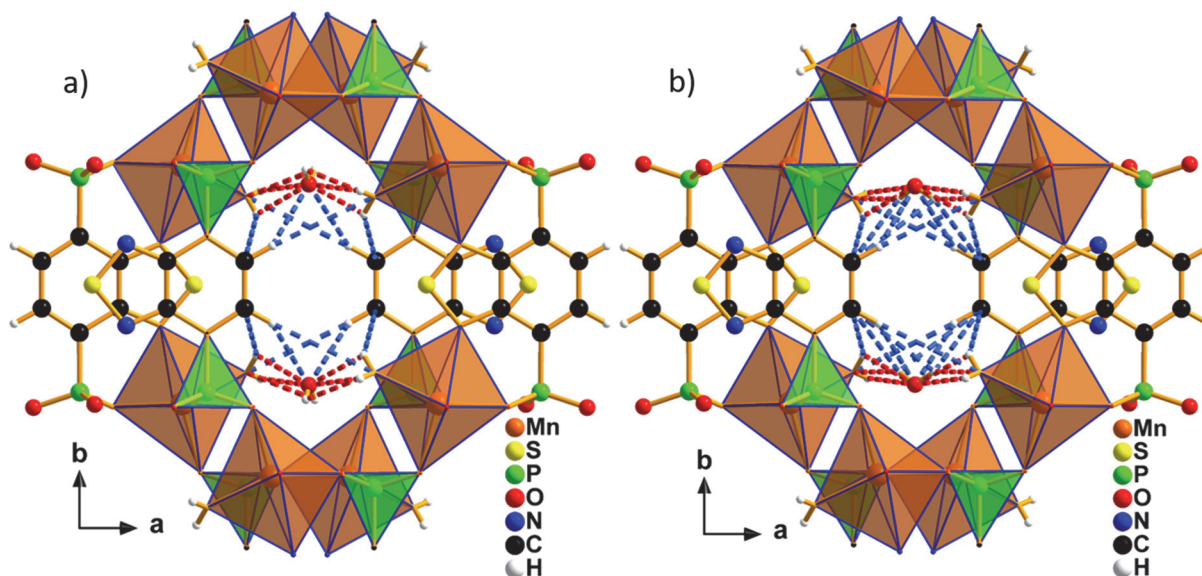


Figure 127 : Représentation des interaction C-H...O et O-H...C (en bleu) et O-H...O (en rouge) dans les deux cas possibles d'occupation des molécules d'eau libres.

Distance des différentes liaisons configuration a	Atome 1,2,3	Distance (Å)
C-H...O	C4-H1C4---O1	3.432
	C4-H1C4---O4	2.892
O-H...C	O5-H2O5---C4	3.533
O-H...O (liaisons hydrogène)	O1-H2O1---O5	2.629
	O5-H1O5---O1	2.949
	O5-H2O5-O1	2.888
Distance des différentes liaisons configuration b	Atome 1,2,3	Distance (Å)
C-H...O	C4-H1C4---O1	3.432
	C4-H1C4---O4	2.892
O-H...C	O5-H2O5---C4	3.533
	O1'-H1O1'---C4	3.358
	O1'-H2O1'---C4	3.438
O-H...O (liaisons hydrogène)	O1'-H1O1'---O5	1.981
	O5-H1O5---O1'	2.949
	O5-H2O5-O1'	2.949

Tableau 18 : Distance des liaison O-H...C, C-H...O et O-H...O pour les deux configurations possible des molécules d'eau libres.

Analyse structurale combiné.

La structure tridimensionnelle particulière du composé $Mn_2(H_2O)(P_2O_6C_6H_2N_2S).(H_2O)_2$, qui pourrait être caractérisée e de solide poreux ou Metal Organic Framework (MOF) puisque constitué de canaux où de l'eau libre se trouve logée, nous a poussé à effectuer des caractérisations complémentaires dans le cadre d'une collaboration avec l'équipe du Professeur Arnaud TRAVERT du Laboratoire de Catalyse et de Spectroscopie de Caen(LCS). Cette collaboration, effectuée dans le cadre du stage de Master1 de Antoine VARDON, avait pour but d'utiliser des équipements créés au LCS et non commerciaux permettant de coupler simultanément des techniques d'analyse thermiques et spectroscopiques telles l'ATG avec l'infrarouge (nommé AGIR) et l'analyse calorimétrique différentielle (DSC) avec l'infrarouge.

Ces caractérisations spectroscopiques complémentaires mesurées in situ lors de du processus de déshydratation du composé apporteront ainsi des informations supplémentaires en lien avec les résultats de l'étude de l'évolution structurale en température menée par diffraction des rayons-X en température au laboratoire CRISMAT. Pour l'ensemble des caractérisations réalisées dans cette étude nos deux équipes se sont basé sur la courbe ATG présentée précédemment Figure 123.

Les composés nécessaires pour réaliser cette étude devant être fournie en quantité importante pour préparer les pastilles utilisées (Tableau 19), des synthèses par voie micro-onde ont été préalablement mises en œuvre comme décrites au début de ce chapitre.

	Diamètre pastille (mm)	masse pastille (mg)	flux Ar/O 80/20	Rampe thermique
AGIR	16	17.98	25cc/min	1°C/min de 20°C à 400°C
DSC-IR	6	2.80	15cc/min	1°C/min de 20 à 300°C

Tableau 20 : Paramètres expérimentaux utilisés lors des mesures AGIR et DSC-IR.

Ces deux méthodes (AGIR et DSC/IR) se reposent sur l'utilisation de la technique de spectroscopie infrarouge et l'étude des modes vibratoires des liaisons. Lors de l'utilisation de cette méthode un échantillon est traversé par un faisceau infrarouge, à certaine fréquence les liaisons atomiques des molécules du composé étudié vibrent en absorbant une partie du rayonnement. On peut compter deux grands modes de vibration : les modes de vibrations de déformations notés δ et les modes de vibrations de valence ou élongation notés ν .

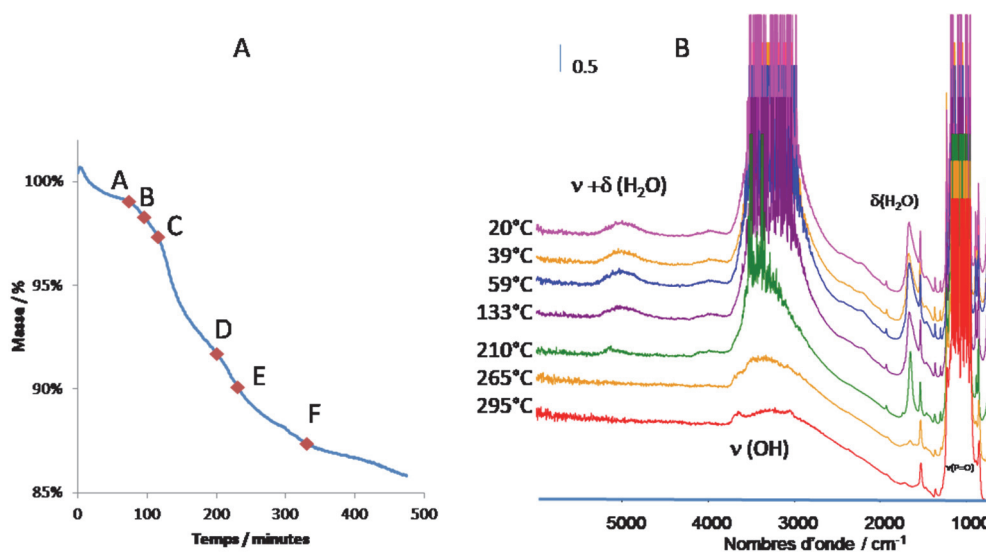


Figure 128 : A) courbe ATG effectuée au LCS avec l'AGIR : les losange sont les températures encadrés (A : 28°C, B : 50°C, C : 70°C, D : 155°C, E : 230°C) par spectres IR enregistrés à 20°C, 39°C, 59°C, 133°C, 210°C, 265°C, et 295°C de la figure (B).

L'analyse ATG effectuée par l'AGIR (Figure 128A) montre sur la gamme 20°C – 400°C un comportement très similaire à la courbe enregistrée au CRISMAT et décrite plus tôt dans ce chapitre (Figure 123)., L'information intéressante de cette analyse par AGIR vient des spectres infrarouges enregistrés avec cette technique. En effet sur les spectres présentés Figure 128B, le suivi de la déshydratation du composé est très clairement mis en évidence. Lorsque l'on considère la bande large présente vers 5000cm⁻¹ qui correspond aux vibrations $\nu+\delta$ des molécules d'eau il est possible de voir, après la température de 133°C, une diminution drastique de cette bande caractéristique jusqu'à sa disparition à 265°C. Cette tendance se retrouve également sur les bandes larges très intenses présentes entre 3500 cm⁻¹ et 3000cm⁻¹ ainsi que sur celles les bandes intenses et large situées vers 1670cm⁻¹, appartenant respectivement aux vibrations $\nu(\text{O-H})$ des molécules d'eau libre ou liée et aux vibrations $\delta(\text{O-H})$ de ces mêmes molécules. Ces résultats sont en accord avec nos résultats d'ATG confirmant que les deux premières pertes de masses observées sur la courbe présentée Figure 129 correspondent bien à un départ de molécules d'eau. Concernant les bandes situées à 1530cm⁻¹, 1370cm⁻¹ et 1300cm⁻¹ elles sont attribuées aux vibrations des cycles organiques prouvant ainsi que jusqu'à 400°C la partie organique est conservée dans le matériau et ne subit pas ou peu de dégradation. Enfin, les bandes très intenses présentes à 1250cm⁻¹ sont attribuées aux vibrations de la liaison P=O du phosphonate qui restent présentes sur la totalité de la gamme de température considérée.

Suite à cette étude menée sur l'AGIR les spectres infrarouges ont été comparés à des spectres infrarouges obtenus dans la cellule DSC couplée IR. La comparaison entre ces spectres et ceux obtenus par l'AGIR est présentée Figure 129.

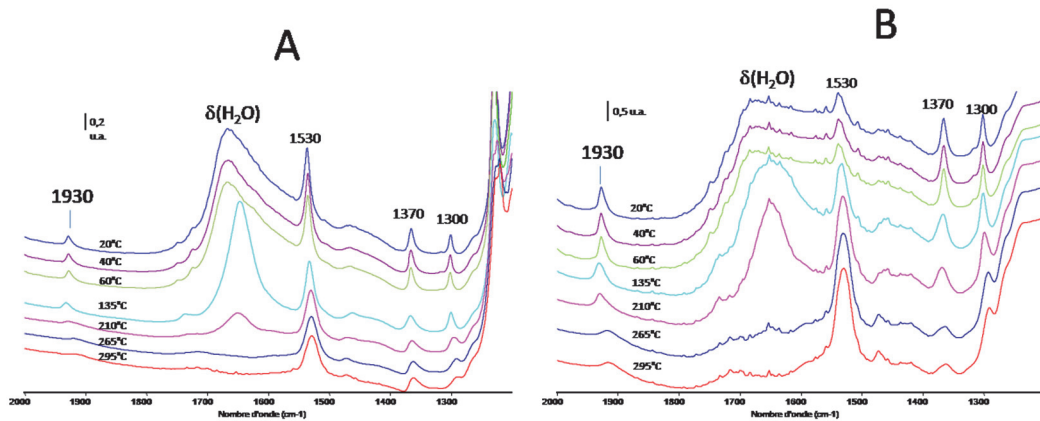


Figure 129 : A) spectres IR en température enregistrés avec l'AGIR, B) spectres IR enregistrés avec une DSC couplé IR in situ.

On constate que l'ensemble des spectres infrarouges obtenus par l'équipement de DSC couplé IR sont très similaires à ceux obtenus par l'AGIR et qu'ils présentent donc les mêmes tendances à savoir : la bande $\nu+\delta$ (H₂O) qui diminue à partir de 135°C pour disparaître totalement au-delà de cette température tout comme les bandes de vibration ν (O-H) (3500cm^{-1} et 3000cm^{-1}) ou encore les bandes de vibrations δ (O-H) observables aux alentours de 1670cm^{-1} pour les molécules d'eau. Les bandes situées à 1530cm^{-1} , 1370cm^{-1} et 1300cm^{-1} restant pour leurs parts également observables jusqu'à 300°C. Cette comparaison permet donc de corroborer les résultats obtenus sur L'AGIR et confirme les étapes de déshydratation de notre composé sur cette gamme de température ainsi que la stabilité du réseau organique.

Pour augmenter la précision sur les valeurs de températures correspondant au départ des molécules d'eau lors du processus de déshydratation nous avons mis en relation et comparé les courbes d'ATG, avec celle de la dérivé de la courbe d'ATG (DTG) et celle du profil de concentration en eau libérée obtenus par un spectromètre de masse couplé en sorti de la cellule AGIR (Figure 130).

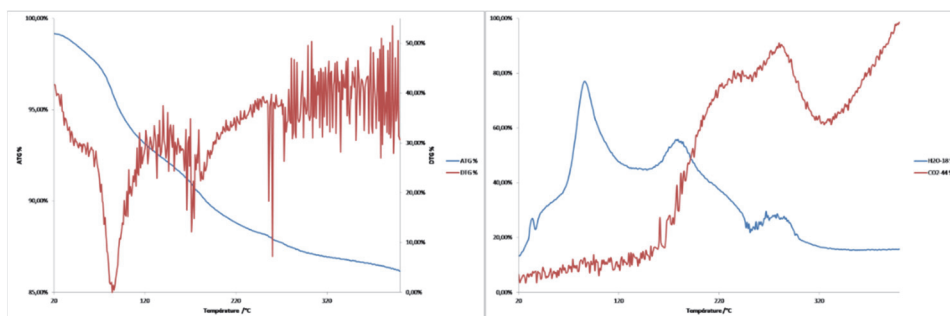


Figure 130 : A gauche : courbes ATG et DTG ; A droite : profil de concentrations en eau en sorti de cellule AGIR obtenu par spectrométrie de masse.

Ainsi la courbe DTG de la Figure 130, montre un premier pic décroissant à la température de 85°C et un deuxième minimum moins marqué à la température de 170°C. Ces pics correspondent à un départ d'eau comme le confirment les deux maximums présents à des températures proches (85°C et 180°C) sur le profil des concentrations en eau obtenu par spectrométrie de masse. Enfin la comparaison de la courbe de DSC avec celle d'ATG a permis de mettre en évidence, à la température de 70°C, un pic exothermique de $65 \pm 10 \text{ J g}^{-1}$ soit environ 30 kJ/mol indiquant un premier départ d'eau pour notre composé, suivi par un second pic beaucoup plus flou à la température de 155°C qui pourrait correspondre à la deuxième étape de déshydratation du matériau.

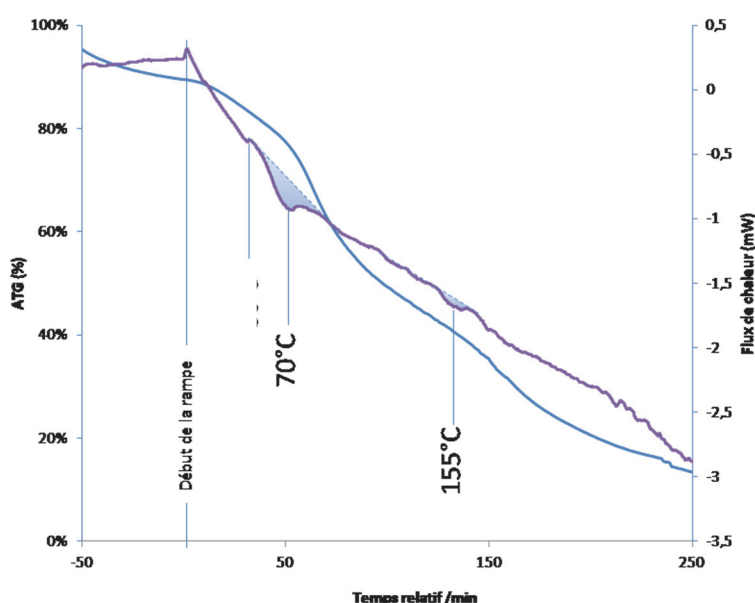


Figure 131 : Comparaison des courbes ATG et DSC repérant les changements de structure du composés.

Pour compléter les résultats obtenus par ATG couplé infrarouge (AGIR) et analyse calorimétrique différentielle (DSC) couplé infrarouge nous avons suivi par diffraction des rayons-X en température le processus de déshydratation du composé $\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{P}_2\text{O}_6\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_2\text{S}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ et étudier l'évolution structurale de ce matériau. Un point important de cette étude est de savoir si ce composé une fois déshydraté est en mesure de réabsorber l'eau qui en est partie ce qui ouvrirait la voie à de potentielles applications pour le stockage de molécules.

La réalisation de cette étude a été effectuée en utilisant un diffractomètre BRUCKER D8 ADVANCE munie d'une platine chauffante. Les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre ont été enregistrés aux températures de 20°C, 50°C, 100°C, 150°C, 200°C, 250°C, 280°C, après un retour à 20°C et enfin après quatre heures durant lequel l'échantillon est resté à 20°C pour mettre en évidence une possible

réhydratation à l'air. L'ensemble des diffractogrammes enregistrés en fonction de la température sont présentés Figure 132.

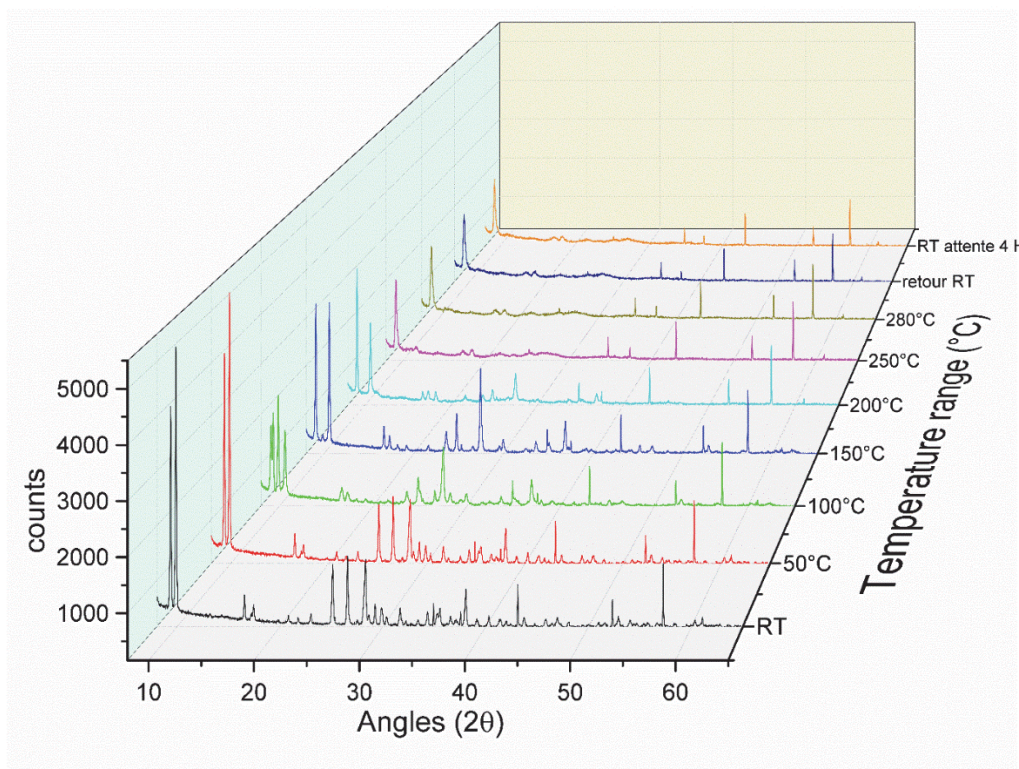


Figure 132 : Représentation 3D des différents diffractogrammes de rayons-x en température effectué pour le composé $Mn_2(H_2O)(P_2O_6C_6H_2N_2S).(H_2O)_2$.

Comme nous pouvons le voir sur la Figure 132 les diffractogrammes enregistrés jusqu'à la température de 50°C ne présentent pas de changement, les pics fins les constituant n'évoluant pas indiquent que le composé ne subit pas de changement structural. À partir de 100°C de nouveaux pics de diffractions apparaissent notamment aux bas angles sur les diagrammes de diffraction. Cette apparition de pics traduit l'apparition d'une nouvelle structure ou un changement de structure de notre composé. Aux températures de 100°C et 150°C les pics de réflexions associés au composé $Mn_2(H_2O)(P_2O_6C_6H_2N_2S).(H_2O)_2$ ont complètement disparu traduisant la fin de la première étape de déshydratation. Au-delà de 200°C les diagrammes de diffraction présentent un nouveau changement de structure de 250°C à 280°C, que nous associons au composé complètement déshydraté. Cette structure reste lamellaire comme le montre la présence des pics aux bas angles. Après ces étapes de chauffages, le composé est ramené à température ambiante et un diagramme de diffraction enregistré. Cette étape permettra de déterminer si après être redescendu à température ambiante le composé est en mesure de réabsorber l'eau sous air et ainsi retrouver sa structure cristalline initiale. Après avoir laissé l'échantillon 4 heures sous air, on constate que le cliché de diffraction enregistré est identique à celui obtenu à 280°C ce qui indique que le composé n'est pas en mesure de retrouver sa structure cristalline initiale par réabsorption d'eau présente dans l'atmosphère. Ce résultat permet de

conclure que cette déshydratation n'est, semble-t-elle, pas réversible et que le composé une fois déshydraté n'a plus accès à sa structure originelle. À l'aide des différents diffractogrammes enregistrés en température une recherche de maille a également pu être menée pour déterminer l'évolution des paramètres cristallographiques au fil du processus de déshydratation. Les potentielles mailles déterminées sont rapportées dans le Tableau 21 et ont été obtenues en analysant chaque diffractogramme avec le logiciel HighScoreplus en utilisant le programme Olex.

Température (°C)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α	β	γ
20	10.19	18.83	6.71	90	95.86	90
50	10.23	18.92	6.75	90	95.81	90
100	10.52	19.46	10.19	90	118.2	90
150	10.52	19.46	10.19	90	118.2	90
200	10.52	19.46	10.19	90	118.2	90
250	17.76	19.22	5.39	90	115.2	90
280	17.76	19.22	5.39	90	115.2	90
20	17.76	19.22	5.39	90	115.2	90
20 + 4H	17.76	19.22	5.39	90	115.2	90

Tableau 21 : Différentes mailles cristallographiques possibles pour le composé $Mn_2(H_2O)(P_2O_6C_6H_2N_2S).(H_2O)_2$ en fonction de la température.

Lorsque l'on met en relation l'étude menée par le LCS et l'étude cristallographique que nous avons réalisée, il nous est possible d'affirmer clairement que les différentes étapes de déshydratation de notre matériau s'accompagnent d'un changement de structure de celui-ci. Lors de la première étape de déshydratation repérée autour de 80°C, la maille du composé subit une forte dilatation qui se traduit par une augmentation de tous les paramètres ainsi qu'une augmentation de l'angle β . La deuxième étape de déshydratation est quant à elle plus difficile à déterminer précisément. En effet, par analyse DSC elle semblerait débiter à 155°C alors que par ATG selon l'AGIR celle-ci est repérée à 180°C et par l'ATG du CRISMAT à 210°C. La diffraction des rayons-X en température nous permet de dire que cette température est entre 200°C et 250°C.

L'ensemble des résultats obtenus par ATG, AGIR, DSC couplé infrarouge et diffraction des rayons X sur poudre en température ont permis de décrire qualitativement le processus de déshydratation du composé $Mn_2(H_2O)(P_2O_6C_6H_2N_2S).(H_2O)_2$. Les rayons-X ont permis de révéler que les différents départs d'eau correspondaient à des changements structuraux qui s'accompagnaient d'un fort changement des paramètres de mailles de notre composé avec entre autres une très forte augmentation du

paramètre a et une grande diminution du paramètre c. Cette technique a également montré que ces changements de structure traduisaient le caractère irréversible de ce processus de déshydratation.

Etude du comportement magnétique

Suite à cette étude structurale en température mettant en relation le processus de déshydratation avec ces influences sur la structure cristalline, nous avons décidé d'étudier le comportement magnétique de notre composé sur une gamme de températures allant de 2K à 300K.

Les courbes de l'inverse de la susceptibilité $1/\chi(T)$, de la susceptibilité $\chi(T)$ et du produit de la susceptibilité par la température $\chi T(T)$ en fonction de la température pour le composé $Mn_2(H_2O)(P_2O_6C_6H_2N_2S).(H_2O)_2$ sont présentées Figure 133 et Figure 134.

La courbe représentant $1/\chi=f(T)$ (Figure 133) permet dans la zone des hautes températures (120K-200K) de déterminer une température de Curie-Weiss égale à -9.4K mettant en évidence l'existence d'interaction antiferromagnétique. Cette courbe permet également de déterminer une constante de Curie de 6.1 emu/mol pour deux atomes de manganèse et un moment magnétique effectif $\mu_{\text{eff}} = 4.93 \mu_B$ par atome de manganèse inférieur à la valeur théorique de $5.92 \mu_B$ pour un manganèse avec $S=5/2$.

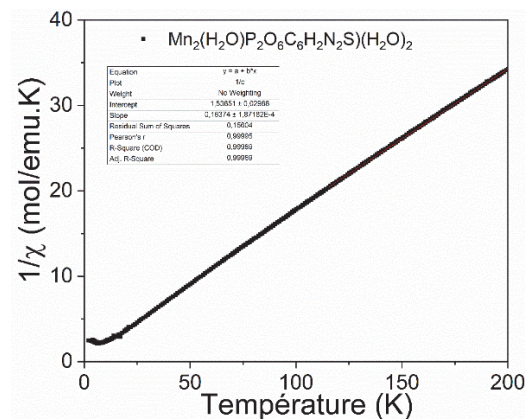


Figure 133 : Courbe de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour le composé $Mn_2(H_2O)(P_2O_6C_6H_2N_2S).(H_2O)_2$

La courbe $\chi(T)$ de susceptibilité magnétique (Figure 134) augmente continuellement de 0.029 emu/mol à 200K pour atteindre une valeur maximale de 0.47 emu/mol à 7K et, en dessous de cette température, décroît jusqu'à la valeur de 0.40 emu/mol à 2K. La présence de ce maximum correspondant à la transition entre l'état paramagnétique et antiferromagnétique. Quant à la courbe $\chi T=f(T)$ (Figure 134)

celle-ci est décroissante sur l'ensemble de la gamme de température traduisant le caractère antiferromagnétique du composé.

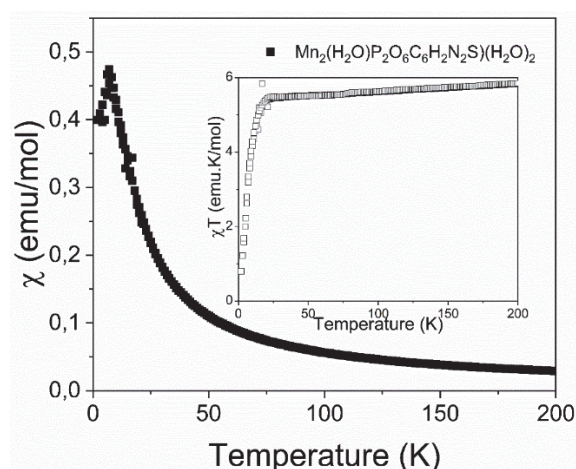


Figure 134 : dans le grand encadré est reporté la courbe de la susceptibilité magnétique χ en fonction de la température, dans le petit cadre est reporté la courbe de $\chi T=f(T)$

Enfin la courbe d'aimantation en fonction du champ appliqué $M(H)$ (Figure 135) présente une forme en « S » et ne présente pas de cycle d'hystérésis. Cette forme particulière permet d'affirmer que le matériau présente un comportement antiferromagnétique canté. L'ensemble de ces caractéristiques sont en accord avec la littérature comme le montrent les études de Mandal et al.¹⁶¹ ou Luan et al.¹⁶² concernant des matériaux hybrides composés de dimères de manganèses, qui restent moins communes que les études détaillant les composés présentant des dimères de cuivre¹⁶³.

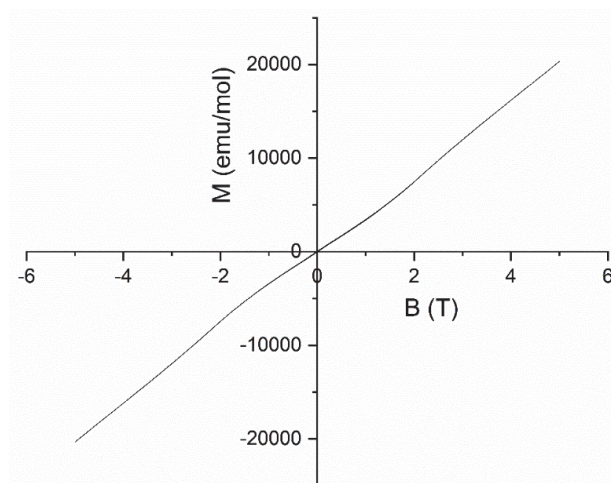


Figure 135 : Courbe de l'aimantation magnétique du composé en fonction du champ magnétique appliqué.

¹⁶¹ Mandal, S.; A. Green, M.; K. Pati, S.; Natarajan, S. J. Mater. Chem. 2007, 17(10), 980-985

¹⁶² Luan, L.; Li, J.; Yin, C.; Lin, Z.; Huang, H. Dalton Trans. 2015, 44 (13), 5974-5977

¹⁶³ Bloyet, C.; Roger, M.; Rueff, J.-M.; Raveau, B.; Lohier, J.-F.; Rogez, G.; Jaffrès, P.-A. Eur. J. Inorg. Chem. 2016, 2016 (28), 4643-4648.

Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons décrit la synthèse du composé de formule $Mn_2(H_2O)(P_2O_6C_6H_2N_2S).(H_2O)_2$ réalisée en faisant intervenir l'acide 2,1,3-Benzothiadiazole-4,7-diphosphonique ainsi que du nitrate de manganèse tétrahydraté. Dans cette étude nous avons mis en lumière, lors de la résolution structurale du matériau, son caractère lamellaire constitué de couches inorganiques en zigzag reliées entre elles par la partie organique de notre ligand. Les couches inorganiques sont constituées de dimères de manganèse 2+ isolés et, de par l'architecture du ligand utilisé ce matériau tridimensionnel est constitué de canaux entre les feuillets inorganiques occupés par des molécules d'eau libres. Cette mise en évidence de canaux présentant des molécules d'eau libre nous a conduit à collaborer avec l'équipe du professeur Arnaud Travert du laboratoire de catalyse et de spectroscopie (LCS) afin d'étudier par des techniques d'analyses thermiques couplées à des techniques spectroscopiques le processus de déshydratation de ce matériau de type MOF. Cette étude couplée à nos résultats d'analyse structurale a permis de déterminer que la déshydratation de notre composé s'effectue en deux étapes. La première phase de déshydratation est détectée à 85°C et s'accompagne comme nous l'avons montré par diffraction des rayons-X en température par un changement de structure de notre composé alors que la seconde, elle aussi accompagnée par un changement de structure, se passe autour de 205 - 230°C. Cette étude a également permis de déterminer que ces changements de structures possèdent un caractère irréversible et ne permet pas au composé de capter l'eau atmosphérique pour retrouver sa structure initiale en faisant de celui-ci un mauvais candidat pour des applications de stockage de molécules. À la suite de cette étude, nous avons analysé le comportement magnétique du matériau. Cette étude a mis en évidence, grâce aux courbes de susceptibilité magnétique en fonction de la température et de l'aimantation en fonction du champ magnétique, un comportement antiferromagnétique canté souligné par la forme particulière en « S » de la courbe d'aimantation en fonction du champ appliqué $M=f(H)$.

Conclusion et perspectives

Conclusion et perspectives

La réalisation de cette thèse a été effectuée suivant trois axes directeurs : en premier lieu la synthèse de matériaux hybride, puis la caractérisation physico-chimique de ces composés et la mise en relation des propriétés physiques et structurales de ces métallophosphonates bidimensionnels magnétiques. Pour la réalisation de ce projet quatre types de molécules organiques aromatiques ont été engagés dans la synthèse de ces matériaux permettant la formation de leurs réseaux organiques, les acides : benzylphosphonique, 2-nitrophenylphosphonique, 6-hydroxy-2-naphthylphosphonique et 2,1,3-Benzothiadiazole-4,7-diphosphonique (Figure 136). Les diverses fonctions greffées sur ces plateformes aromatiques permettent d'apporter de la rigidité et de la polarité à nos molécules et servent également à baisser la symétrie de la molécule. Le choix des métaux constituant les sous-réseaux inorganiques s'est porté pour cette étude sur des métaux de transitions de configuration électronique 3d. Le zinc Zn^{2+} a été choisi pour son potentiel dans la synthèse de matériaux à propriété de luminescence et également pour son caractère non magnétique, les ions Cu^{2+} , Co^{2+} et Mn^{2+} ont quant à eux été choisi pour leurs propriétés magnétiques.

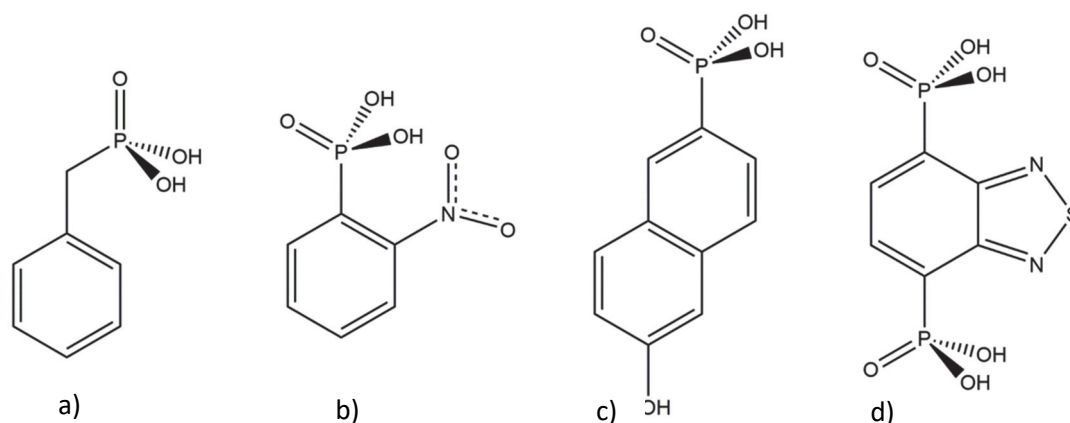


Figure 136 : représentation schématique des ligands a) acide benzylphosphonique, b) acide 2-nitrophenylphosphonique, c) acide 6-hydroxy-2-naphtylphosphonique, et d) acide 2, 1, 3-Benzothiadiazole-4, 7-diphosphonique.

La première série de métallophosphonate réalisé pendant cette thèse a été obtenue avec l'acide benzylphosphonique. Cinq nouveaux matériaux hybrides de formule générale $Co_{1-x}Mn_x(H_2O)(PO_3-CH_2-C_6H_5)$ avec ($X = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) ont ainsi été synthétisés par voie hydrothermale à partir du ligand organique et de nitrate de cobalt et/ou de manganèse. Les études cristallographiques réalisées par diffraction de rayons-X sur monocristal ont permis de résoudre la structure du composé de formule $Mn(H_2O)(PO_3-CH_2-C_6H_5)$ alors que pour le composé de formule $Co(H_2O)(PO_3-CH_2-C_6H_5)$ seul une structure moyenne a été résolue. Nous avons ainsi confirmé le caractère lamellaire de ces matériaux constitué d'une alternance de couches inorganiques de type

pseudo-pérovskite espacées avec une double couche organique constitué des fonctions benzyles (Figure 137).

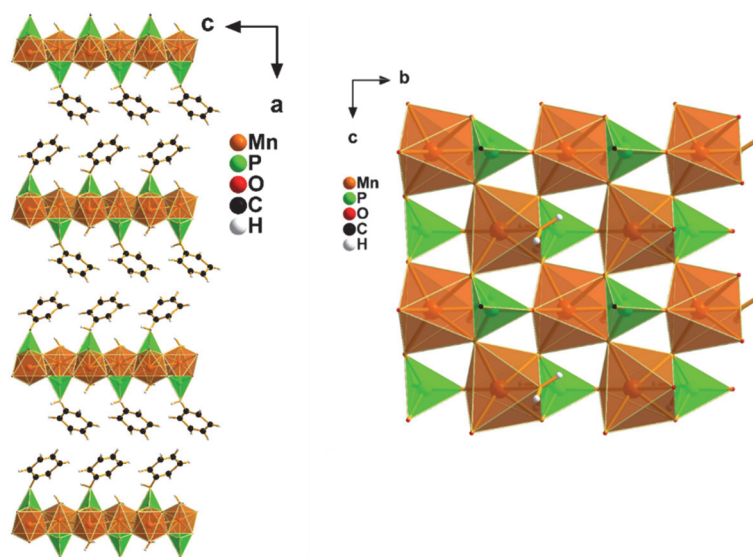


Figure 137 : Représentations suivant les plans *ac* et *bc* du composé $Mn(H_2O)(PO_3-CH_2-C_6H_5)$ mettant en évidence la structure en couche du composé sur la figure de droite et la structure pseudo-pérovskite de la couche inorganique à droite.

Nous avons aussi montré qu'il était possible d'effectuer au sein de cette couche inorganique la substitution des ions manganèses par des ions cobalts avec des taux de substitution variant de 25% à 75%. L'étude magnétique de ces composés a mis en évidence un caractère antiferromagnétique canté pour le composé de formule $Mn(H_2O)(PO_3-CH_2-C_6H_5)$ et antiferromagnétique pour le composé $Co(H_2O)(PO_3-CH_2-C_6H_5)$. Concernant le comportement magnétique des composés substitués, nous avons pu mettre en évidence un comportement magnétique de type « exchange bias » rarement observé dans les matériaux massifs et généralement obtenu avec des nanoparticules magnétiques de type core-shell ou des films minces. L'apparition de ce comportement a également pu être reliée au taux de substitution, car, comme nous l'avons montré, seuls les composés riches en manganèse de formule $Co_{0.5}Mn_{0.5}(H_2O)(PO_3-CH_2-C_6H_5)$ et $Co_{0.25}Mn_{0.75}(H_2O)(PO_3-CH_2-C_6H_5)$ présentent cette propriété laissant conclure que ce comportement est piloté par le taux de manganèse.

La deuxième série de métallophosphonate présentés dans cette étude a été obtenue en engageant dans des synthèses hydrothermales l'acide 2-nitrophenylphosphonique ainsi que du nitrate de zinc et/ou du nitrate du cobalt en quantité variable. De cette manière quatre composés de formule $Co_3-(PO_3C_6NO_2H_4)_2(OH)_2$, $Co_{2.33}Zn_{0.67}(O_3P-C_6H_4-NO_2)_2(OH)_2$, $Co_1Zn_2(O_3P-C_6H_4-NO_2)_2(OH)_2$, $Zn_2-(PO_3C_6NO_2H_4)_2(H_2O)$ ont été synthétisés. Dans ce chapitre nous avons mis en évidence, grâce à la diffraction des rayons-X sur monocristal le caractère lamellaire de la structure pour trois de ces composés : $Co_3(PO_3C_6NO_2H_4)_2(OH)_2$, $Co_{2.33}Zn_{0.67}(O_3P-C_6H_4-NO_2)_2(OH)_2$, $Zn_2(PO_3C_6NO_2H_4)_2(H_2O)$. Le réseau inorganique du composé tout cobalt est constitué de chaînes de cobalt tétraédriques reliées

entre elles par des atomes de cobalt en site octaédrique. Les substitutions des atomes de cobalt en site tétraédriques par différents taux d'atomes de zinc ont été entreprises suite à cette résolution structurale et mises en évidence par cette même méthode. Pour le composé synthétisé à partir de zinc uniquement sa couche inorganique montre des différences notables avec celle du composé tout cobalt, car celle-ci se compose de dimères de tétraèdres de zinc reliés entre eux par les groupements phosphonates (Figure 138).

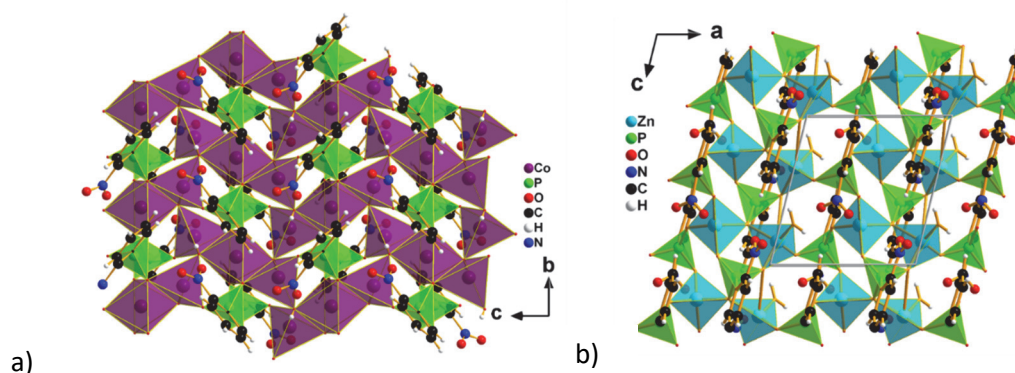


Figure 138 : a) Représentation suivant le plan bc du composé de formule $\text{Co}_3(\text{PO}_3\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_4)_2(\text{OH})_2$ mettant en évidence la couche inorganique du composé. b) représentation suivant le plan bc du composé de formule $\text{Zn}_2(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})$ mettant en évidence la couche inorganique du composé.

À la suite de ces résolutions structurales nous avons pu caractériser les propriétés magnétiques de ces matériaux et avons pu mettre en évidence pour les composés de formule $\text{Co}_3-(\text{PO}_3\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_4)_2(\text{OH})_2$, $\text{Co}_{2.33}\text{Zn}_{0.67}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2)_2(\text{OH})_2$, la présence de composante ferromagnétique dans ces matériaux ainsi qu'un caractère magnétique d'ion cobalt isolé pour le composé de formule $\text{Co}_1\text{Zn}_2(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2)_2(\text{OH})_2$. Cette étude a permis de prouver qu'il était possible de moduler les propriétés magnétiques d'un matériau hybride ferromagnétique en suivant la fermeture progressive de son cycle d'hystérésis en fonction de l'augmentation du taux de substitution par des atomes diamagnétiques (Figure 139).

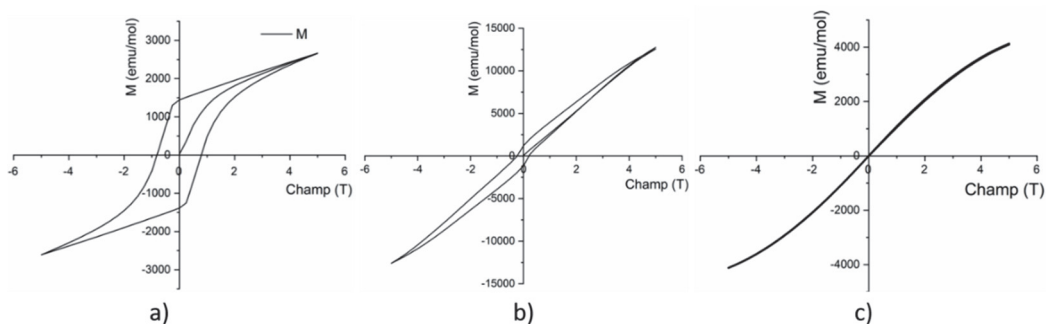


Figure 139 : Courbes d'aimantation en fonction du champ appliqué à la température de 5K pour les composés de formule a) $\text{Co}_3(\text{PO}_3\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_4)_2(\text{OH})_2$, b) $\text{Co}_{2.33}\text{Zn}_{0.67}(\text{PO}_3\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_4)_2(\text{OH})_2$, c) $\text{CoZn}_2(\text{PO}_3\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_4)_2(\text{OH})_2$

La troisième série de métallophosphonate étudiée a été réalisée en engageant l'acide 6-hydroxy-2-naphthylphosphonique ainsi que plusieurs sels de métaux de transitions à base de cobalt, manganèse, cuivre et zinc. Les analyses cristallographiques effectuées sur ces matériaux ont montré que tous ces composés possèdent une couche inorganique pseudo-pérovskite similaire à celle des composés obtenus avec l'acide benzylphosphonique. Cette dernière est constituée d'octaèdres de cation de métaux de transition reliés par des tétraèdres PO_3C régulièrement espacés par une double couche organique constituée des cycles de naphthalène. La cohésion de la structure est assurée par une molécule d'eau libre située entre les feuillets organiques. De plus cette étude nous a permis de mettre en évidence une différence notable entre la structure du composé au manganèse et celle du composé au cuivre. Effectivement la structure manganèse possède une organisation en zigzag des cycles naphthalène quand la structure au cuivre possède elle un agencement parallèle de ces derniers (Figure 140).

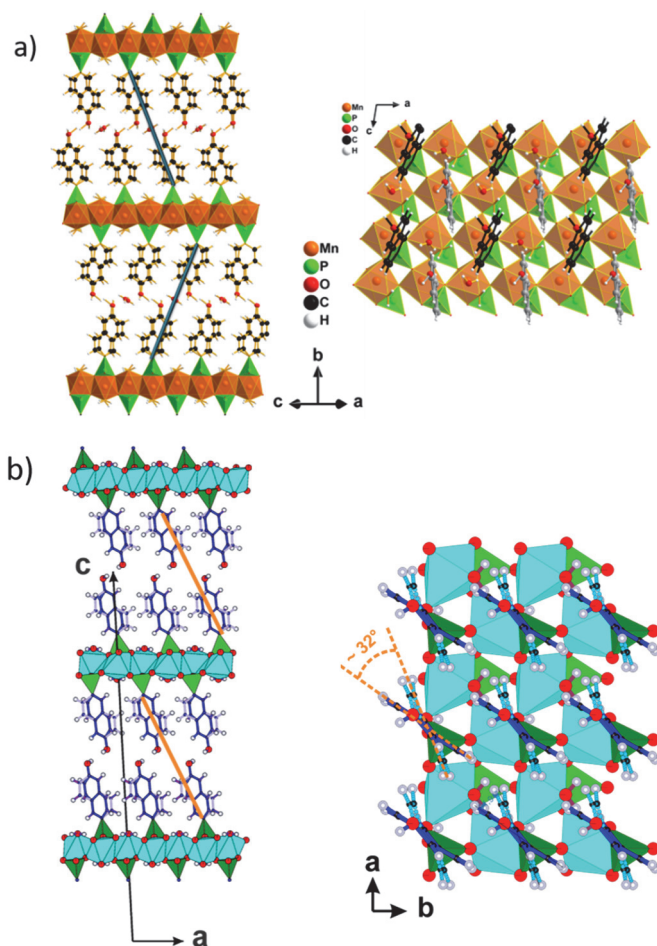


Figure 140 : a) Structure du composé $Mn(H_2O)(PO_3C_{10}H_6OH).(H_2O)_{0.5}$ suivant l'axe d'empilement et sa couche inorganique. b) Structure du composé $Cu(H_2O)(PO_3C_{10}H_6OH).(H_2O)_{0.5}$ suivant l'axe d'empilement et sa couche inorganique.

Les études magnétiques ont montrées différents comportements pour ces matériaux : le composé de formule $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH})\cdot(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ possède un comportement antiferromagnétique canté, le composé $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH})\cdot(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ un comportement antiferromagnétique déjà observé pour des matériaux lamellaires à couche pseudo-pérovskite composée de cobalt ou manganèse. Quant au composé au cuivre de formule $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH})\cdot(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ celui-ci possède un comportement ferromagnétique qui n'a pas pu être expliqué au cours de cette thèse et qui ne se retrouve pas dans d'autres systèmes hybrides à couche pérovskite à notre connaissance. Lors de cette étude, nous avons également mis en évidence les propriétés de luminescence de ces quatre composés. Pour les composés à base de Co, Mn et Zn nous avons montré qu'en plus des propriétés d'émission induite par le ligand, une émission de type excimère ainsi que des bandes d'émission décalée dans le rouge étaient observées alors que pour le composé au cuivre la luminescence était éteinte comme cela est très souvent le cas pour ce métal.

Le dernier chapitre de cette thèse a été consacré à un composé synthétisé à partir de l'acide 2,1,3-Benzothiadiazole-4,7-diphosphonique et du nitrate de manganèse. La résolution structurale par diffraction des rayons-X sur monocristal a permis de mettre à jour le fait que la structure lamellaire de ce composé possède en son sein des canaux avec de l'eau libre. (Figure 141).

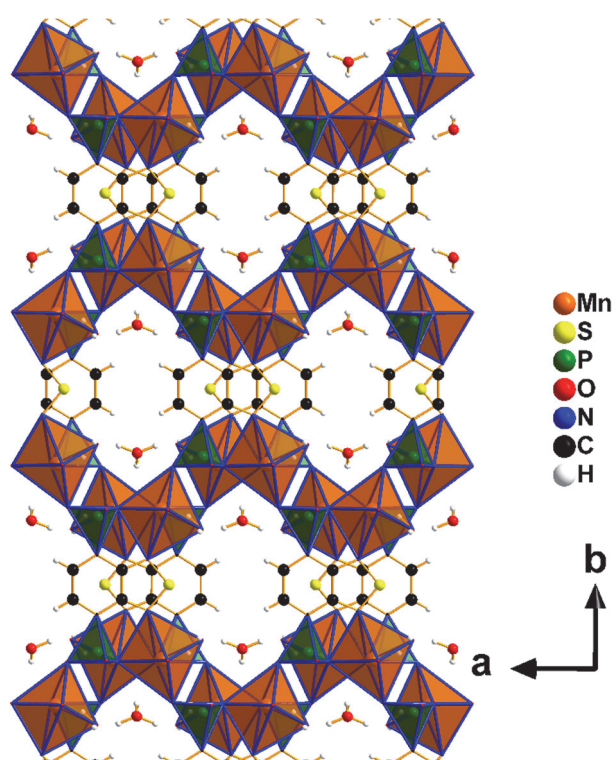


Figure 141 : Représentation suivant le plan ab du composé $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH})\cdot(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ mettant en évidence les canaux présents entre les couches inorganiques.

Cette caractéristique nous a donné la possibilité de mener une étude commune avec le Professeur Arnaud Travers du Laboratoire de Catalyse et de Spectroscopie de Caen afin de suivre par des

méthodes d'analyse spectroscopiques couplées à des méthodes d'analyse thermique (ATG/IR, DSC/IR) le processus de déshydratation du composé en température et de mettre en relation ces dernières avec la variation structurale du composé. La conclusion de cette étude a montré que la déshydratation de ce composé était probablement un processus irréversible qui reste à confirmer définitivement par des études spectroscopiques ou structurales sous flux gazeux riche en eau. Quant aux propriétés magnétiques de ce composé, elles sont directement reliées à la présence de dimère de manganèse isolé dans son réseau inorganique et sont du type antiferromagnétique.

Les perspectives de ce travail s'inscrivent dans une continuité de recherche de nouveau métallophosphonates sur la base des résultats obtenus. Lors de cette étude, nous avons montré qu'il était possible d'influencer les propriétés magnétiques des matériaux hybrides par substitutions dans le cadre de synthèse hydrothermale. Il serait dans un premier temps intéressant de revisiter certains systèmes déjà étudiés au laboratoire dans cette optique. Il serait également intéressant d'envisager la synthèse de matériaux aux propriétés magnétiques modulables composées de ligand organique luminescent et de voir l'influence de cette modulation sur les propriétés magnétiques et/ou de luminescence conduisant à de potentielles synergies. Certains points restent également à être éclaircis tels que l'explication du comportement magnétique du composé $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH})\cdot(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ qui devrait être investigué pour permettre de comprendre ses propriétés. Concernant ce composé il serait intéressant de comprendre le mécanisme permettant d'obtenir un sous-réseau inorganique de type pseudo-pérovskite peu commun plutôt que constitué de dimères. Enfin le dernier chapitre de cette thèse nous a également montré qu'un ligand possédant deux fonctions acides phosphoniques pouvait permettre l'obtention de matériaux hybride de types MOFs. Même si ce résultat n'est pas innovant cette piste mérite d'être explorée, car elle laisse présager qu'il est possible de synthétiser de nouveaux matériaux hybrides de type MOF où la modulation des propriétés serait possible en effectuant des substitutions des cations métalliques formant le réseau inorganique.

ANNEXES

Annexe :

Chapitre III

A) données cristallographiques

Données cristallographiques du composé Mn (O₃P-CH₂-C₆H₅)(H₂O)

Positions atomiques et coefficients de déplacement thermique

Mn-O3P-CH2-C6H5											
		x/a	y/b	z/c	Uiso	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Mn1	Mn	0.25733(3)	-0.91569(13)	0.25		0,0204(4)	0,0124(3)	0,0132(4)	-0,0002(2)	-0,0024(8)	-0,0117(4)
P1	P	0.30527(4)	-0.8586(2)	0.7468(6)		0,0154(6)	0,0113(4)	0,0157(6)	0,0000(4)	0,0006(12)	-0,0136(8)
O1	O	0.19996(13)	-0.6636(7)	0.2523(19)		0,023(2)	0,0136(13)	0,034(2)	-0,0001(12)	-0,004(4)	-0,006(3)
O2	O	0.31232(10)	-1.2229(8)	0.2410(11)		0,035(2)	0,0231(17)	0,020(2)	0,0037(15)	-0,002(4)	-0,009(3)
O3	O	0.2844(3)	-0.7087(12)	0.5299(10)		0,051(4)	0,009(2)	0,011(2)	0,012(2)	-0,009(2)	-0,0023(16)
O4	O	0.2840(3)	-0.7335(12)	-0.0521(12)		0,045(4)	0,014(11)	0,026(3)	0,003(3)	0,026(3)	-0,005(2)
C-1	C	0.3625(2)	-0.7797(13)	0.729(3)		0,020(3)	0,018(2)	0,146(11)	-0,006(2)	-0,013(7)	0,042(6)
C-2	C	0.3955(3)	-0.8963(17)	0.6356(14)		0,023(4)	0,032(3)	0,030(4)	-0,004(3)	-0,001(3)	-0,005(3)
C-3	C	0.4058(3)	-0.779(2)	0.4303(17)		0,035(5)	0,050(5)	0,037(5)	-0,006(4)	0,006(4)	0,001(4)
C-4	C	0.4381(3)	-0.8931(17)	0.238(5)		0,051(6)	0,044(4)	0,111(11)	0,002(4)	-0,043(11)	-0,015(8)
C-5	C	0.4590(4)	-1.124(2)	0.355(2)		0,040(6)	0,068(6)	0,054(7)	0,008(5)	0,012(5)	-0,010(5)
C-6	C	0.4505(3)	-1.244(2)	0.563(2)		0,035(5)	0,044(5)	0,065(7)	0,009(4)	0,006(5)	-0,015(5)
C-7	C	0.4182(3)	-1.1304(14)	0.740(4)		0,037(5)	0,027(3)	0,113(9)	0,002(3)	0,036(9)	-0,016(7)
H1c-1	H	0.36618	-0.58629	0.72115	0.0737						
H2c-1	H	0.3717	-0.69232	0.8688	0.0737						
H1c-3	H	0.39201	-0.60722	0.39823	0.0487						
H1c-4	H	0.44276	-0.82779	0.08452	0.0829						
H1c-5	H	0.48283	-1.20476	0.27083	0.0645						
H1c-6	H	0.46663	-1.40577	0.54662	0.0577						
H1c-7	H	0.4144	-1.23348	0.90684	0.0708						
H1o2	H	0.30953	-1.3628	0.16585	0.0312						
H2o2	H	0.33513	-1.19495	0.31299	0.0312						

Distances interatomiques

Mn(PO ₃ -CH ₂ -C ₆ H ₆).H ₂ O			
Atomes 1,2	d 1,2	atomes 1,2	d 1,2
Mn1—Mn1 ⁱ	3,8349(7)	P1—H1c-1	2,265
Mn1—Mn1 ⁱⁱ	3,8349(7)	P1—H2c-1	2,265
Mn1—Mn1 ⁱⁱⁱ	3,8349(7)	O2—H1o2	0,820(7)
Mn1—Mn1 ^{iv}	3,8349(7)	O2—H2o2	0,820(6)
Mn1—P1 ^v	3,276(4)	C-1—C-2	1,429(14)
Mn1—P1	3,250(4)	C-1—H1c-1	0,96
Mn1—P1 ⁱ	2,8916(14)	C-1—H2c-1	0,96
Mn1—P1 ⁱⁱⁱ	3,3387(14)	C-2—C-3	1,391(11)
Mn1—O1	2,139(3)	C-2—C-7	1,391(14)
Mn1—O2	2,250(3)	C-3—C-4	1,54(2)
Mn1—O3	2,094(8)	C-3—H1c-3	0,96
Mn1—O3 ⁱ	2,290(8)	C-4—C-5	1,464(18)
Mn1—O4	2,119(8)	C-4—H1c-4	0,96
Mn1—O4 ⁱⁱ	2,332(8)	C-5—C-6	1,391(15)
P1—O1 ⁱⁱ	1,8508(3)	C-5—H1c-5	0,96
P1—O3	1,553(9)	C-6—C-7	1,51(2)
P1—O4 ^{vi}	1,507(9)	C-6—H1c-6	0,956(9)
P1—C-1	1,756(7)	C-7—H1c-7	1,09(2)
(i) 0.5-x, -0.5+y, -0.5+z; (ii) 0.5-x, -0.5+y, 0.5+z; (iii) 0.5-x, 0.5+y, -0.5+z; (iv) 0.5-x, 0.5+y, 0.5+z; (v) x, y, -1+z; (vi) x, y, 1+z.			

Données angulaires

atome1-2-3	angle	atome1-2-3	angles
O1—Mn1—P1i	84.31(14)	O3—P1—Mn1iv	53.4(3)
O1—Mn1—O2	173.5(2)	O3—P1—C-1	101.0(7)
O1—Mn1—O3i	85.3(3)	O4iii—P1—Mn1iv	51.9(4)
O1—Mn1—O4ii	86.8(4)	O4iii—P1—O1ii	111.7(6)
O2—Mn1—P1i	89.20(17)	O4iii—P1—O3	105.3(3)
O2—Mn1—O3i	88.9(3)	O4iii—P1—C-1	114.6(8)
O2—Mn1—O4ii	88.0(4)	C-1—P1—Mn1iv	117.9(3)
O3i—Mn1—P1i	32.5(2)	P1v—O1—Mn1	131.2(3)
O3—Mn1—P1i	128.3(3)	Mn1—O3—Mn1iv	119.7(5)
O3—Mn1—O1	92.8(4)	P1—O3—Mn1iv	94.1(4)

O3—Mn1—O2	91.7(3)	P1—O3—Mn1	125.1(5)
O3—Mn1—O3i	160.7(4)	Mn1—O4—Mn1v	121.0(4)
O3—Mn1—O4ii	97.2(4)	P1vi—O4—Mn1	128.2(6)
O3—Mn1—O4	106.7(3)	P1vi—O4—Mn1v	96.9(5)
O4—Mn1—P1i	125.1(3)	C-2—C-1—P1	135.1(10)
O4ii—Mn1—P1i	31.1(2)	C-1—C-2—C-3	107.9(13)
O4—Mn1—O1	93.3(4)	C-1—C-2—C-7	124.6(17)
O4—Mn1—O2	90.0(4)	C-3—C-2—C-7	127.5(17)
O4—Mn1—O3i	92.6(4)	C-2—C-3—C-4	128.1(14)
O4ii—Mn1—O3i	63.55(19)	C-5—C-4—C-3	98.8(19)
O4—Mn1—O4ii	156.1(5)	C-6—C-5—C-4	132.0(16)
O1ii—P1—Mn1iv	133.1(2)	C-5—C-6—C-7	125.6(16)
O1ii—P1—O3	115.1(6)	C-2—C-7—C-6	106.(3)
O1ii—P1—C-1	108.9(4)		
(i) 1/2-x, -1/2+y, -1/2+z; (ii) 1/2-x, -1/2+y, 1/2+z; (iii) x, y, 1+z; (iv) 1/2-x, 1/2+y, 1/2+z; (v) 1/2-x, 1/2+y, -1/2+z; (vi) x, y, -1+z.			

Données cristallographiques du composé Co (O₃P-CH₂-

C₆H₅)(H₂O)

Position atomique et coefficients de déplacement thermique

Elem.	Symbol	x/a	y/b	z/c	Uiso/eq	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Co	Co1	0.2219	0.00000	0.4936(2)	0.005(2)	0.017(3)	0.000	-0.006(4)	0.00000	0.0040	0.0030
Co	Co2	0.3627	0.50000	0.0071(2)	0.016(3)	0.021(4)	0.000	0.003(4)	0.00000	0.0050	0.0050
P	P1	0.901(3)	0.50000	-0.0553	0.009(4)	0.002(6)	0.000	-0.001(5)	0.00000	0.0090	0.0070
P	P2	-0.358(3)	0.00000	0.5513(4)	0.003(4)	0.016(6)	0.000	-0.005(5)	0.00000	0.0070	0.0060
C	C2	1.01911	0.50000	-0.10975	0.0249						
C	C3	0.41675	0.50000	0.33376	0.0421						
C	C4	0.39770	0.50000	0.18524	0.0347						
C	C5	0.16199	0.00000	0.30891	0.0757						
C	C6	0.14674	0.60887	0.21016	0.0624						
C	C9	0.88279	0.61156	-0.14415	0.0345						
C	C10	0.52087	0.67591	0.29845	0.0604						

C	C1	0.06780	0.50000	0.38939	0.1118						
C	C7	0.01563	1.12763	0.19746	0.3177						
C	C12	0.05691	0.17945	0.34701	0.0432						
O	O1	0.518(8)	0.00000	0.4393	0.013(10)						
O	O2	0.086(9)	0.50000	0.0595	0.018(10)						
O	O3	-0.478(6)	0.203	0.5302(8)	0.019(7)						
O	O4	1.067(5)	0.279	-0.0331	0.005(6)						
O	O5	0.613(11)	0.50000	-0.0519	0.027(10)						
O	O6	-0.024(7)	0.00000	0.5475	0.003(8)						
C	C13	0.64811	0.50000	-0.16640	0.0375						
C	C14	0.51654	0.33769	0.15754	0.0380						
C	C15	0.18188	0.60592	0.35847	0.0380						
C	C8	0.38209	0.10356	0.29260	0.0380						

Annexe :

Chapitre IV

Données cristallographiques du composé $\text{Co}_3(\text{PO}_3\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_4)_2(\text{OH})_2$ (1)

Positions atomiques et coefficient de déplacement thermique

Atome	x	y	z	U	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Co2	0,5	0	0,5		0.0197(4)	0.0116(4)	0.0098(4)	0.0010(3)	0.0039(3)	0.0004(3)
Co1	0.56654(4)	0.29179(10)	0.77939(5)		0.0284(3)	0.0150(3)	0.0142(3)	0.0000(3)	0.0089(2)	0.0002(2)
P1	0.62900(7)	0.51084(19)	0.53764(10)		0.0167(5)	0.0116(6)	0.0110(5)	0.0003(4)	0.0041(4)	-0.0005(4)
O6	0.5414(2)	-0.0280(6)	0.6958(3)		0.0217(17)	0.0138(17)	0.0112(15)	0.0037(13)	0.0029(13)	0.0000(11)
O3	0.58254(19)	0.7275(5)	0.4633(3)		0.0244(16)	0.0128(15)	0.0165(15)	0.0040(12)	0.0067(12)	0.0016(11)
O2	0.59989(18)	0.2678(5)	0.4671(3)		0.0212(15)	0.0125(15)	0.0138(14)	-0.0020(12)	0.0040(12)	-0.0017(11)
O1	0.61905(19)	0.5094(5)	0.6750(3)		0.0275(17)	0.0161(16)	0.0127(15)	-0.0033(12)	0.0082(12)	-0.0008(11)
O4	0.7339(3)	0.1202(7)	0.6817(4)		0.037(2)	0.035(2)	0.049(3)	-0.0005(18)	-0.0022(19)	0.0123(18)
O5	0.8668(3)	0.1606(10)	0.7868(5)		0.055(3)	0.103(5)	0.101(4)	-0.010(3)	-0.038(3)	0.062(4)
C1	0.7466(3)	0.5568(8)	0.5436(4)		0.020(2)	0.023(3)	0.016(2)	-0.0009(18)	0.0036(17)	-0.0037(16)
C2	0.8185(3)	0.4320(9)	0.6209(4)		0.024(3)	0.027(3)	0.026(3)	0.000(2)	0.003(2)	-0.0030(19)
C3	0.9055(3)	0.4977(11)	0.6278(6)		0.022(3)	0.056(4)	0.045(4)	0.003(3)	-0.002(3)	-0.008(3)
C4	0.9239(4)	0.6907(12)	0.5548(6)		0.024(3)	0.070(5)	0.053(4)	-0.015(3)	0.014(3)	-0.011(3)
C5	0.8555(4)	0.8142(11)	0.4764(6)		0.035(3)	0.051(4)	0.048(4)	-0.017(3)	0.017(3)	0.005(3)
C6	0.7685(3)	0.7496(10)	0.4707(5)		0.027(3)	0.037(3)	0.031(3)	-0.004(2)	0.009(2)	0.005(2)
N1	0.8048(3)	0.2225(8)	0.7017(4)		0.034(3)	0.034(3)	0.038(3)	0.008(2)	-0.006(2)	0.005(2)
H6B	0.577(3)	-0.107(10)	0.710(5)	0.026(17)						
H4	0.98350	0.73790	0.55870	0.0580						
H5	0.86820	0.94610	0.42520	0.0520						
H3	0.95230	0.41060	0.68250	0.0510						
H6	0.72250	0.83870	0.41570	0.0380						

Distance inter atomique

Atoms 1,2	d 1,2 [Å]	Atoms 1,2	d 1,2 [Å]
Co2—O3 ⁱ	2.051(3)	O3—Co2 ^{vii}	2.051(3)
Co2—O3 ⁱⁱ	2.051(3)	O2—Co1 ^{viii}	1.996(3)
Co2—O6	2.065(3)	O4—N1	1.207(5)
Co2—O6 ⁱⁱⁱ	2.065(3)	O5—N1	1.215(6)
Co2—O2 ⁱⁱⁱ	2.209(3)	C1—C6	1.395(6)
Co2—O2	2.209(3)	C1—C2	1.404(6)
Co1—O1	1.932(3)	C4—C5	1.371(8)
Co1—O6	1.953(3)	C4—C3	1.377(8)

Co1—O2 ^{iv}	1.996(3)	C4—H4	0.9500
Co1—O6 ^v	2.006(3)	C5—C6	1.381(7)
P1—O3	1.510(3)	C5—H5	0.9500
P1—O1	1.521(3)	C3—C2	1.381(7)
P1—O2	1.537(3)	C3—H3	0.9500
P1—C1	1.825(4)	C6—H6	0.9500
O6—Co1 ^{vi}	2.006(3)	C2—N1	1.475(6)
O6—H6B	0.68(5)		

Données angulaires

Atoms 1,2,3	Angle 1,2,3 [°]	Atoms 1,2,3	Angle 1,2,3 [°]	Atoms 1,2,3	Angle 1,2,3 [°]	Atoms 1,2,3	Angle 1,2,3 [°]
O3 ⁱ —Co2—O3 ⁱⁱ	180.00(15)	Co1—O6—H6B	113.(5)	O1—Co1—O2 ^{iv}	129.88(12)	C6—C5—H5	119.500
O3 ⁱ —Co2—O6	85.40(12)	Co1 ^{vi} —O6—H6B	108.(5)	O6—Co1—O2 ^{iv}	107.55(12)	C4—C3—C2	119.4(5)
O3 ⁱⁱ —Co2—O6	94.60(12)	Co2—O6—H6B	109.(4)	O1—Co1—O6 ^v	104.66(13)	C4—C3—H3	120.300
O3 ⁱ —Co2—O6 ⁱⁱⁱ	94.60(12)	P1—O3—Co2 ^{vii}	134.65(17)	O6—Co1—O6 ^v	114.12(8)	C2—C3—H3	120.300
O3 ⁱⁱ —Co2—O6 ⁱⁱⁱ	85.40(12)	P1—O2—Co1 ^{viii}	128.21(17)	O2 ^{iv} —Co1—O6 ^v	88.68(11)	C5—C6—C1	121.7(5)
O6—Co2—O6 ⁱⁱⁱ	180.000	P1—O2—Co2	128.55(15)	O3—P1—O1	112.21(16)	C5—C6—H6	119.200
O3 ⁱ —Co2—O2 ⁱⁱⁱ	87.31(11)	Co1 ^{viii} —O2—Co2	91.45(11)	O3—P1—O2	110.78(17)	C1—C6—H6	119.200
O3 ⁱⁱ —Co2—O2 ⁱⁱⁱ	92.69(11)	P1—O1—Co1	135.83(18)	O1—P1—O2	113.10(16)	C3—C2—C1	122.8(5)
O6—Co2—O2 ⁱⁱⁱ	81.68(11)	C6—C1—C2	115.6(4)	O3—P1—C1	105.36(19)	C3—C2—N1	115.8(5)
O6 ⁱⁱⁱ —Co2—O2 ⁱⁱⁱ	98.32(11)	C6—C1—P1	116.8(3)	O1—P1—C1	106.64(18)	C1—C2—N1	121.4(4)
O3 ⁱ —Co2—O2	92.69(11)	C2—C1—P1	127.4(4)	O2—P1—C1	108.28(18)	O4—N1—O5	122.7(5)
O3 ⁱⁱ —Co2—O2	87.31(11)	C5—C4—C3	119.5(5)	Co1—O6—Co1 ^{vi}	117.21(15)	O4—N1—C2	119.7(4)
O6—Co2—O2	98.32(11)	C5—C4—H4	120.300	Co1—O6—Co2	112.84(15)	O5—N1—C2	117.6(5)
O6 ⁱⁱⁱ —Co2—O2	81.68(11)	C3—C4—H4	120.300	Co1 ^{vi} —O6—Co2	95.50(13)		
O2 ⁱⁱⁱ —Co2—O2	180.000	C4—C5—C6	120.9(5)				
O1—Co1—O6	109.98(12)	C4—C5—H5	119.500				

(i) 1-x, 1-y, 1-z; (ii) x, -1+y, z; (iii) 1-x, -y, 1-z; (iv) x, 1/2-y, 1/2+z; (v) 1-x, 1/2+y, 3/2-z; (vi) 1-x, -1/2+y, 3/2-z; (vii) x, 1+y, z; (viii) x, 1/2-y, -1/2+z

Données cristallographiques du composé



Positions atomiques et coefficient de déplacement thermique

Atom	x/a	y/b	z/c	U [Å ²]	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Co1	1	0	1		0.01915(16)	0.01145(14)	0.00827(11)	-0.0008(1)	0.00301(9)	-0.00028(9)
Zn2	0.56614(1)	0.71175(4)	0.77915(2)		0.02688(12)	0.0149(1)	0.01231(9)	-0.00006(8)	0.00752(7)	0.00041(7)
Co2	0.56614(1)	0.71175(4)	0.77915(2)		0.02688(12)	0.0149(1)	0.01231(9)	-0.00006(8)	0.00752(7)	0.00041(7)
P1	0.62918(3)	0.49049(7)	0.53820(3)		0.01747(19)	0.01249(17)	0.01114(15)	-0.00005(13)	0.00357(12)	0.00048(11)
O1	0.60023(7)	0.73491(18)	0.46733(9)		0.0229(5)	0.0130(5)	0.0119(4)	0.0011(4)	0.0034(4)	0.0014(3)
O2	0.54193(7)	1.03130(18)	0.69657(9)		0.0215(5)	0.0142(5)	0.0110(4)	-0.0009(4)	0.0033(3)	0.0005(3)
O3	0.58217(7)	0.27329(19)	0.46431(10)		0.0239(6)	0.0153(5)	0.0152(4)	-0.0040(4)	0.0052(4)	-0.0012(4)
O4	0.61916(8)	0.49245(19)	0.67638(9)		0.0274(6)	0.0181(5)	0.0120(4)	0.0028(4)	0.0067(4)	0.0018(4)
O5	0.73444(10)	0.8817(3)	0.68201(14)		0.0374(8)	0.0348(8)	0.0468(8)	-0.0002(6)	-0.0011(6)	-0.0121(7)
N1	0.80534(12)	0.7770(3)	0.70213(16)		0.0336(9)	0.0342(9)	0.0336(8)	-0.0072(7)	-0.0063(7)	-0.0048(7)
C1	0.74656(10)	0.4440(3)	0.54389(14)		0.0199(7)	0.0211(7)	0.0177(6)	0.0016(6)	0.0043(5)	0.0031(5)
C2	0.81848(12)	0.5682(3)	0.62137(16)		0.0240(8)	0.0307(9)	0.0254(7)	-0.0012(7)	0.0014(6)	0.0034(7)
C3	0.76821(13)	0.2506(4)	0.47115(18)		0.0277(9)	0.0335(10)	0.0315(9)	0.0071(7)	0.0079(7)	-0.0045(7)
O6	0.86713(13)	0.8397(4)	0.7870(2)		0.0566(13)	0.0975(17)	0.0954(17)	0.0081(12)	-0.0390(11)	-0.0584(14)
C4	0.90591(13)	0.5022(4)	0.6279(2)		0.0228(10)	0.0566(15)	0.0448(12)	-0.0026(9)	-0.0010(8)	0.0036(10)
C5	0.85543(15)	0.1832(5)	0.4759(2)		0.0368(12)	0.0549(15)	0.0462(12)	0.0173(10)	0.0170(9)	-0.0031(10)
C6	0.92396(15)	0.3084(5)	0.5552(2)		0.024(1)	0.0690(16)	0.0516(13)	0.013(1)	0.0123(9)	0.0100(12)
H1c3	0.72136	0.16097	0.41592	0.0368						
H1c4	0.95329	0.59094	0.68262	0.0513						
H1c5	0.86808	0.04956	0.42408	0.0537						
H1c6	0.98420	0.26001	0.55958	0.0571						
H-o2	0.58734	1.13205	0.70933	0.0100						

Distance inter atomique

Atoms 1,2	d 1,2 [Å]	Atoms 1,2	d 1,2 [Å]	Atoms 1,2	d 1,2 [Å]
Co1—Zn2 ⁱ	3.0121(2)	O10—Co1 ^{viii}	2.2031(10)	Co1—Zn2 ⁱ	3.0121(2)
Co1—Zn2 ⁱⁱ	3.0121(2)	O10—Zn2 ^{ix}	1.9921(9)	Co1—Zn2 ⁱⁱ	3.0121(2)
Co1—O10 ⁱⁱⁱ	2.2031(10)	O16—Co1 ^{viii}	2.0704(9)	O10—Zn2 ^{ix}	1.9921(9)
Co1—O10 ^{iv}	2.2031(10)	O16—Zn2 ^{vi}	2.0043(10)	O16—Zn2 ^{vi}	2.0043(10)
Co1—O16 ^{iv}	2.0703(9)	O15—N13	1.214(2)	Zn2—Co1 ^{vi}	3.0121(2)
Co1—O16 ⁱⁱⁱ	2.0703(9)	N13—C4	1.465(2)	Zn2—O10 ^{vii}	1.9922(9)
Co1—O11 ^v	2.0454(10)	N13—O14	1.217(2)	Zn2—O16 ⁱ	2.0043(10)
Co1—O11	2.0453(10)	C3—C4	1.404(2)	Zn2—O16	1.9438(9)
Zn2—Co1 ^{vi}	3.0121(2)	C3—C8	1.394(2)	Zn2—O12	1.9254(10)
Zn2—O10 ^{vii}	1.9922(9)	C4—C5	1.393(2)		
Zn2—O16 ⁱ	2.0043(10)	C8—H8	0.9300		
Zn2—O16	1.9438(9)	C8—C7	1.391(2)		
Zn2—O12	1.9254(10)	C5—H5	0.9300		
P9—O10	1.5406(10)	C5—C6	1.373(3)		
P9—O11	1.5109(10)	C7—H7	0.9300		
P9—O12	1.5257(10)	C7—C6	1.378(3)		
P9—C3	1.8238(14)	C6—H6	0.9300		

Données angulaires

Atoms 1,2,3	Angle 1,2,3 [°]	Atoms 1,2,3	Angle 1,2,3 [°]	Atoms 1,2,3	Angle 1,2,3 [°]
Zn2—Co1—Zn2 ⁱⁱ	180.000	O12—Zn2—O16	110.64(4)	Co2 ⁱ —Co1—Co2 ⁱⁱ	180.000
O10 ^{iv} —Co1—Zn2 ⁱⁱ	41.38(2)	O10—P9—C3	108.12(6)	O10 ^{iv} —Co1—Co2 ⁱⁱ	41.38(2)
O10 ⁱⁱⁱ —Co1—Zn2 ⁱ	41.38(2)	O11—P9—O10	110.96(5)	O10 ⁱⁱⁱ —Co1—Co2 ⁱ	41.38(2)
O10 ⁱⁱⁱ —Co1—Zn2 ⁱⁱ	138.62(2)	O11—P9—O12	111.91(6)	O10 ⁱⁱⁱ —Co1—Co2 ⁱⁱ	138.62(2)
O10 ^{iv} —Co1—Zn2 ⁱ	138.62(2)	O11—P9—C3	105.59(6)	O10 ^{iv} —Co1—Co2 ⁱ	138.62(2)
O10 ^{iv} —Co1—O10 ⁱⁱⁱ	180.00(5)	O12—P9—O10	113.12(5)	O12—Co2—O16	110.64(4)
O16 ^{iv} —Co1—Zn2 ⁱⁱ	138.51(3)	O12—P9—C3	106.69(6)	O16 ^{iv} —Co1—Co2 ⁱⁱ	138.51(3)
O16 ⁱⁱⁱ —Co1—Zn2 ⁱ	138.51(3)	Zn2 ^{ix} —O10—Co ^{viii}	91.64(4)	O16 ⁱⁱⁱ —Co1—Co2 ⁱ	138.51(3)
O16 ⁱⁱⁱ —Co1—Zn2 ⁱⁱ	41.49(3)	P9—O10—Co1 ^{viii}	128.23(6)	O16 ⁱⁱⁱ —Co1—Co2 ⁱⁱ	41.49(3)
O16 ^{iv} —Co1—Zn2 ⁱ	41.49(3)	P9—O10—Zn2 ^{ix}	127.43(6)	O16 ^{iv} —Co1—Co2 ⁱ	41.49(3)
O16 ^{iv} —Co1—O10 ^{iv}	98.30(4)	Zn2—O16—Co ^{viii}	112.14(4)	Co2 ^{ix} —O10—Co ^{viii}	91.64(4)
O16 ⁱⁱⁱ —Co1—O10 ^{iv}	81.70(4)	Zn2 ^{vi} —O16—Co ^{viii}	95.32(4)	P9—O10—Co2 ^{ix}	127.43(6)
O16 ⁱⁱⁱ —Co1—O10 ⁱⁱⁱ	98.30(4)	Zn2—O16—Zn2 ^{vi}	117.25(5)	Co2—O16—Co ^{viii}	112.14(4)
O16 ^{iv} —Co1—O10 ⁱⁱⁱ	81.70(4)	P9—O11—Co1	135.44(6)	Co2 ^{vi} —O16—Co ^{viii}	95.32(4)
O16 ⁱⁱⁱ —Co1—O16 ^{iv}	180.000	P9—O12—Zn2	135.28(6)	Co2—O16—Co2 ^{vi}	117.25(5)
O11—Co1—Zn2 ⁱ	101.94(3)	O15—N13—C4	119.71(14)	O11—Co1—Co2 ⁱ	101.94(3)
O11—Co1—Zn2 ⁱⁱ	78.06(3)	O15—N13—O14	122.38(19)	O11—Co1—Co2 ⁱⁱ	78.06(3)
O11 ^v —Co1—Zn2 ⁱ	78.06(3)	O14—N13—C4	117.92(18)	O11 ^v —Co1—Co2 ⁱ	78.06(3)
O11 ^v —Co1—Zn2 ⁱⁱ	101.94(3)	C4—C3—P9	127.26(12)	O11 ^v —Co1—Co2 ⁱⁱ	101.94(3)
O11 ^v —Co1—O10 ^{iv}	92.71(4)	C8—C3—P9	116.59(11)	O10 ^{vii} —Co2—Co1 ^{vi}	46.98(3)

O11—Co1—O10 ^{iv}	87.29(4)	C8—C3—C4	115.92(14)	O10 ⁱⁱⁱ —Co2—O16 ⁱ	88.83(4)
O11—Co1—O10 ⁱⁱⁱ	92.71(4)	C3—C4—N13	121.61(14)	O16 ⁱ —Co2—Co ^{vi}	43.19(3)
O11 ^v —Co1—O10 ⁱⁱⁱ	87.29(4)	C5—C4—N13	115.70(16)	O16—Co2—Co ^{vi}	129.29(3)
O11—Co1—O16 ⁱⁱⁱ	86.23(4)	C5—C4—C3	122.69(17)	O16—Co2—O10 ⁱⁱⁱ	108.24(4)
O11 ^v —Co1—O16 ⁱⁱⁱ	93.77(4)	C3—C8—H8	119.100	O16—Co2—O16 ⁱ	114.34(3)
O11 ^v —Co1—O16 ^{iv}	86.23(4)	C7—C8—C3	121.82(17)	O12—Co2—Co1 ^{vi}	118.62(3)
O11—Co1—O16 ^{iv}	93.77(4)	C7—C8—H8	119.100	O12—Co2—O10 ⁱⁱⁱ	128.41(4)
O11—Co1—O11 ^v	180.000	C4—C5—H5	120.400	O12—Co2—O16 ⁱ	104.31(4)
O10 ⁱⁱⁱ —Zn2—Co1 ^{vi}	46.98(3)	C6—C5—C4	119.20(19)		
O10 ⁱⁱⁱ —Zn2—O16 ⁱ	88.83(4)	C6—C5—H5	120.400		
O16—Zn2—Co ^{vi}	43.19(3)	C8—C7—H7	119.900		
O16—Zn2—Co ^{vi}	129.29(3)	C6—C7—C8	120.29(19)		
O16—Zn2—O10 ⁱⁱⁱ	108.24(4)	C6—C7—H7	119.900		
O16—Zn2—O16 ⁱ	114.34(3)	C5—C6—C7	120.06(18)		
O12—Zn2—Zn1 ^{vi}	118.62(3)	C5—C6—H6	120.000		
O12—Zn2—O10 ⁱⁱⁱ	128.41(4)	C7—C6—H6	120.000		
O12—Zn2—O16 ⁱ	104.31(4)				

Données cristallographiques du composé $Zn_2(PO_3C_6NO_2H_4)_2(H_2O)$ (1)

Positions atomiques et coefficient de déplacement thermique

Atom	x/a	y/b	z/c	U [Å ²]	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Zn1	0.0107(3)	0.24352(10)	0.3399(3)		0.0231(13)	0.080(2)	0.0255(13)	-0.0040(13)	0.0056(10)	0.0103(13)
Zn2	-0.4479(3)	0.2325(1)	0.2282(3)		0.0284(14)	0.077(2)	0.0108(11)	0.0001(13)	0.0026(10)	0.0001(12)
P1	0.3394(6)	0.30796(19)	0.3833(5)		0.023(2)	0.072(4)	0.016(2)	-0.001(2)	0.0033(19)	0.000(2)
P2	-0.2114(7)	0.19575(18)	0.5762(5)		0.035(3)	0.055(3)	0.015(2)	0.000(2)	0.008(2)	0.001(2)
O1	-0.2258(14)	0.2681(5)	0.2248(13)		0.022(6)	0.140(13)	0.010(6)	0.037(7)	0.024(5)	0.032(7)
O2	0.3669(15)	0.2744(4)	0.2464(12)		0.042(7)	0.050(8)	0.006(5)	0.011(6)	-0.010(5)	-0.008(5)
O4	0.4958(17)	0.3088(4)	0.5357(13)		0.064(9)	0.052(8)	0.010(6)	-0.010(7)	-0.008(6)	0.010(6)
O3	-0.0404(19)	0.2086(4)	0.5294(16)		0.076(11)	0.047(8)	0.034(8)	-0.012(8)	-0.022(8)	0.013(7)
O5	0.1584(13)	0.2954(5)	0.4297(12)		0.010(5)	0.114(11)	0.009(5)	0.012(6)	0.017(5)	-0.010(6)
N1	-0.126(2)	0.0932(7)	0.415(2)		0.04(1)	0.054(12)	0.049(12)	-0.01(1)	0.005(9)	-0.006(10)
O7	-0.144(2)	0.1296(6)	0.3361(19)		0.092(13)	0.091(13)	0.038(9)	0.011(10)	0.039(9)	0.004(9)
O9	-0.3753(15)	0.1976(5)	0.4393(15)		0.027(7)	0.092(11)	0.036(8)	0.009(7)	0.008(6)	0.020(7)
O8	0.255(3)	0.3854(6)	0.6114(18)		0.168(19)	0.089(13)	0.031(9)	-0.060(12)	0.040(11)	-0.001(8)
C8	0.328(2)	0.3684(7)	0.297(3)		0.028(10)	0.042(13)	0.054(14)	0.009(9)	-0.008(10)	0.011(10)
C9	-0.196(3)	0.1305(6)	0.832(2)		0.088(15)	0.021(10)	0.025(9)	-0.002(10)	0.042(10)	0.000(8)
C10	-0.190(2)	0.1345(7)	0.665(2)		0.027(10)	0.063(13)	0.012(9)	0.005(9)	-0.010(7)	0.004(8)
O6	-0.089(2)	0.0568(6)	0.360(2)		0.064(11)	0.094(13)	0.059(11)	0.016(10)	0.015(8)	-0.027(10)
N2	0.353(3)	0.4121(8)	0.565(2)		0.076(15)	0.082(15)	0.044(12)	-0.017(12)	0.032(11)	0.001(11)
C13	0.358(2)	0.4539(8)	0.314(3)		0.041(12)	0.047(14)	0.060(15)	0.000(11)	-0.003(11)	0.010(11)
O10	0.0934(19)	0.1905(5)	0.2238(15)		0.092(12)	0.067(10)	0.035(8)	0.033(8)	0.036(8)	0.008(7)
C15	0.341(2)	0.4111(7)	0.376(2)		0.03(1)	0.053(13)	0.037(11)	0.019(10)	0.017(9)	0.006(10)

C16	0.345(2)	0.4156(9)	0.059(3)		0.029(11)	0.075(17)	0.059(15)	-0.003(12)	0.001(11)	0.016(14)
C17	0.339(2)	0.3732(10)	0.121(2)		0.041(13)	0.12(2)	0.021(11)	0.021(14)	0.008(9)	0.023(13)
O11	0.455(3)	0.4396(7)	0.657(2)		0.153(19)	0.130(16)	0.059(12)	-0.086(15)	0.056(13)	-0.049(12)
C19	-0.128(2)	0.0491(7)	0.666(3)		0.056(14)	0.041(13)	0.055(14)	0.032(11)	0.007(11)	-0.007(11)
C20	-0.144(3)	0.0920(8)	0.592(2)		0.052(13)	0.058(14)	0.025(10)	-0.016(11)	0.027(10)	-0.006(10)
C21	-0.172(2)	0.0870(7)	0.915(2)		0.041(12)	0.074(15)	0.016(10)	0.010(12)	-0.010(9)	0.007(10)
C22	-0.137(2)	0.0458(8)	0.843(3)		0.032(11)	0.057(14)	0.053(14)	-0.006(10)	0.008(10)	0.020(11)
C23	0.367(2)	0.4574(8)	0.147(3)		0.034(11)	0.050(14)	0.063(15)	0.009(10)	0.018(11)	0.002(12)
H1c13	0.36396	0.48223	0.38190	0.0621						
H1c17	0.34163	0.34522	0.05277	0.0723						
H1c19	-0.11084	0.02070	0.60447	0.0621						
H1c21	-0.18045	0.08596	1.03006	0.0562						
H1c22	-0.11818	0.01592	0.90314	0.0572						
H1c23	0.38711	0.48746	0.09769	0.0579						
H1c9	-0.21858	0.15880	0.89118	0.0481						
H1c16	0.33274	0.41790	-0.05969	0.0671						
H1o10	0.12823	0.16817	0.17479	0.0731						

Distances interatomiques

Atoms 1,2	d 1,2 [Å]	Atoms 1,2	d 1,2 [Å]
Zn1—O1	1.960(19)	C10—C20	1.41(5)
Zn1—O3	1.83(2)	N2—C15	1.47(6)
Zn1—O5	1.74(2)	N2—O11	1.23(5)
Zn1—O10	1.81(2)	C13—C15	1.34(7)
Zn2—O1	1.95(2)	C13—C23	1.35(7)
Zn2—O2 ⁱ	1.87(2)	C13—H1c13	0.9600
Zn2—O4 ⁱⁱ	1.89(2)	O10—H1o10	0.8200
Zn2—O9	2.02(2)	C16—C17	1.26(7)
P1—O2	1.53(3)	C16—C23	1.35(6)
P1—C8	1.72(5)	C16—H1c16	0.9600
P2—O9	1.57(2)	C17—H1c17	0.9600
P2—C10	1.76(5)	C19—C20	1.55(5)
N1—O6	1.07(5)	C19—C22	1.45(6)
N1—C20	1.46(5)	C19—H1c19	0.9600
C8—C15	1.32(8)	C21—C22	1.40(6)
C9—C10	1.55(5)	C21—H1c21	0.9600
C9—C21	1.40(5)	C22—H1c22	0.9600
C9—H1c9	0.9600	C23—H1c23	0.9600

Données angulaires

Atoms 1,2,3	Angle 1,2,3 [°]	Atoms 1,2,3	Angle 1,2,3 [°]
O1—Zn1—O3	105.3(10)	C15—C13—C23	111.(4)
O1—Zn1—O5	115.7(11)	C15—C13—H1c13	124.710
O1—Zn1—O10	117.3(10)	C23—C13—H1c13	124.720
O3—Zn1—O5	103.9(9)	Zn1—O10—H1o10	180.000
O3—Zn1—O10	97.6(10)	C8—C15—N2	117.(5)
O5—Zn1—O10	113.7(10)	C8—C15—C13	147.(5)
O1—Zn2—O2 ⁱ	115.3(10)	N2—C15—C13	96.(4)
O1—Zn2—O4 ⁱⁱ	103.6(11)	C17—C16—C23	122.(4)
O1—Zn2—O9	102.4(9)	C17—C16—H1c16	118.770
O2 ⁱ —Zn2—O4 ⁱⁱ	116.(1)	C23—C16—H1c16	118.770
O2 ⁱ —Zn2—O9	110.5(10)	C16—C17—H1c17	116.500
O4 ⁱⁱ —Zn2—O9	107.9(10)	C20—C19—C22	123.(3)
O2—P1—C8	108.3(19)	C20—C19—H1c19	118.560
O9—P2—C10	96.8(15)	C22—C19—H1c19	118.560
Zn1—O1—Zn2	125.7(14)	N1—C20—C10	129.(3)
Zn2 ⁱⁱⁱ —O2—P1	128.5(13)	N1—C20—C19	101.(3)
O6—N1—C20	150.(4)	C10—C20—C19	114.(3)
Zn2—O9—P2	125.4(15)	C9—C21—C22	130.(3)
P1—C8—C15	144.(4)	C9—C21—H1c21	115.100
C10—C9—C21	116.(3)	C22—C21—H1c21	115.100
C10—C9—H1c9	121.780	C19—C22—C21	111.(3)
C21—C9—H1c9	121.780	C19—C22—H1c22	124.430
P2—C10—C9	114.(3)	C21—C22—H1c22	124.430
P2—C10—C20	123.(3)	C13—C23—C16	118.(4)
C9—C10—C20	113.(3)	C13—C23—H1c23	120.990
C15—N2—O11	138.(5)	C16—C23—H1c23	120.990
(i) -1+x, y, z; (ii) -1+x, 1/2-y, -1/2+z; (iii) 1+x, y, z.			

Annexe :

Chapitre IV

Données cristallographiques du composé $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH})\cdot(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$

(3)

Positions atomiques et coefficients de déplacements thermiques

Atom.	x/a	y/b	z/c	U[Å ²]	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Mn1	0.30385(13)	0.25522(2)	0.06267(18)		0.0165(5)	0.0192(5)	0.0165(4)	-0.0005(4)	0.0137(4)	0.0002(4)
Mn2	0.30307(12)	0.24428(2)	-0.43822(16)		0.0102(4)	0.0185(5)	0.0095(4)	0.0002(4)	0.0063(4)	0.0016(3)
P1	0.08464(19)	0.29196(3)	0.1261(3)		0.0034(6)	0.0103(7)	0.0184(7)	0.0116(5)	0.0066(6)	0.0105(5)
P2	0.5811(2)	0.29269(4)	0.1222(3)		0.0250(9)	0.0197(8)	0.0050(6)	-0.0135(7)	0.0129(7)	-0.0102(5)
O1	0.2619(5)	0.22259(9)	-0.2333(7)		0.0019(16)	0.030(2)	0.0125(18)	-0.0077(16)	0.0070(16)	-0.0082(15)
O2	0.4324(5)	0.21364(9)	0.3215(7)		0.0042(18)	0.020(2)	0.0057(17)	0.0011(17)	-0.0035(16)	0.0043(15)
O3	0.4323(6)	0.28616(9)	-0.1790(8)		0.036(3)	0.016(2)	0.032(2)	0.005(2)	0.032(3)	0.0037(18)
O4	0.1472(6)	0.29416(8)	-0.2579(9)		0.032(3)	0.019(2)	0.036(2)	0.015(2)	0.031(2)	0.0101(18)
O5	0.5478(5)	0.27803(9)	0.2696(7)		0.0116(19)	0.026(2)	0.0166(18)	0.0027(17)	0.0163(18)	0.0035(15)
O6	0.2577(6)	0.27706(9)	0.2658(8)		0.031(3)	0.0037(18)	0.021(2)	-0.0035(19)	0.019(2)	-0.0031(15)
O7	0.1439(5)	0.20496(6)	-0.7495(8)		0.013(2)	0.026(2)	0.020(2)	0.0049(19)	0.012(2)	-0.0014(18)
O8	0.5472(6)	0.22320(9)	-0.2318(7)		0.020(2)	0.0081(19)	0.0092(19)	0.0032(18)	0.0016(19)	-0.0030(15)
C9	0.1156(9)	0.33590(13)	0.1910(13)		0.036(4)	0.014(3)	0.040(4)	-0.002(3)	0.038(4)	-0.003(3)
C10	0.6123(8)	0.33534(15)	0.176(1)		0.007(3)	0.025(3)	0.001(2)	0.001(3)	-0.005(2)	0.004(2)
O9	0.8784(10)	0.48392(14)	0.5620(17)		0.082(7)	0.030(4)	0.161(7)	-0.013(4)	0.078(6)	-0.030(4)
O10	0.3837(12)	0.48309(14)	0.5503(18)		0.151(10)	0.026(4)	0.189(9)	-0.040(5)	0.126(8)	-0.053(5)
C4	0.7695(10)	0.34923(15)	0.3762(13)		0.021(4)	0.020(3)	0.027(3)	0.007(3)	0.011(3)	0.005(3)
C5	0.2679(10)	0.35038(14)	0.3038(13)		0.037(4)	0.010(3)	0.049(4)	-0.007(3)	0.036(4)	-0.005(3)
C6	-0.0117(10)	0.35322(15)	0.1345(14)		0.028(4)	0.020(4)	0.044(4)	-0.002(3)	0.024(4)	-0.006(3)
C7	0.1659(13)	0.40237(17)	0.3074(18)		0.062(7)	0.018(4)	0.070(6)	-0.007(4)	0.055(6)	-0.011(4)
C8	0.6567(12)	0.40410(18)	0.2575(17)		0.036(5)	0.022(4)	0.049(5)	-0.007(4)	0.020(5)	-0.003(3)
C11	0.4632(10)	0.35685(17)	0.0023(15)		0.014(4)	0.025(4)	0.051(5)	-0.003(3)	0.007(4)	-0.011(3)
C12	0.2941(12)	0.38371(17)	0.3692(17)		0.034(5)	0.019(4)	0.067(6)	-0.019(4)	0.033(5)	-0.018(4)
C13	0.8014(12)	0.38376(17)	0.4246(15)		0.035(5)	0.028(4)	0.034(4)	-0.002(4)	0.020(4)	-0.003(3)
C14	0.8421(14)	0.45078(17)	0.505(2)		0.063(7)	0.009(4)	0.095(8)	-0.001(4)	0.056(7)	-0.004(4)
C15	0.4874(13)	0.39003(19)	0.044(2)		0.029(5)	0.030(5)	0.096(7)	0.010(4)	0.029(5)	-0.008(5)
C16	0.1976(16)	0.43750(18)	0.3753(19)		0.086(9)	0.018(4)	0.081(7)	-0.010(5)	0.058(7)	-0.014(4)
C17	0.0144(12)	0.38663(17)	0.1940(16)		0.063(6)	0.021(4)	0.079(6)	0.007(4)	0.060(6)	-0.004(4)
C18	0.6750(13)	0.43852(18)	0.2918(18)		0.047(6)	0.023(4)	0.059(6)	-0.007(4)	0.026(5)	-0.019(4)
C19	0.9950(14)	0.4306(2)	0.680(2)		0.052(7)	0.037(5)	0.077(7)	-0.027(5)	0.036(6)	-0.030(5)
C20	0.4495(15)	0.3997(2)	0.491(2)		0.058(8)	0.033(5)	0.15(1)	-0.013(5)	0.065(8)	-0.035(6)
C21	0.9754(13)	0.39719(19)	0.6437(19)		0.038(6)	0.026(5)	0.069(6)	-0.007(4)	0.012(5)	-0.011(4)
C22	0.3597(19)	0.4506(3)	0.499(3)		0.094(11)	0.054(7)	0.115(10)	-0.036(7)	0.08(1)	-0.037(7)
C1	0.4810(17)	0.4319(3)	0.549(3)		0.091(10)	0.060(7)	0.193(13)	-0.047(7)	0.115(11)	-0.064(8)
O11	1.2220(16)	0.5029(2)	0.976(2)		0.168(12)	0.131(8)	0.154(9)	-0.078(7)	0.089(9)	-0.022(6)
H1c4	0.87111	0.33501	0.49977	0.0377						
H1c5	0.35378	0.33798	0.33670	0.0327						
H1c6	-0.11707	0.34251	0.05534	0.0409						
H1c11	0.34513	0.34805	-0.14448	0.0605						
H1c15	0.38523	0.40413	-0.07776	0.0869						
H1c16	0.11213	0.45093	0.33744	0.0820						
H1c17	-0.07377	0.39895	0.15594	0.0561						
H1c18	0.57323	0.45271	0.16892	0.0709						
H1c19	1.11149	0.44010	0.82297	0.0853						
H1c20	0.53843	0.38674	0.53437	0.1154						
H1c21	1.07756	0.38308	0.76433	0.0927						
H1c1	0.58737	0.44161	0.62537	0.1271						

H1o4	0.05425	0.30087	-0.32163	0.0274					
H2o4	0.18267	0.30176	-0.31204	0.0274					
H1o7	0.03496	0.20599	-0.87519	0.0248					
H2o7	0.19380	0.18935	-0.73926	0.0248					
H1-o9	0.77948	0.50199	0.52365	0.0150					
H1-o10	0.50244	0.49810	0.78031	0.0150					
H1o11	1.1480(16)	0.4932(2)	0.829(2)	0.2260					
H2o11	1.1908(16)	0.5130(2)	1.029(2)	0.2260					

Distances interatomiques

Atoms 1,2	d 1,2 [Å]	Atoms 1,2	d 1,2 [Å]
Mn1—O2	2.114(3)	C5—H1c5	0.958(11)
Mn1—O5	2.135(4)	C6—C17	1.394(9)
Mn1—O6	2.142(7)	C6—H1c6	0.957(9)
Mn2—O1	2.101(6)	C7—C12	1.409(18)
Mn2—O3	2.124(4)	C7—C16	1.462(9)
Mn2—O8	2.101(5)	C7—C17	1.380(17)
P1—O2 ⁱ	1.508(3)	C8—C13	1.362(11)
P1—O6	1.509(6)	C8—C15	1.414(11)
P1—O8 ⁱⁱ	1.549(7)	C8—C18	1.413(10)
P1—C9	1.819(5)	C11—C15	1.361(10)
P2—O1 ⁱⁱⁱ	1.576(5)	C11—H1c11	0.960(6)
P2—O3	1.505(4)	C12—C20	1.409(18)
P2—O5	1.530(7)	C13—C21	1.413(11)
P2—C10	1.759(6)	C14—C18	1.339(11)
O4—H1o4	0.805(6)	C14—C19	1.404(13)
O4—H2o4	0.855(8)	C15—H1c15	0.950(8)
O7—H1o7	0.826(4)	C16—C22	1.42(2)
O7—Mn1	0.816(5)	C16—H1c16	0.965(16)
C9—C5	1.379(13)	C17—H1c17	0.954(13)
C9—C6	1.378(14)	C18—H1c18	0.987(8)
C10—C4	1.325(8)	C19—C21	1.377(10)
C10—C11	1.433(9)	C19—H1c19	0.961(9)
O9—C14	1.383(9)	C20—C1	1.327(13)
O10—C22	1.346(11)	C20—Mn1	0.962(16)
C4—C13	1.437(9)	C21—H1c21	0.966(8)
C4—H1c4	0.952(6)	C22—C1	1.36(3)
C5—C12	1.396(8)	C1—H1c1	0.970(18)

(i) $-1/2+x, 1/2-y, -1/2+z$; (ii) $-1/2+x, 1/2-y, 1/2+z$; (iii) $1/2+x, 1/2-y, 1/2+z$.

Données angulaire

Atoms 1,2,3	Angle 1,2,3 [°]	Atoms 1,2,3	Angle 1,2,3 [°]
O2—Mn1—O5	93.42(16)	C13—C8—C15	118.3(7)
O2—Mn1—O6	93.5(2)	C13—C8—C18	121.7(8)
O5—Mn1—O6	101.3(2)	C15—C8—C18	120.1(8)
O1—Mn2—O3	93.5(2)	C10—C11—C15	120.3(7)
O1—Mn2—O8	101.6(2)	C10—C11—H1c11	119.9(6)
O3—Mn2—O8	91.95(18)	C15—C11—H1c11	119.8(8)
O2 ⁱ —P1—O6	113.7(4)	C5—C12—C7	121.5(10)
O2 ⁱ —P1—O8 ⁱⁱ	111.7(3)	C5—C12—C20	120.6(12)
O2 ⁱ —P1—C9	108.8(3)	C7—C12—C20	117.9(8)
O6—P1—O8 ⁱⁱ	105.5(3)	C4—C13—C8	117.6(7)
O6—P1—C9	108.8(3)	C4—C13—C21	122.5(7)
O8 ⁱⁱ —P1—C9	108.1(5)	C8—C13—C21	119.8(7)
O1 ⁱⁱⁱ —P2—O3	112.1(4)	O9—C14—C18	123.4(8)
O1 ⁱⁱⁱ —P2—O5	105.5(3)	O9—C14—C19	114.2(8)
O1 ⁱⁱⁱ —P2—C10	107.4(3)	C18—C14—C19	122.4(7)
O3—P2—O5	112.9(3)	C8—C15—C11	122.1(8)
O3—P2—C10	108.8(2)	C8—C15—H1c15	118.9(7)
O5—P2—C10	109.8(4)	C11—C15—H1c15	118.9(8)
Mn2—O1—P2 ⁱ	124.8(2)	C7—C16—C22	117.0(14)
Mn1—O2—P1 ⁱⁱⁱ	135.5(2)	C7—C16—H1c16	121.5(14)
Mn2—O3—P2	136.8(2)	C22—C16—H1c16	121.5(9)
H1o4—O4—H2o4	120.0(5)	C6—C17—C7	121.0(12)
Mn1—O5—P2	123.49(19)	C6—C17—H1c17	119.5(11)
Mn1—O6—P1	125.3(3)	C7—C17—H1c17	119.5(8)
H1o7—O7—H2o7	120.0(4)	C8—C18—C14	117.5(8)
Mn2—O8—P1 ^{iv}	124.54(19)	C8—C18—H1c18	121.2(8)
P1—C9—C5	119.2(7)	C14—C18—H1c18	121.3(7)
P1—C9—C6	118.5(7)	C14—C19—C21	119.4(8)
C5—C9—C6	122.2(6)	C14—C19—H1c19	120.4(8)
P2—C10—C4	123.5(5)	C21—C19—H1c19	120.2(9)
P2—C10—C11	120.2(4)	C12—C20—C1	124.2(15)
C4—C10—C11	116.2(6)	C12—C20—H1c20	117.8(8)
C10—C4—C13	125.4(7)	C1—C20—H1c20	118.0(15)
C10—C4—H1c4	117.3(6)	C13—C21—C19	119.1(8)
C13—C4—H1c4	117.3(6)	C13—C21—H1c21	120.4(7)
C9—C5—C12	118.1(10)	C19—C21—H1c21	120.5(9)
C9—C5—H1c5	121.0(6)	O10—C22—C16	116.2(17)
C12—C5—H1c5	121.(1)	O10—C22—C1	121.5(17)
C9—C6—C17	118.9(10)	C16—C22—C1	122.1(12)

C9—C6—H1c6	120.6(6)	C20—C1—C22	119.1(17)
C17—C6—H1c6	120.6(11)	C20—C1—H1c1	120.4(19)
C12—C7—C16	119.7(12)	C22—C1—H1c1	120.5(13)
C12—C7—C17	118.2(7)	H1o11—O11—H2o11	120.(2)
C16—C7—C17	122.0(13)		
(i) -1/2+x, 1/2-y, -1/2+z; (ii) -1/2+x, 1/2-y, 1/2+z; (iii) 1/2+x, 1/2-y, 1/2+z; (iv) 1/2+x, 1/2-y, -1/2+z.			

Données cristallographiques du composé $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH})\cdot(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$

(4)

Positions atomiques et coefficients de déplacements thermiques

Atom.	x/a	y/b	z/c	U[Å ²]	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Co1	0.25965(5)	0.75475(2)	0.78640(5)		0.01060(17)	0.01493(19)	0.01249(16)	- 0.00047(13)	0.00086(12)	- 0.00023(13)
Co2	0.75980(5)	0.75521(2)	0.28601(5)		0.01066(17)	0.01458(19)	0.01212(15)	- 0.00018(13)	0.00075(12)	0.00001(13)
P1A	0.54359(9)	0.79082(2)	0.56954(8)		0.0097(3)	0.0117(3)	0.0116(3)	-0.0002(2)	0.0004(2)	-0.0004(2)
P1B	1.04300(9)	0.70868(2)	0.56786(8)		0.0095(3)	0.0114(3)	0.0117(3)	0.0003(2)	0.0004(2)	0.0002(2)
O1	0.1103(3)	0.79289(5)	0.6378(3)		0.0159(9)	0.0213(11)	0.0185(9)	0.0034(8)	0.0027(7)	0.0032(8)
O1A	0.6677(7)	0.98252(8)	0.8861(5)		0.147(4)	0.0228(16)	0.072(2)	-0.022(2)	0.034(3)	-0.0213(16)
O1B	1.1761(6)	0.51665(7)	0.8706(5)		0.132(4)	0.0211(15)	0.057(2)	0.0167(19)	0.013(2)	0.0126(14)
O2	0.6138(3)	0.79381(5)	0.1386(3)		0.017(1)	0.0204(11)	0.0172(9)	0.0019(8)	0.0024(7)	0.0018(8)
O2A	0.5069(3)	0.77512(5)	0.7498(2)		0.0124(8)	0.0168(10)	0.0135(8)	-0.0018(7)	0.0013(6)	0.0019(7)
O2B	1.2271(2)	0.72400(5)	0.5323(2)		0.0117(8)	0.018(1)	0.0144(8)	-0.0023(7)	0.0010(6)	0.0020(7)
O3A	0.3875(3)	0.78572(5)	0.4138(2)		0.0120(8)	0.017(1)	0.0149(8)	-0.0010(7)	-0.0012(7)	-0.0003(7)
O3B	1.0088(2)	0.72414(5)	0.7497(2)		0.0126(8)	0.017(1)	0.0125(8)	0.0003(7)	0.0012(6)	-0.0019(7)
O4A	0.7266(2)	0.77523(5)	0.5330(2)		0.0111(8)	0.0178(10)	0.0129(8)	0.0011(7)	-0.0003(6)	-0.0007(7)
O4B	0.8871(3)	0.71440(5)	0.4127(2)		0.0123(8)	0.0163(10)	0.0147(8)	0.0007(7)	-0.0001(7)	0.0002(7)
C1A	0.5800(4)	0.83383(7)	0.6052(4)		0.0173(13)	0.0143(14)	0.0180(12)	-0.0004(10)	0.0004(9)	-0.0006(10)
C1B	1.0687(4)	0.66519(7)	0.5986(4)		0.0168(13)	0.0113(13)	0.0196(12)	0.000(1)	0.0007(9)	0.0005(9)
C2A	0.6543(5)	0.85284(8)	0.4740(4)		0.0398(19)	0.0211(16)	0.0282(15)	-0.0070(14)	0.0112(13)	-0.0028(12)
C2B	1.0395(6)	0.64375(8)	0.4470(4)		0.064(3)	0.0195(17)	0.0210(14)	0.0044(16)	0.0009(15)	-0.0016(12)
C3A	0.6847(6)	0.88575(9)	0.5002(5)		0.054(2)	0.0226(18)	0.0354(18)	-0.0096(16)	0.0164(17)	0.0008(14)
C3B	1.0553(7)	0.61063(9)	0.4698(5)		0.080(3)	0.0221(18)	0.0254(16)	0.0098(19)	0.0001(17)	-0.0050(13)
C4A	0.6448(6)	0.90161(8)	0.6590(5)		0.048(2)	0.0170(16)	0.0318(16)	-0.0049(14)	0.0068(15)	-0.0042(13)
C4B	1.1010(5)	0.59653(8)	0.6451(5)		0.049(2)	0.0151(15)	0.0280(15)	0.0048(14)	0.0026(14)	0.0019(12)

C5A	0.6774(7)	0.93583(9)	0.6906(6)		0.071(3)	0.0194(18)	0.043(2)	-0.0112(18)	0.013(2)	-0.0028(15)
C5B	1.1176(7)	0.56217(9)	0.6746(6)		0.085(3)	0.0161(18)	0.040(2)	0.0099(19)	0.004(2)	0.0008(15)
C6A	0.6415(8)	0.94971(10)	0.8470(6)		0.081(3)	0.020(2)	0.052(3)	-0.009(2)	0.013(2)	-0.0113(17)
C6B	1.1599(7)	0.55015(9)	0.8475(6)		0.064(3)	0.0183(18)	0.044(2)	0.0065(18)	0.0048(19)	0.0097(15)
C7A	0.5684(8)	0.93119(11)	0.9789(7)		0.109(5)	0.030(2)	0.050(3)	-0.012(3)	0.030(3)	-0.0205(19)
C7B	1.1872(7)	0.57098(10)	0.9985(5)		0.072(3)	0.027(2)	0.0349(19)	0.008(2)	0.0029(19)	0.0127(15)
C8A	0.5353(7)	0.89831(10)	0.9515(6)		0.082(3)	0.028(2)	0.038(2)	-0.007(2)	0.022(2)	-0.0108(16)
C8B	1.1705(7)	0.60413(9)	0.9737(5)		0.073(3)	0.0222(18)	0.0283(17)	0.0037(19)	-0.0034(17)	0.0044(14)
C9A	0.5729(5)	0.88273(8)	0.7910(4)		0.048(2)	0.0185(16)	0.0266(15)	-0.0022(15)	0.0071(14)	-0.0045(12)
C9B	1.1269(5)	0.61756(8)	0.7963(4)		0.0382(18)	0.0162(15)	0.0234(14)	-0.0006(13)	0.0007(12)	0.0032(11)
C10A	0.5405(5)	0.84902(8)	0.7599(4)		0.0364(17)	0.0159(15)	0.0223(13)	-0.0017(13)	0.0072(12)	-0.0021(11)
C10B	1.1107(5)	0.65178(8)	0.7689(4)		0.0422(19)	0.0149(15)	0.0214(13)	0.0017(13)	-0.0008(12)	-0.0012(11)
O3	1.2568(10)	0.49720(15)	1.2157(7)		0.174(6)	0.096(4)	0.080(3)	-0.030(4)	-0.030(4)	0.048(3)
H3C	1.17143	0.48177	1.25324	0.36(10)						
H3D	1.32631	0.50508	1.32732	0.28(7)						
H1A	-0.01689	0.79134	0.65248	0.10(2)						
H1B	0.11036	0.78798	0.51188	0.10(2)						
H1AA	0.66985	0.99276	0.79154	0.1180						
H1BA	1.18798	0.51224	0.97937	0.1050						
H2A	0.48383	0.79160	0.13909	0.067(16)						
H2B	0.62704	0.79159	0.01310	0.085(19)						
H2AA	0.68253	0.84281	0.36952	0.0350						
H2BA	1.00912	0.65240	0.33035	0.0420						
H3A	0.73220	0.89793	0.41255	0.0440						
H3B	1.03575	0.59700	0.36825	0.0520						
H5A	0.72309	0.94861	0.60413	0.0530						
H5B	1.09974	0.54782	0.57608	0.0570						
H7A	0.54260	0.94127	1.08424	0.0730						
H7B	1.21660	0.56232	1.11523	0.0540						
H8A	0.48776	0.88609	1.03895	0.0580						
H8B	1.18795	0.61805	1.07408	0.0510						
H10A	0.49120	0.83668	0.84578	0.0300						
H10B	1.12914	0.66566	0.86948	0.0320						
H3C	1.17143	0.48177	1.25324	0.36(10)						
H3D	1.32631	0.50508	1.32732	0.28(7)						

Distances interatomiques

Atoms 1,2	d 1,2 [Å]	Atoms 1,2	
Co1—P1B ⁱ	2.8040(8)	C1B—C10B	1.369(4)
Co1—O1	2.109(2)	C2A—H2AA	0.9300
Co1—O2A	2.0514(19)	C2A—C3A	1.367(5)
Co1—O2B ⁱ	2.2479(19)	C2B—H2BA	0.9300
Co1—O2B ⁱⁱ	2.0716(18)	C2B—C3B	1.361(5)
Co1—O3A ⁱⁱⁱ	2.0514(19)	C3A—H3A	0.9300
Co1—O3B ⁱ	2.2027(19)	C3A—C4A	1.417(5)
Co2—P1A ^{iv}	2.7939(8)	C3B—H3B	0.9300
Co2—O2	2.108(2)	C3B—C4B	1.415(5)
Co2—O2A ^{iv}	2.2085(19)	C4A—C5A	1.426(5)
Co2—O3B ^{iv}	2.0666(19)	C4A—C9A	1.413(5)
Co2—O4A ^{iv}	2.2344(19)	C4B—C5B	1.417(5)
Co2—O4A	2.0591(18)	C4B—C9B	1.402(5)
Co2—O4B	2.0588(19)	C5A—H5A	0.9300
P1A—O2A	1.5471(19)	C5A—C6A	1.356(6)
P1A—O3A	1.5081(19)	C5B—H5B	0.9300
P1A—O4A	1.548(2)	C5B—C6B	1.365(5)
P1A—C1A	1.784(3)	C6A—C7A	1.409(7)
P1B—O2B	1.548(2)	C6B—C7B	1.396(6)
P1B—O3B	1.5485(19)	C7A—H7A	0.9300
P1B—O4B	1.5081(19)	C7A—C8A	1.369(6)
P1B—C1B	1.790(3)	C7B—H7B	0.9300
O1—H1A	0.9583	C7B—C8B	1.365(5)
O1—H1B	0.9583	C8A—H8A	0.9300
O1A—H1AA	0.8200	C8A—C9A	1.417(5)
O1A—C6A	1.374(5)	C8B—H8B	0.9300
O1B—H1BA	0.8200	C8B—C9B	1.417(5)
O1B—C6B	1.377(5)	C9A—C10A	1.405(5)
O2—H2A	0.9581	C9B—C10B	1.410(4)
O2—H2B	0.9585	C10A—H10A	0.9300
C1A—C2A	1.420(4)	C10B—H10B	0.9300
C1A—C10A	1.377(4)	O3—H3C	0.9590
C1B—C2B	1.416(4)	O3—H3D	0.9578
(i) -1+x, y, z; (ii) -1+x, 3/2-y, 1/2+z; (iii) x, 3/2-y, 1/2+z; (iv) x, 3/2-y, -1/2+z; (v) 1+x, y, z; (vi) 1+x, 3/2-y, -1/2+z.			

Données angulaires

Atomes 1,2,3	Angle [°]	Atomes 1,2,3	Angle [°]
O1—Co1—P1B ⁱ	89.36(6)	Co1 ^{vi} —O2B—Co1 ^v	119.90(9)
O1—Co1—O2B ⁱ	89.54(8)	P1B—O2B—Co1 ^{vi}	123.04(11)
O1—Co1—O3B ⁱ	89.83(8)	P1B—O2B—Co1 ^v	93.42(9)
O2A—Co1—P1B ⁱ	128.66(6)	P1A—O3A—Co1 ^{iv}	134.50(12)
O2A—Co1—O1	91.71(8)	Co2 ⁱⁱⁱ —O3B—Co1 ^v	119.49(9)
O2A—Co1—O2B ⁱⁱ	100.21(8)	P1B—O3B—Co1 ^v	95.15(9)
O2A—Co1—O2B ⁱ	95.24(7)	P1B—O3B—Co2 ⁱⁱⁱ	123.27(11)
O2A—Co1—O3B ⁱ	161.96(7)	Co2—O4A—Co2 ⁱⁱⁱ	121.34(9)
O2B ⁱⁱ —Co1—P1B ⁱ	131.06(6)	P1A—O4A—Co2	123.22(10)
O2B ⁱ —Co1—P1B ⁱ	33.43(5)	P1A—O4A—Co2 ⁱⁱⁱ	93.47(9)
O2B ⁱⁱ —Co1—O1	91.86(8)	P1B—O4B—Co2	135.12(12)
O2B ⁱⁱ —Co1—O2B ⁱ	164.44(9)	C2A—C1A—P1A	119.8(2)
O2B ⁱⁱ —Co1—O3B ⁱ	97.70(7)	C10A—C1A—P1A	121.2(2)
O3A ⁱⁱⁱ —Co1—P1B ⁱ	84.64(6)	C10A—C1A—C2A	119.0(3)
O3A ⁱⁱⁱ —Co1—O1	173.99(8)	C2B—C1B—P1B	120.5(2)
O3A ⁱⁱⁱ —Co1—O2A	92.10(8)	C10B—C1B—P1B	121.1(2)
O3A ⁱⁱⁱ —Co1—O2B ⁱ	85.49(7)	C10B—C1B—C2B	118.4(3)
O3A ⁱⁱⁱ —Co1—O2B ⁱⁱ	92.03(8)	C1A—C2A—H2AA	119.800
O3A ⁱⁱⁱ —Co1—O3B ⁱ	85.12(8)	C3A—C2A—C1A	120.5(3)
O3B ⁱ —Co1—P1B ⁱ	33.37(5)	C3A—C2A—H2AA	119.800
O3B ⁱ —Co1—O2B ⁱ	66.80(7)	C1B—C2B—H2BA	119.600
O2—Co2—P1A ^{iv}	90.27(6)	C3B—C2B—C1B	120.8(3)
O2—Co2—O2A ^{iv}	90.30(8)	C3B—C2B—H2BA	119.600
O2—Co2—O4A ^{iv}	89.79(7)	C2A—C3A—H3A	119.500
O2A ^{iv} —Co2—P1A ^{iv}	33.51(5)	C2A—C3A—C4A	121.0(3)
O2A ^{iv} —Co2—O4A ^{iv}	67.07(7)	C4A—C3A—H3A	119.500
O3B ^{iv} —Co2—P1A ^{iv}	129.03(5)	C2B—C3B—H3B	119.400
O3B ^{iv} —Co2—O2	90.91(8)	C2B—C3B—C4B	121.3(3)
O3B ^{iv} —Co2—O2A ^{iv}	162.50(7)	C4B—C3B—H3B	119.400
O3B ^{iv} —Co2—O4A ^{iv}	95.48(7)	C3A—C4A—C5A	122.0(3)
O4A—Co2—P1A ^{iv}	129.99(6)	C9A—C4A—C3A	118.8(3)
O4A ^{iv} —Co2—P1A ^{iv}	33.57(5)	C9A—C4A—C5A	119.2(3)
O4A—Co2—O2	92.70(8)	C3B—C4B—C5B	123.0(3)
O4A—Co2—O2A ^{iv}	96.54(7)	C9B—C4B—C3B	118.3(3)
O4A—Co2—O3B ^{iv}	100.84(8)	C9B—C4B—C5B	118.7(3)
O4A—Co2—O4A ^{iv}	163.45(8)	C4A—C5A—H5A	120.100
O4B—Co2—P1A ^{iv}	84.14(6)	C6A—C5A—C4A	119.8(4)
O4B—Co2—O2	174.40(8)	C6A—C5A—H5A	120.100
O4B—Co2—O2A ^{iv}	85.20(7)	C4B—C5B—H5B	120.000
O4B—Co2—O3B ^{iv}	92.38(8)	C6B—C5B—C4B	120.0(4)
O4B—Co2—O4A ^{iv}	85.37(7)	C6B—C5B—H5B	120.000
O4B—Co2—O4A	91.14(7)	O1A—C6A—C7A	115.4(4)
O2A—P1A—Co2 ⁱⁱⁱ	52.00(7)	C5A—C6A—O1A	123.1(4)
O2A—P1A—O4A	104.96(11)	C5A—C6A—C7A	121.5(4)
O2A—P1A—C1A	108.58(12)	O1B—C6B—C7B	120.1(4)
O3A—P1A—Co2 ⁱⁱⁱ	129.99(8)	C5B—C6B—O1B	118.3(4)
O3A—P1A—O2A	113.19(11)	C5B—C6B—C7B	121.5(4)
O3A—P1A—O4A	112.47(11)	C6A—C7A—H7A	120.100
O3A—P1A—C1A	109.07(12)	C8A—C7A—C6A	119.8(4)
O4A—P1A—Co2 ⁱⁱⁱ	52.96(7)	C8A—C7A—H7A	120.100
O4A—P1A—C1A	108.36(12)	C6B—C7B—H7B	120.200
C1A—P1A—Co2 ⁱⁱⁱ	120.94(9)	C8B—C7B—C6B	119.5(4)
O2B—P1B—Co1 ^v	53.15(7)	C8B—C7B—H7B	120.200
O2B—P1B—O3B	104.63(11)	C7A—C8A—H8A	119.700
O2B—P1B—C1B	110.05(12)	C7A—C8A—C9A	120.6(4)

O3B—P1B—Co1 ^v	51.48(7)	C9A—C8A—H8A	119.700
O3B—P1B—C1B	108.56(12)	C7B—C8B—H8B	119.700
O4B—P1B—Co1 ^v	129.15(8)	C7B—C8B—C9B	120.6(4)
O4B—P1B—O2B	112.51(11)	C9B—C8B—H8B	119.700
O4B—P1B—O3B	113.44(11)	C4A—C9A—C8A	119.1(3)
O4B—P1B—C1B	107.59(12)	C10A—C9A—C4A	119.2(3)
C1B—P1B—Co1 ^v	123.24(9)	C10A—C9A—C8A	121.7(3)
Co1—O1—H1A	109.000	C4B—C9B—C8B	119.6(3)
Co1—O1—H1B	106.100	C4B—C9B—C10B	119.3(3)
H1A—O1—H1B	104.400	C10B—C9B—C8B	121.1(3)
C6A—O1A—H1AA	109.500	C1A—C10A—C9A	121.6(3)
C6B—O1B—H1BA	109.500	C1A—C10A—H10A	119.200
Co2—O2—H2A	110.600	C9A—C10A—H10A	119.200
Co2—O2—H2B	108.400	C1B—C10B—C9B	121.9(3)
H2A—O2—H2B	104.500	C1B—C10B—H10B	119.000
Co1—O2A—Co2 ⁱⁱⁱ	120.08(9)	C9B—C10B—H10B	119.000
P1A—O2A—Co1	124.14(11)	H3C—O3—H3D	104.400
P1A—O2A—Co2 ⁱⁱⁱ	94.49(9)		

(i) -1+x, y, z; (ii) -1+x, 3/2-y, 1/2+z; (iii) x, 3/2-y, 1/2+z; (iv) x, 3/2-y, -1/2+z;

Données cristallographiques du composé $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH})\cdot(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$

Positions atomiques et coefficients de déplacements thermiques

Atom.	x/a	y/b	z/c	U[Å ²]	U11	U22	U33	U12	U13	U23
C10A	1.025(4)	0.3563(4)	0.405(3)		0.021(8)	0.018(6)	0.026(7)	0.002(5)	0.010(6)	0.003(5)
C9A	0.983(4)	0.3900(4)	0.412(4)		0.035(10)	0.017(7)	0.043(10)	0.000(6)	0.009(8)	0.008(6)
C5A	0.326(4)	0.4295(4)	0.815(4)		0.031(9)	0.019(7)	0.043(10)	0.015(6)	0.004(8)	-0.004(7)
C4A	0.368(4)	0.3961(4)	0.805(3)		0.031(9)	0.015(6)	0.038(9)	0.005(6)	0.009(7)	0.003(6)
C10B	0.880(4)	0.3534(3)	0.321(3)		0.026(8)	0.011(5)	0.022(7)	0.000(5)	0.000(6)	-0.002(5)
C9B	0.823(4)	0.3866(4)	0.320(3)		0.026(8)	0.015(6)	0.031(8)	0.005(5)	-0.001(7)	0.004(5)
C5B	0.469(6)	0.4313(5)	0.912(4)		0.058(15)	0.023(8)	0.038(11)	0.016(9)	0.014(11)	-0.005(7)
C4B	0.525(5)	0.3983(4)	0.917(3)		0.048(12)	0.017(7)	0.031(9)	0.006(7)	0.004(8)	-0.002(6)
Zn1	0.94275(16)	0.25600(2)	0.02286(13)		0.0113(3)	0.0112(3)	0.0116(3)	-0.0001(2)	-0.0027(2)	0.0002(2)
P1	0.8886(3)	0.29109(4)	0.5172(3)		0.0102(7)	0.0094(6)	0.0100(6)	0.0005(5)	-0.0030(5)	-0.0006(5)
O4	0.7435(10)	0.27486(11)	0.7288(8)		0.015(2)	0.0130(19)	0.0107(18)	0.0001(16)	-0.0030(16)	0.0016(15)
O5	1.2491(10)	0.29307(12)	0.0162(9)		0.014(2)	0.016(2)	0.014(2)	-0.0013(17)	-0.0034(17)	-0.0003(16)
O3	1.2013(9)	0.28534(11)	0.5232(7)		0.014(2)	0.0141(19)	0.0060(17)	-0.0008(15)	0.0031(15)	0.0036(14)
O2	0.739(1)	0.27677(11)	0.2935(8)		0.012(2)	0.015(2)	0.014(2)	0.0001(16)	-0.0031(16)	-0.0006(16)
C1	0.8287(14)	0.33462(15)	0.5251(11)		0.014(3)	0.013(3)	0.016(3)	0.003(2)	-0.003(2)	0.003(2)
O1	0.462(2)	0.48388(17)	0.7123(18)		0.088(7)	0.015(3)	0.072(6)	0.015(4)	0.020(5)	0.001(3)
C8	0.734(2)	0.4033(2)	0.5316(18)		0.057(6)	0.015(3)	0.040(5)	0.013(4)	0.017(4)	0.007(3)
C3	0.613(2)	0.3828(2)	0.6942(19)		0.051(6)	0.014(3)	0.047(5)	0.002(3)	0.024(5)	-0.003(3)
C2	0.667(3)	0.3485(2)	0.687(2)		0.067(7)	0.011(3)	0.065(7)	0.001(4)	0.049(6)	0.002(4)
C6	0.513(2)	0.4502(2)	0.701(2)		0.053(6)	0.014(3)	0.051(6)	0.005(4)	0.009(5)	0.000(3)
C7	0.680(3)	0.4375(2)	0.537(2)		0.109(11)	0.015(4)	0.064(8)	0.018(5)	0.041(8)	0.015(4)
O6	0	1/2	0		0.076(14)	0.101(15)	0.23(3)	0.038(11)	-0.055(17)	-0.103(18)
H10A	1.17751	0.34736	0.32496	0.0260						
H9A	1.11128	0.40438	0.34084	0.0380						
H5A	0.17331	0.43828	0.89739	0.0370						
H4A	0.23646	0.38164	0.87164	0.0330						
H10B	0.95360	0.34330	0.18583	0.0240						
H9B	0.84162	0.39877	0.17853	0.0290						

H5B	0.40062	0.44171	1.04875	0.0470						
H4B	0.50805	0.38582	1.05711	0.0380						
H2	0.58478	0.33487	0.80145	0.0560						
H7	0.76095	0.45146	0.42441	0.0740						
H1	1.32(3)	0.290(3)	-0.11(2)	0.04(3)						
H6	0.11(3)	0.503(4)	0.12(3)	0.06(5)						
H3	0.56(6)	0.495(7)	0.60(4)	0.17(11)						

Distances interatomiques

Atoms 1,2	d 1,2 [Å]	Atoms 1,2	
C10A—C9A	1.39(2)	Zn1—O3 ⁱⁱ	2.048(5)
C10A—C1	1.473(16)	Zn1—O5	2.112(5)
C10A—H10A	0.9500	Zn1—O4 ⁱⁱⁱ	2.216(5)
C9A—C8	1.50(2)	Zn1—O2 ⁱⁱⁱ	2.372(5)
C9A—H9A	0.9500	Zn1—P1 ⁱⁱⁱ	2.877(2)
C5A—C4A	1.38(2)	P1—O3	1.517(5)
C5A—C6	1.41(2)	P1—O2	1.549(5)
C5A—H5A	0.9500	P1—O4	1.555(5)
C4A—C3	1.455(19)	P1—C1	1.803(7)
C4A—H4A	0.9500	O5—H1	0.78(13)
C10B—C9B	1.385(19)	C1—C2	1.348(11)
C10B—C1	1.415(16)	O1—C6	1.40(1)
C10B—H10B	0.9500	O1—H3	0.9(3)
C9B—C8	1.454(19)	C8—C3	1.386(13)
C9B—H9B	0.9500	C8—C7	1.421(12)
C5B—C4B	1.38(2)	C3—C2	1.427(11)
C5B—C6	1.45(2)	C2—H2	0.9500
C5B—H5B	0.9500	C6—C7	1.349(15)
C4B—C3	1.48(2)	C7—H7	0.9500
C4B—H4B	0.9500	O6—H6	0.85(14)
Zn1—O2	2.032(5)	O6—H6 ^{iv}	0.85(14)
Zn1—O4 ⁱ	2.042(5)		
(i) x, y, -1+z; (ii) -1/2+x, 1/2-y, -1/2+z; (iii) 1/2+x, 1/2-y, -1/2+z; (iv) -x, 1-y, -z; (v) -1/2+x, 1/2-y, 1/2+z; (vi) x, y, 1+z; (vii) 1/2+x, 1/2-y, 1/2+z.			

Données angulaires

Atomes 1,2,3	Angle [°]	Atomes 1,2,3	Angle [°]
C9A—C10A—C1	119.3(13)	O3—P1—O4	112.7(2)
C9A—C10A—H10A	120.400	O2—P1—O4	105.2(3)
C1—C10A—H10A	120.400	O3—P1—C1	108.1(3)
C10A—C9A—C8	119.2(14)	O2—P1—C1	108.9(3)
C10A—C9A—H9A	120.400	O4—P1—C1	109.0(3)
C8—C9A—H9A	120.400	O3—P1—Zn1 ^v	129.09(19)
C4A—C5A—C6	118.5(15)	O2—P1—Zn1 ^v	55.48(19)
C4A—C5A—H5A	120.700	O4—P1—Zn1 ^v	49.72(17)
C6—C5A—H5A	120.700	C1—P1—Zn1 ^v	122.7(2)
C5A—C4A—C3	120.5(15)	P1—O4—Zn1 ^{vi}	125.4(3)
C5A—C4A—H4A	119.800	P1—O4—Zn1 ^v	97.9(2)
C3—C4A—H4A	119.800	Zn1 ^{vi} —O4—Zn1 ^v	119.4(2)
C9B—C10B—C1	119.7(13)	Zn1—O5—H1	102.(9)
C9B—C10B—H10B	120.200	P1—O3—Zn1 ^{vii}	133.3(3)
C1—C10B—H10B	120.200	P1—O2—Zn1	123.6(3)
C10B—C9B—C8	121.3(14)	P1—O2—Zn1 ^v	92.0(2)
C10B—C9B—H9B	119.400	Zn1—O2—Zn1 ^v	119.3(2)
C8—C9B—H9B	119.400	C2—C1—C10B	116.6(9)
C4B—C5B—C6	120.3(16)	C2—C1—C10A	116.9(8)
C4B—C5B—H5B	119.900	C2—C1—P1	121.9(6)
C6—C5B—H5B	119.900	C10B—C1—P1	118.9(7)
C5B—C4B—C3	117.6(16)	C10A—C1—P1	118.5(7)
C5B—C4B—H4B	121.200	C6—O1—H3	110.(10)
C3—C4B—H4B	121.200	C3—C8—C7	119.8(9)
O2—Zn1—O4 ⁱ	103.5(2)	C3—C8—C9B	114.0(9)
O2—Zn1—O3 ⁱⁱ	93.27(19)	C7—C8—C9B	122.5(10)
O4 ⁱ —Zn1—O3 ⁱⁱ	93.65(18)	C3—C8—C9A	116.2(9)
O2—Zn1—O5	93.8(2)	C7—C8—C9A	121.1(11)
O4 ⁱ —Zn1—O5	91.17(19)	C8—C3—C2	119.6(8)
O3 ⁱⁱ —Zn1—O5	170.24(19)	C8—C3—C4A	115.2(10)
O2—Zn1—O4 ⁱⁱⁱ	99.33(18)	C2—C3—C4A	121.8(10)
O4 ⁱ —Zn1—O4 ⁱⁱⁱ	157.1(2)	C8—C3—C4B	116.4(10)
O3 ⁱⁱ —Zn1—O4 ⁱⁱⁱ	83.55(18)	C2—C3—C4B	120.(1)
O5—Zn1—O4 ⁱⁱⁱ	88.71(19)	C1—C2—C3	122.9(8)
O2—Zn1—O2 ⁱⁱⁱ	164.1(2)	C1—C2—H2	118.600
O4 ⁱ —Zn1—O2 ⁱⁱⁱ	92.22(18)	C3—C2—H2	118.600
O3 ⁱⁱ —Zn1—O2 ⁱⁱⁱ	83.36(18)	C7—C6—O1	121.4(9)
O5—Zn1—O2 ⁱⁱⁱ	87.98(19)	C7—C6—C5A	119.1(10)
O4 ⁱⁱⁱ —Zn1—O2 ⁱⁱⁱ	64.89(17)	O1—C6—C5A	116.9(11)
O2—Zn1—P1 ⁱⁱⁱ	131.67(14)	C7—C6—C5B	118.1(11)
O3—P1—O2	112.9(3)		

(i) x, y, -1+z; (ii) -1/2+x, 1/2-y, -1/2+z; (iii) 1/2+x, 1/2-y, -1/2+z; (iv) -x, 1-y, -z;
(v) -1/2+x, 1/2-y, 1/2+z; (vi) x, y, 1+z; (vii) 1/2+x, 1/2-y, 1/2+z.

Données cristallographiques du composé $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_3\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH})\cdot(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$

Positions atomiques et coefficients de déplacements thermiques

Atom.	x/a	y/b	z/c	U[Å ²]	U11	U22	U33	U12	U13	U23
-------	-----	-----	-----	--------------------	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Cu1	1.00666(7)	0.20475(10)	0.25603(2)		0.0151(2)	0.0141(3)	0.0196(3)	0.00140(17)	0.00224(16)	0.00000(18)
P2	0.54353(13)	0.26577(17)	0.29054(2)		0.0139(3)	0.0129(4)	0.0166(4)	-0.0001(3)	0.0010(3)	-0.0004(3)
O3	0.3367(3)	0.4329(5)	0.27385(5)		0.0135(9)	0.0157(11)	0.0199(10)	-0.0010(8)	0.0000(8)	0.0002(8)
O4	0.5306(4)	-0.0434(5)	0.28227(5)		0.0214(11)	0.0165(12)	0.0207(11)	-0.0003(9)	0.0007(8)	-0.0012(9)
O5	0.7751(4)	0.4030(5)	0.28071(5)		0.0152(10)	0.0155(11)	0.0263(11)	0.0002(8)	0.0040(8)	-0.0021(9)
O6	1.0350(4)	-0.0875(5)	0.29160(5)		0.0173(10)	0.0188(12)	0.0255(11)	0.0021(9)	0.0015(8)	0.0034(9)
C12	0.5257(6)	0.3008(8)	0.33376(8)		0.0236(15)	0.0243(17)	0.0197(15)	0.0006(14)	-0.0002(12)	-0.0006(13)
C10	0.3491(9)	0.4929(12)	0.38117(10)		0.067(3)	0.070(4)	0.026(2)	0.038(3)	0.0092(19)	-0.001(2)
C11	0.3607(10)	0.4567(14)	0.34729(10)		0.080(4)	0.094(4)	0.023(2)	0.062(3)	0.005(2)	0.005(2)
C17	0.5044(9)	0.3557(13)	0.40165(10)		0.065(3)	0.078(4)	0.0220(19)	0.030(3)	0.0000(19)	-0.005(2)
O19	0.2994(11)	0.5818(15)	0.48094(9)		0.149(5)	0.162(6)	0.0273(18)	0.048(4)	0.015(2)	-0.022(3)
C7	0.3220(12)	0.5543(16)	0.44825(12)		0.095(4)	0.097(5)	0.027(2)	0.025(4)	0.012(3)	-0.010(3)
C18	0.4897(13)	0.3890(19)	0.43601(12)		0.119(6)	0.147(7)	0.024(2)	0.072(5)	-0.001(3)	-0.008(3)
C1	0.7274(15)	0.242(2)	0.35425(19)		0.030(4)	0.042(5)	0.024(4)	0.010(4)	-0.002(3)	-0.001(4)
C2	0.7247(16)	0.277(2)	0.3872(2)		0.040(5)	0.060(7)	0.025(4)	0.018(5)	-0.011(3)	-0.004(4)
C3	0.6332(19)	0.087(2)	0.3548(2)		0.058(6)	0.036(5)	0.028(4)	0.023(5)	0.005(4)	0.001(4)
C5	0.618(2)	0.108(2)	0.3878(2)		0.078(8)	0.048(6)	0.026(4)	0.026(6)	-0.008(4)	0.004(4)
C1AA	0.235(2)	0.737(2)	0.3955(2)		0.074(7)	0.050(6)	0.033(5)	0.028(6)	0.006(5)	-0.003(4)
C0AA	0.118(2)	0.571(3)	0.3948(3)		0.054(6)	0.085(9)	0.040(5)	0.023(6)	0.014(5)	-0.005(6)
C2AA	0.216(3)	0.759(3)	0.4275(4)		0.084(11)	0.068(10)	0.037(6)	0.026(7)	0.020(7)	-0.006(6)
C6	0.122(3)	0.618(4)	0.4281(4)		0.084(12)	0.122(16)	0.045(7)	0.042(11)	0.035(8)	-0.007(10)
O2	0.441(10)	0.560(9)	-0.0009(14)		0.26(6)	0.15(4)	0.125(11)	-0.02(2)	0.06(3)	0.04(2)
H2A	0.56148	0.69845	-0.00363	0.5(10)						
H2B	0.52357	0.38431	-0.00033	2.(4)						
H6A	1.15846	-0.19589	0.28935	0.0310						
H6B	0.91670	-0.20666	0.28987	0.0310						
H11	0.24780	0.54580	0.33364	0.0790						
H19	0.37327	0.72061	0.48760	0.1690						
H18	0.59705	0.29570	0.45013	0.1160						
H1	0.86446	0.17772	0.34518	0.0380						
H2	0.86223	0.25207	0.40025	0.0510						
H3	0.71233	-0.06389	0.34591	0.0490						
H5	0.67898	-0.03307	0.40139	0.0610						
H1AA	0.17525	0.87928	0.38188	0.0630						
H0AA	-0.01994	0.58603	0.38170	0.0710						
H2AA	0.13365	0.90855	0.43604	0.0750						
H6	-0.01077	0.69390	0.43716	0.0990						

Distances interatomiques

Atoms 1,2	d 1,2 [Å]	Atoms 1,2	
Cu1—P2 ⁱ	2.8348(9)	C12—C3	1.446(9)
Cu1—O3 ⁱ	2.019(2)	C10—C11	1.408(6)
Cu1—O3 ⁱⁱ	2.248(2)	C10—C17	1.352(6)
Cu1—O4 ⁱⁱⁱ	1.979(2)	C10—C1AA	1.464(10)

Cu1—O5	1.943(2)	C10—C0AA	1.495(11)
Cu1—H6	0.9300	C11—H11	0.9300
P2—Cu1 ⁱⁱⁱ	2.8347(9)	C17—C18	1.428(6)
P2—O3	1.545(2)	C17—C2	1.459(10)
P2—O4	1.509(2)	C17—C5	1.468(11)
P2—O5	1.537(2)	O19—H19	0.8201
P2—C12	1.792(3)	O19—C7	1.363(6)
O3—Cu1 ^{iv}	2.248(2)	C7—C18	1.350(8)
O3—Cu1 ⁱⁱⁱ	2.019(2)	C7—C2AA	1.407(17)
O4—Cu1 ⁱ	1.979(2)	C7—C6	1.400(19)
O6—H6A	0.8770	C18—H18	0.9300
O6—H6B	0.8768	O2—H2A	0.9579
C12—C11	1.336(5)	O2—H2B	0.9590
C12—C1	1.410(8)		
(i) 3/2-x, -1/2+y, 1/2-z; (ii) 1+x, y, z; (iii) 3/2-x, 1/2+y, 1/2-z; (iv) -1+x, y, z.			

Données angulaires

Atomes 1,2,3	Angle [°]	Atomes 1,2,3	Angle [°]
O3—Cu1—H2AA	120.300	C12—Cu1—H3	120.200
O3 ⁱⁱ —Cu1—P2 ⁱ	128.78(6)	C10—Cu1—H1AA	119.400
O3 ⁱ —Cu1—O3 ⁱⁱ	97.03(5)	C10—Cu1—H0AA	121.800
O4 ⁱⁱⁱ —Cu1—P2 ⁱ	84.57(7)	C11—C12—P2	122.8(3)
O4 ⁱⁱⁱ —Cu1—O3 ⁱⁱ	91.09(9)	C11—C12—C1	115.0(5)
O4 ⁱⁱⁱ —Cu1—O3 ⁱ	86.27(9)	C11—C12—C3	115.0(5)
O4 ⁱⁱⁱ —Cu1—O6	173.58(10)	C11—C10—C1AA	122.6(6)
O5—Cu1—P2 ⁱ	131.53(7)	C11—C10—C0AA	119.3(6)
O5—Cu1—O3 ⁱ	163.28(9)	C17—C10—C11	119.6(4)
O5—Cu1—O3 ⁱⁱ	99.67(9)	C17—C10—C1AA	114.7(6)
O5—Cu1—O4 ⁱⁱⁱ	94.35(10)	C17—C10—C0AA	115.9(6)
O5—Cu1—O6	89.15(9)	C12—C11—C10	123.4(4)
O6—Cu1—P2 ⁱ	89.08(7)	C12—C11—H11	118.300
O6—Cu1—O3 ⁱ	88.83(9)	C10—C11—H11	118.300
O6—C12—P2	118.9(4)	C10—C17—C18	119.5(5)
O3—P2—Cu1 ⁱⁱⁱ	43.58(8)	C10—C17—C2	114.2(5)
O3—P2—C12	108.12(14)	C10—C17—C5	115.3(5)
O4—P2—Cu1 ⁱⁱⁱ	124.23(9)	C17—Cu1—H2	120.300
O4—P2—O3	111.96(12)	C18—C17—C2	121.9(5)
O4—P2—O5	112.68(13)	C18—C17—C5	121.5(6)
O4—P2—C12	108.01(15)	C17—Cu1—H5	120.100
O5—P2—Cu1 ⁱⁱⁱ	64.33(9)	C7—Cu1—H2AA	120.300
O5—P2—O3	107.58(12)	C7—Cu1—H6	119.400
O5—P2—C12	108.34(14)	C7—O19—H19	109.500
C12—P2—Cu1 ⁱⁱⁱ	126.29(12)	O19—C7—C2AA	118.2(8)
Cu1 ⁱⁱⁱ —O3—Cu1 ^{iv}	119.64(9)	O19—C7—C6	116.6(8)
P2—O3—Cu1 ⁱⁱⁱ	104.58(11)	C18—C7—O19	121.9(6)
P2—O3—Cu1 ^{iv}	119.58(12)	C18—C7—C2AA	117.5(7)
P2—O4—Cu1 ⁱ	140.32(14)	C18—C7—C6	117.9(8)
P2—O5—Cu1	122.67(14)	C17—C18—H18	119.600

Cu1—O6—H6A	111.200	C7—C18—C17	120.8(5)
Cu1—O6—H6B	110.800	C7—C18—H18	119.600
H6A—O6—H6B	102.800	H2A—O2—H2B	104.400
C12—Cu1—H1	119.400		
(i) $3/2-x, -1/2+y, 1/2-z$; (ii) $1+x, y, z$; (iii) $3/2-x, 1/2+y, 1/2-z$; (iv) $-1+x, y, z$.			

Annexe :

Chapitre IV

Données cristallographiques du composé $\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{P}_2\text{O}_6\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_2\text{S})\cdot(\text{H}_2\text{O})_2$

Position atomique et coefficients de déplacements thermiques

Atomic parameters										
Atom	x/a	y/b	z/c	U [\AA^2]	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Mn1	0.61699(2)	0.19135(1)	0.20236(3)		0.01270(8)	0.01208(9)	0.01087(7)	-0.00177(6)	0.00020(6)	-0.00034(6)
S1	0.34813(4)	0	0.76301(7)		0.01063(15)	0.01104(18)	0.01995(17)	0.00000	0.00154(14)	0.00000
P1	0.68958(3)	0.17288(1)	0.72391(4)		0.01064(11)	0.00715(12)	0.00915(10)	-0.00135(9)	0.00175(9)	-0.00023(10)
O1	0.0044(10)	0.16168(10)	0.4812(15)		0.0164(12)	0.0306(9)	0.015(3)	-0.0020(13)	0.0099(10)	-0.0015(10)
O5	0.80986(8)	0.14152(4)	0.17923(12)		0.0199(4)	0.0289(5)	0.0198(4)	0.0025(4)	0.0026(4)	0.0031(4)
O4	0.67179(8)	0.30237(4)	0.20271(13)		0.0120(3)	0.0114(4)	0.0178(4)	-0.0026(3)	0.0008(3)	0.0000(3)
O2	0.64504(10)	0.19256(5)	0.51195(13)		0.0248(4)	0.0174(4)	0.0099(3)	-0.0044(3)	-0.0019(3)	0.0028(3)
O3	0.40845(8)	0.19653(4)	0.13102(12)		0.0119(3)	0.0134(4)	0.0126(3)	-0.0003(3)	0.0029(3)	0.0023(3)
N3	0.44924(9)	0.06559(5)	0.75570(15)		0.0122(4)	0.0094(4)	0.0168(4)	0.0003(3)	0.0023(3)	0.0006(4)
C4	0.80347(11)	0.03793(7)	0.7389(2)		0.0126(5)	0.0105(5)	0.0286(6)	-0.0006(4)	0.0050(4)	0.0009(5)
C5	0.69055(10)	0.07723(6)	0.73880(17)		0.0123(4)	0.0076(4)	0.0145(4)	-0.0008(4)	0.0019(4)	0.0001(4)
C6	0.57098(10)	0.03801(6)	0.74399(16)		0.0122(4)	0.0068(4)	0.0127(4)	0.0002(3)	0.0017(4)	0.0006(4)
H1c4	0.88613	0.06235	0.73889	0.0204						
H1o5	0.85163	0.15105	0.08448	0.0274						
H2o5	0.84004	0.11340	0.26536	0.0274						
H1o1	-0.05419	0.14049	0.41238	0.0243						
H2o1	-0.01331	0.18478	0.57863	0.0243						

Distance interatomique

Atoms 1,2	d 1,2 [\AA]	Atoms 1,2	d 1,2 [\AA]
Mn1—O5	2.1985(8)	O1—H1o1 ^{iv}	0.9232
Mn1—O4	2.1640(8)	O1—H2o1	0.8200
Mn1—O2	2.0665(9)	O1—H2o1 ^{iv}	0.6050
Mn1—O3	2.1331(8)	O5—H1o5	0.8200
S1—N3	1.6129(10)	O5—H2o5	0.8200
S1—N3 ⁱ	1.6129(10)	N3—C6	1.3550(14)
P1—O4 ⁱⁱ	1.5214(8)	C4—C4 ⁱ	1.4286(17)
P1—O2	1.4939(9)	C4—C5	1.3685(16)
P1—O3 ⁱⁱⁱ	1.5303(9)	C4—H1c4	0.9600
P1—C5	1.8041(12)	C5—C6	1.4288(15)
O1—O1 ^{iv}	0.276(15)	C6—C6 ⁱ	1.4316(15)
O1—H1o1	0.8200		

Données angulaires

Atoms 1,2,3	Angle 1,2,3 [°]	Atoms 1,2,3	Angle 1,2,3 [°]
O5—Mn1—O4	100.36(3)	H1o1 ^{iv} —O1—H2o1 ^{iv}	135.660
O5—Mn1—O2	92.43(3)	H2o1—O1—H2o1 ^{iv}	101.960
O5—Mn1—O3	151.85(3)	Mn1—O5—H1o5	120.000
O4—Mn1—O2	88.80(3)	Mn1—O5—H2o5	120.000
O4—Mn1—O3	101.97(3)	H1o5—O5—H2o5	120.000
O2—Mn1—O3	104.91(4)	Mn1—O4—P1 ⁱⁱ	121.84(5)
N3—S1—N3 ⁱ	99.98(5)	Mn1—O2—P1	161.88(6)
O4 ⁱⁱ —P1—O2	114.44(5)	Mn1—O3—P1 ⁱⁱⁱ	123.00(5)
O4 ⁱⁱ —P1—O3 ⁱⁱⁱ	110.52(5)	S1—N3—C6	107.46(8)
O4 ⁱⁱ —P1—C5	106.76(5)	C4 ⁱ —C4—C5	122.74(11)
O2—P1—O3 ⁱⁱⁱ	112.20(5)	C4 ⁱ —C4—H1c4	118.630
O2—P1—C5	107.45(5)	C5—C4—H1c4	118.630
O3 ⁱⁱⁱ —P1—C5	104.81(5)	P1—C5—C4	122.68(9)
O1 ^{iv} —O1—H1o1	103.290	P1—C5—C6	121.18(8)
O1 ^{iv} —O1—H1o1 ^{iv}	59.820	C4—C5—C6	116.1(1)
O1 ^{iv} —O1—H2o1	32.240	N3—C6—C5	126.29(10)
O1 ^{iv} —O1—H2o1 ^{iv}	133.700	N3—C6—C6 ⁱ	112.55(9)
H1o1—O1—H1o1 ^{iv}	122.420	C5—C6—C6 ⁱ	121.13(10)
H1o1—O1—H2o1	120.000	O1—H1o1—O1 ^{iv}	16.890
H1o1—O1—H2o1 ^{iv}	97.280	O1—H2o1—O1 ^{iv}	14.070
H1o1 ^{iv} —O1—H2o1	76.230		
(i) x, -y, z; (ii) 3/2-x, 1/2-y, 1-z; (iii) 1-x, y, 1-z; (iv) -x, y, 1-z.			

Résumé

Ce travail de thèse a porté sur la recherche de nouveaux matériaux hybrides lamellaires de la famille des métallophosphonates synthétisés par voie hydrothermale à partir d'acides phosphoniques originaux. Ces matériaux ont été obtenus à partir de sel de métaux de transition de configuration électronique 3d (Co^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}) et de ligand organique constitués d'au moins une fonction réactive de type acide phosphonique greffé sur un cycle aromatique rigide de type phényle, naphthalène, benzyle, benzothiadiazol. La présence de fonctions greffées sur les plateformes rigides aromatiques (hydroxydes, nitro) ainsi que le nombre de fonctions réactives ont conduit à la synthèse de matériaux hybrides bidimensionnels aux structures et propriétés physiques (magnétisme, luminescence) variées. La modulation des propriétés magnétiques de certains de ces matériaux a été explorée au cours des synthèses par substitution des cations magnétiques au sein de la couche inorganique conduisant à des propriétés magnétiques originales. La synthèse et l'établissement du lien entre structure et propriétés de ces matériaux contribuent à la découverte de nouveaux métallophosphonates possédant des propriétés ciblées.

Mots-clefs : matériaux hybrides, phosphonate, synthèses hydrothermales, structures lamellaires, magnétisme.

Abstract

This PhD work concerns the search of new hybrid layered metallophosphonate compounds synthesized by the hydrothermal way from original phosphonic acids. These materials were obtained from 3d transition metal salts (Co^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}) and organic ligands with at least one phosphonic acid function grafted on a rigid aromatic ring like phenyl, benzyl, naphthalene or benzothiadiazol. The presence of grafted functions on these rigid platforms (hydroxides, nitro) as well as the number of reactive functions have led to bidimensional hybrid materials with various structures and physical properties (magnetism, luminescence). For some of these compounds, we have explored the possibility to modulate their magnetic properties by substitution during their syntheses. The establishment of the link between structure and properties of these materials contributes to the discovery of new metallophosphonates with targeted properties.

Keywords: Hybrids materials, phosphonate, hydrothermal synthesis, lamellar, structure, magnetism.