

## AVERTISSEMENT

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

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

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

Contact bibliothèque : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr (Cette adresse ne permet pas de contacter les auteurs)

# LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4 Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10 <u>http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\_droi.php</u> <u>http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm</u>



Secteur PGCM Physique, Géoscience, Chimie, Mécanique Ecole doctorale C2MP

### Thèse

Présentée par

Sara AMANCHAR En vue de l'obtention du titre de Docteur de l'Université de Lorraine Mention : Chimie Spécialité : Chimie du solide

# Synthèse et cristallochimie de nouveaux matériaux hybrides à base d'éléments 3d et/ou 4f

Soutenue publiquement le 10 novembre 2023

### Membres du jury :

Mohamed Souhassou	Professeur, Université de Lorraine	Président
Souad Ammar	Professeur, Université de Paris Cité	Rapporteur
Adel Mesbah	Chargé de recherche HDR, Université de Lyon	Rapporteur
Romain Sibille	Chercheur permanent, Institut Paul Scherrer	Examinateur
Thomas Mazet	Professeur, Université de Lorraine	Directeur de thèse
Léopold V. B. Diop	Chargé de recherche, Institut Jean Lamour	Co-Directeur de thèse

Institut Jean Lamour – UMR 7198 – Université de Lorraine P2M – Equipe 103 – Composés Intermétalliques et Matériaux Hybrides Campus ARTEM – 2 allée André Guinier 54011 – Nancy



إلى أمي وأبي، شمسي وقمري

إلى نجمتي ءالاء

إلى زوجي

إلى إخوتي

إلى جدي

إلى عمي أحمد البادسي

### Remerciements

Je remercie chaleureusement Michel François de m'avoir encadré la première année de thèse. Malheureusement, je n'ai pas pu tirer pleinement profit de sa vaste expertise en raison de son départ à la retraite. Néanmoins, les conseils initiaux qu'il m'a prodigués ont jeté les bases solides de ces travaux. Je lui suis reconnaissante.

Je tiens à adresser mes sincères remerciements à Thomas Mazet qui a généreusement accepté de prendre la direction de mes travaux. Je le remercie chaleureusement pour sa compréhension, son soutien précieux, et l'aide qu'il m'a apportée durant ces trois dernières années.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance envers Léopold V.B. Diop pour ses conseils éclairés et son suivi attentif tout au long de ma thèse. Sa disponibilité constante et son engagement remarquable ont joué un rôle essentiel dans la continuité de mes travaux. Je me considère chanceuse d'avoir bénéficié de sa supervision empreinte de bienveillance. Ses qualités humaines exceptionnelles, combinées à une patience infinie dans la transmission de ses connaissances, ont créé un environnement propice à l'apprentissage.

Je tiens à adresser tous mes remerciements à M. Mohammed Souhassou, qui m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse. J'adresse mes sincères remerciements à Mme. Souad Ammar et M. Adel Mesbah pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail de thèse ainsi que pour leurs remarques pertinentes. Je remercie également M. Romain Sibille pour avoir accepté d'être examinateur de ma thèse et pour les mesures de diffraction des neutrons.

Je remercie et suis particulièrement reconnaissante à l'égard de Nicolas Martin pour son immense aide à la résolution structurale sur monocristal. Je le remercie également pour les discussions scientifiques enrichissantes que nous avons eues, même après son départ de l'institut.

Je tiens à remercier Thierry Schweitzer pour son précieux soutien dans les synthèses réalisées en boite à gants. Je tiens à remercier Pierric Lemoine pour les échanges scientifiques instructifs et pour le temps consacré à répondre à mes nombreuses questions. Mes remerciements s'adressent également aux autres membres de l'équipe « Composés intermétalliques et matériaux hybrides » pour leur bienveillance et leurs encouragements.

Je tiens à exprimer ma sincère gratitude envers Ghouti Medjahdi pour son assistance lors de l'initialisation des mesures de diffraction des rayons x sur les différents instruments du CC X-Gamma. Je tiens à adresser mes remerciements à Marie-Cécile de Weerd de m'avoir initiée à la diffraction de Laue. Je remercie également Lionel Aranda.

Je tiens à remercier toutes les personnes de l'institut avec lesquelles j'ai pu partager des bons moments notamment, Imane Bouali, Meryem Kamal, Abir Nachawaty et Pauline Haraux. Un immense merci à Halima Jabal et Hassan Benait pour leur grande aide le jour de la soutenance.

Je souhaite aussi remercier Christine Sartori et Juliette Barbat pour leur aide dans mes démarches administratives.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers mes parents pour avoir cultivé en moi l'amour de l'apprentissage, leurs encouragements constants et leur soutien inconditionnel. Mes mots ne suffiront pas à vous remercier pleinement pour votre présence lors de la soutenance. Je remercie de tout mon cœur mes sœurs Chaimae et Marwa et mon frère Mohammed pour leur soutien continu malgré la distance qui nous sépare. Je tiens à remercier mon mari pour ses encouragements tout au long de mes années d'étude à l'université de Lorraine. Un immense merci à ma belle-famille. Je remercie également mes amies Kenza, Soumia et Samira.

L'arrivée de ma fille Ala a été une source inépuisable de motivation, illuminant chaque étape de ces travaux. Les instants partagés devant l'écran d'ordinateur lors des dessins de structures cristallographiques et de la rédaction de ce manuscrit, ont ajouté une dimension familiale unique à cette expérience. Mille fois merci à mon étoile Ala.

# Sommaire

Introduction
Références :
Chapitre I : Méthodes expérimentales
1.1 Méthodes de synthèses
1.1.1 Synthèse par voie hydro- ou solvo- thermale
1.1.2 Système d'ajout contrôlé par pompes péristaltiques5
1.1.3 La synthèse sans solvant/ mécano-chimique7
1.2 Caractérisation des produits7
1.2.1 Diffraction des rayons X sur poudre (DRXP)7
1.2.2 Diffraction des rayons X sur monocristal
1.2.3 Analyse thermogravimétrique9
1.2.4 Diffraction des neutrons sur poudre11
1.2.5 Mesures magnétiques macroscopiques13
1.2.6 La spectroscopie Mössbauer16
1.3 Logiciels et traitement des données pour la diffraction
Références
Chapitre II : Un nouvel oxalate de Fe(II)
1-1 Synthèse
1.2 Structure cristallographique
1.2.1 Diffraction des rayons X sur monocristal
1.2.3 Diffraction des rayons X sur poudre
1.3 Description structurale
1.3.1 Analyse thermogravimétrique
1.4 Spectroscopie Mössbauer du 57Fe
1.5 Mesures magnétiques macroscopiques

1.6 Discussion	41	
1.7 Conclusion et perspectives	44	
Références	45	
Chapitre III : Les composés hybrides 4f et/ou 3d		
3.1 Composés à base de lanthanides	54	
3.1.1 Synthèse	54	
3-1.2 Résolution sur monocristal	55	
3.1.3 Description structurale	59	
3.1.4 Mesures magnétiques	74	
3.2. Composés hétérométalliques à base de lanthanides et de manganèse	75	
3.2.1 Synthèse	75	
3.2.1 Résolution structurale sur monocristal	77	
3.2.2 Description structurale de LnMn3(1,4-bdc)4(form)2(NMF)2·Hma	79	
3.3 Conclusion et perspectives	83	
Références	85	
Chapitre 4 : Détermination de la structure magnétique du composé pseudo-lamellaire		
$Mn_3(OH)_2(C_6H_2O_4S)_2$	91	
4.1 Synthèse	93	
4.2 Description structurale	94	
4.3 Diffraction des neutrons		
4.3.1 Structure nucléaire (état paramagnétique, T = 25 K)	98	
4.3.2 Structure magnétique (état antiferromagnétique, $T = 1,5 \text{ K}$ )	100	
4.4 Discussion et conclusion		
Références	103	
Conclusion générale	105	

### Introduction

Les travaux présentés dans ce manuscrit viennent clore un travail de recherche entamé en octobre 2019. Cette thèse a été effectuée au sein de l'équipe « Composés Intermétalliques et Matériaux Hybrides » de l'Institut Jean Lamour, d'abord sous la direction du Professeur Michel François et du Docteur Léopold Diop. A l'automne 2020, suite au départ à la retraite du Professeur Michel François, porteur et animateur de la thématique sur les matériaux hybrides dans l'équipe, le Professeur Thomas Mazet l'a remplacé à la co-direction de ma thèse.

Ce travail s'inscrit dans la continuité des thèses d'Anne Carton [1], Adel Mesbah [2] et Romain Sibille [3]. Il concerne des solides hybrides organique-inorganique, appelés Metal-Organic-Frameworks (MOFs), où des unités inorganiques sont connectées entre-elles par l'intermédiaire de molécules inorganiques au sein d'un réseau tridimensionnel. La vaste famille des MOFs se caractérise par une cristallochimie exubérante liée à la diversité des cations métalliques, des ligands organiques, de leurs modes de connexion voire des conditions de synthèse. Ces matériaux, pouvant combiner plusieurs fonctionnalités, recèlent de nombreuses applications technologique potentielles dans des domaines tels que la catalyse, le stockage de gaz, la photoluminescence ...

Le présent travail se veut un travail de recherche fondamental exploratoire qui vise essentiellement à synthétiser, caractériser cristallochimiquement et, dans la mesure du possible, magnétiquement de nouveaux MOFs impliquant des cations magnétiques 3d et/ou 4f. Les MOFs permettent facilement d'isoler des édifices de basse dimensionnalité (clusters, chaines, plans) voire des structures propices à la frustration magnétique, caractéristiques toujours très étudiées et possiblement riches de phénomènes magnétiques originaux.

A la suite de cette introduction générale, le manuscrit se développe en quatre chapitres. Le premier chapitre décrit l'ensemble des méthodes expérimentales mises à profit pour mener à bien ce travail de thèse. Les trois chapitres suivants présentent les résultats obtenus. Chacun de ces chapitres débute par une introduction situant le sujet abordé.

Le chapitre 2 concerne la synthèse et l'étude structurale et magnétique complète d'un nouvel oxalate de fer(II) :  $K_2Fe[(C_2O_4)_2(H_2O)_2]\cdot 0.18H_2O$ .

Le chapitre 3, le plus exploratoire, concerne la synthèse et l'étude structurale de nouveaux téréphtalates 4f et 4f/3d synthétisés en utilisant le solvant NMF.

Le chapitre 4 est consacré à la résolution de la structure magnétique d'un composé déjà connu  $Mn_3(OH)_2(C_6H_2O_4S)_2$  mais dont les échantillons n'avaient auparavant pas pu être produits avec un niveau de pureté suffisant.

Enfin, ce mémoire se termine par une conclusion qui récapitule les principaux résultats obtenus et évoque des perspectives à court et moyen termes.

Références :

- [1] Anne Carton, Thèse de doctorat de l'université Henri Poincaré, 2006.
- [2] Adel Mesbah, Thèse de doctorat de l'université Henri Poincaré, 2008.
- [3] Romain Sibille, Thèse de doctorat de l'université de Lorraine, 2012.

### Chapitre 1 : Méthodes expérimentales

Nous présentons dans ce chapitre les différentes techniques utilisées au cours de cette thèse. Dans un premier temps, les méthodes de synthèse des composés hybrides seront présentées puis les techniques de caractérisations seront décrites.

### 1.1 Méthodes de synthèses

Diverses méthodes de synthèse peuvent être utilisées pour la conception des MOFs. Commençant par l'évaporation lente qui est une méthode conventionnelle et qui ne nécessite aucun apport en énergie pour la préparation des cristaux des MOFs, la méthode solvothermale est la plus employée car il s'agit d'une technique simple qui peut fournir des échantillons de morphologies variées. Au cours des années, d'autres approches d'élaboration telles que, la synthèse mécanochimique, la synthèse électrochimique, la synthèse sonochimique etc, ont été développées.

D'une manière générale, les matériaux hybrides étudiés lors de ces travaux de thèse ont été synthétisés par le mélange d'un ligand organique dicarboxilique, des cations métalliques de métaux de transition et/ou des lanthanides introduits sous forme de sels de nitrates dans le solvant N-methylformamide ou/et H<sub>2</sub>O avec ou sans l'ajout de base alcaline forte KOH. Les méthodes de synthèse employées pour fabriquer les solides hybrides sont traités dans les trois paragraphes suivants.

#### 1.1.1 Synthèse par voie hydro- ou solvo- thermale

La synthèse par voie hydro-ou solvo-thermale est une méthode courante d'élaboration des matériaux hybrides inorganiques organiques. Cette technique consiste à mélanger les réactifs dans des réacteurs en téflon résistants à des températures et à des pressions élevées. Ces réacteurs sont ensuite placés dans des autoclaves métalliques hermétiquement fermées (Figure 1). Le chauffage de cet ensemble à une température supérieure au point d'ébullition du solvant génère une pression autogène qui assure la solubilité des réactifs. La phase de mûrissement s'effectue à l'aide d'une étuve pendant une durée variable de quelques heures à quelques jours. Après refroidissement à température ambiante, le produit de la réaction est récupéré et lavé (3 fois) dans un mélange eau/éthanol.

La croissance des cristaux dépend de plusieurs paramètres qui se divisent en trois catégories : i) paramètres chimiques (la nature du solvant, la nature du ligand), ii) paramètres physiques (la température, la pression), iii) paramètres cinétiques : (cinétique de la dissolution, durée de la croissance). La cinétique rapide de la réaction solvo-thermale favorise l'élaboration des MOFs avec une grande cristallinité et l'obtention rapide de monocristaux.



Figure 1 : A gauche : schéma de principe des autoclaves; à droite : photographies des béchers en téflon et des autoclaves en acier inox.

1.1.2 Système d'ajout contrôlé par pompes péristaltiques

Le système de pompes péristaltiques (Figure 2) est couramment utilisé dans la préparation des hydroxydes doubles lamellaire par la co-précipitation. Le cœur du système se compose de deux pompes péristaltiques (Ismatec) et d'un pH-mètre (Knick) le tout piloté par un ordinateur. Le logiciel Labworlsoft permet l'interfaçage des deux pompes et du pH-mètre en commandant leurs actions en fonction des valeurs de pH mesurées et des valeurs de consignes choisies pour chaque synthèse. La solution de ligand est introduite dans un réacteur et deux réservoirs contiennent la solution de sel métallique et la solution basique. Les deux pompes péristaltiques permettent d'ajouter respectivement les deux solutions réactives dans la solution organique à une vitesse contrôlée. Ainsi, il est possible d'effectuer des ajouts très lents en maintenant un pH constant à 0,05 unités près. Lorsque la totalité du cation métallique a été ajoutée à la solution du ligand organique, les pompes sont arrêtées et la suspension obtenue dans le réacteur est versée dans un creuset en téflon, qui lui-même est placé dans une bombe hydrothermale pour l'étape de mûrissement.

Le système d'ajout contrôlé par pompes péristaltiques présente deux avantages importants dans la synthèse de nos composés hybrides. Le pH jouant un rôle crucial dans la formation des composés inorganiques organiques, le premier avantage repose donc sur la faible variation de pH autour d'une valeur consigne permettant d'éviter l'obtention d'échantillons polyphasés. Le deuxième avantage réside dans le mélange lent des réactifs, qui peut être considéré comme un moyen permettant d'optimiser la structuration des composés. Notons que la vitesse de mélange des réactifs est un paramètre supplémentaire et qu'il est légitime de penser qu'elle peut avoir une influence sur la nature du produit formé.



Figure 2: Système de synthèse utilisant les pompes péristaltiques installé

#### 1.1.3 La synthèse sans solvant/ mécano-chimique



Figure 3: Mortier et pilon en agate

La synthèse mécano-chimique est une alternative écologique et économique de la méthode solvo-thermale. Le processus de cette méthode comporte une réaction chimique avec un apport d'énergie mécanique. La réaction se produit à l'état solide de la matière. Cette synthèse par réaction chimique en phase solide débute par la pesée des précurseurs dans les proportions souhaitées. Les réactifs pesés sont ensuite broyés dans un mortier en agate pendant quelques minutes (Figure 3), bien mélangés pour homogénéiser la dispersion de ces derniers. Contrairement à la plupart des synthèses effectuées en phase liquide, la synthèse en milieu solide permet d'éviter l'utilisation de solvants toxiques et non éco-compatibles.

### 1.2 Caractérisation des produits

Les techniques et appareils ayant permis la détermination des structures et la caractérisation des propriétés des matériaux, sont brièvement présentés ci-dessous.

#### 1.2.1 Diffraction des rayons X sur poudre (DRXP)

La diffraction des rayons X, basée sur l'interaction matière-rayonnement, est l'une des techniques d'investigation les plus utilisées pour identifier les phases cristallines en présence, déterminer leur structure, leurs paramètres de réseau et la proportion de chaque phase. Les composés élaborés ont été systématiquement caractérisés par diffraction des rayons X sur poudre au moyen de deux diffractomètres avec la radiation du cuivre.

L'appareillage principalement utilisé pour la diffraction des rayons X est un diffractomètre de type Philips X'Pert Pro de chez Panalytical [1] de géométrie Bragg-Brentano  $\theta$ - $\theta$  (Figure 4). Dans cette configuration, l'échantillon est fixé horizontalement, la source et le détecteur sont en mouvement. Le rayonnement X est constitué des raies K $\alpha_1(\lambda_{K\alpha_1} = 1,540560$  Å) et K $\alpha_2(\lambda_{K\alpha_2} = 1,54439$  Å) du cuivre. Ce diffractomètre est doté d'un détecteur X'Celerator

issu de la technologie RTMS (Real Time Multiple Strip) permettant une acquisition rapide des données. Cet appareil fonctionne avec une tension d'accélération de 40 KV et une intensité de courant de 40 mA. Les échantillons ont été broyés très finement et placés sur un porte échantillon tournant en silicium monocristallin. Cet appareil est contrôlé par le logiciel X'Pert Data Collector. L'acquisition des diffractogrammes est effectuée à l'aide du logiciel X'Pert Data Collector en choisissant les conditions opératoires (gamme de balayage en 2θ, incrément et vitesse d'acquisition).



Figure 4 : Diffractomètre X'Pert Pro Panalytical (montage en réflexion)

Le deuxième appareillage utilisé, de type D8 Advance [2], se différentie du premier diffractomètre par sa géométrie Bragg-Brentano en configuration  $\theta$ -2 $\theta$ . Il possède une anticathode en cuivre K $\alpha_1$  = 1,540560 Å et un monochromateur de germanium orienté (111) permettant de discriminer la raie K $\alpha_1$  de la raie K $\alpha_2$ .

Les données acquises sur ces deux diffractomètres nous permettent de déterminer dans un premier temps la nature cristalline ou amorphe du produit synthétisé, valider le modèle structural obtenu sur monocristal et déceler les phases d'impuretés.

#### 1.2.2 Diffraction des rayons X sur monocristal

La majorité de nos produits de synthèse sont des monocristaux. Les mesures de diffraction des rayons X sur monocristal constituent une grande partie des résultats présentés dans ce mémoire. Ces mesures ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre Bruker Kappa APEX II DUO (Figure 5). Il est équipé de deux microsources avec des anticathodes de molybdène et de cuivre. Ce diffractomètre dispose d'un goniomètre à 4 cercles de géométrie 'kappa' permettant 4 mouvements angulaires  $\theta \chi \psi \omega$  au monocristal. La détection s'effectue avec un capteur bidimensionnel CCD de haute sensibilité. Le diffractomètre est également muni

d'un dispositif de refroidissement par jet d'azote liquide permettant de réaliser des expériences à basses températures (80 K).



Figure 5 : Diffractomètre Apex II CCD Bruker.

Les monocristaux sont sélectionnés à l'aide d'un microscope optique et montés à l'extrémité d'une boucle en plastique de 75 µm de diamètre (MiTeGen). Avant la collecte des données, les monocristaux sont testés pour vérifier leur cristallinité et l'absence des macles. La collecte des données de diffraction, l'intégration, les corrections d'absorption, de même que la mise à l'échelle sont opérées par le logiciel BRUKER APEX II.

La procédure suivie pour résoudre une structure est brièvement décrite par la suite :

- Collecte des données de diffraction
- Recherche de pics et détermination de la maille
- Réduction des données
- Paramètres de maille, indices de diffraction, intensité
- Détermination de groupe d'espace
- Résolution de la structure
- Affinement de la structure

#### 1.2.3 Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) mesure la perte ou le gain de masse d'un échantillon lorsqu'il est soumis à une variation de température sous atmosphère contrôlée. Cette technique d'analyse renseigne également sur les différentes quantités de chaleurs absorbées ou dégagées par l'échantillon lors d'une transformation par rapport à une référence inerte telle que l'alumine (ATD, Analyse Thermique Différentielle). L'échantillon et la référence subissent le même cycle thermique. L'appareil utilisé de type SETARAM 'TG/ATD 92-16.18 permet de coupler les techniques de ATD et ATG. L'échantillon étudié est placé dans une nacelle en alumine montée sur une canne (ATD) connectée à une microbalance (ATG). Cette analyse thermique permet d'enregistrer les pics endothermiques liés à des pertes de masse dues à la déshydratation, à la déshydroxylation et à la décomposition du ligand.

Le dispositif SETARAM 'TG/ATD 92-16.18 (Figure 6) fonctionne dans une gamme de température allant de l'ambiante jusqu'à 1500°C. Cet appareil dispose d'un four programmable en température, d'un thermocouple pour mesurer la température et une balance de précision. Le contrôle de l'atmosphère de l'échantillon lors des mesures est assuré par une enceinte étanche. L'ensemble du dispositif est piloté par un ordinateur permettant la collecte des données. Nos échantillons sont chauffés jusqu'à 650°C avec une vitesse de 1°C/min sous flux d'air ou d'argon.



Figure 6 : Photographie de la thermobalance SETARAM 'TG/ATD 92-16.18

#### 1.2.4 Diffraction des neutrons sur poudre

• Principe

Le neutron est une particule électriquement neutre de spin  $\frac{1}{2}$  et porteuse d'un moment magnétique de 1,913µ<sub>N</sub>. Sa neutralité électrique lui confère un fort pouvoir pénétrant et la longueur d'onde pour les neutrons thermiques ( $\lambda \approx 2$  Å) est de l'ordre de grandeur des distances interatomiques dans un cristal. La diffraction des neutrons est donc un outil adapté à la détermination des structures nucléaire et magnétique [3-5]. La diffraction des neutrons et celle des rayons X sont des méthodes complémentaires pour l'analyse de la structure cristallographique. Contrairement aux rayons X ou les photons sont sensibles au cortège électronique des atomes, le neutron électriquement neutre pénètre profondément dans la matière du fait de l'absence d'interaction coulombienne. Deux éléments voisins de la classification périodique, voire deux isotopes, non résolus par rayons X, peuvent donc l'être par les neutrons si leurs noyaux sont suffisamment différents.

Le rayonnement neutronique a la particularité de présenter à la fois une interaction avec la matière similaire à celle des rayons X (appelée diffusion nucléaire dans le cas des neutrons) mais aussi des interactions qui lui sont propres (interaction entre le spin du neutron et le champ magnétique dipolaire créé par les électrons non appariés, appelée diffusion magnétique) [6]. Ces deux contributions, caractérisées par des amplitudes de diffusion du même ordre de grandeur, s'ajoutent simplement en intensité (neutrons incidents non polarisés).

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

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

Où  $\vec{q}$  est le vecteur de diffusion et  $exp(-W_i(\vec{q}))$  correspond au facteur de Debye-Waller qui rend compte de l'agitation thermique (pour les systèmes isotropes,  $W_i = \frac{-B_i \sin^2(\theta)}{\lambda^2}$ ).

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

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

 $r_0 = \frac{e^2}{mc^2}$  est le rayon classique de l'électron,  $\gamma \approx 1,913$  est le rapport gyromagnétique du neutron, et  $\vec{m}_{j\perp}(\vec{q})$  correspond à la projection de la composante de Fourier du moment magnétique, i.e. au moment magnétique pour  $(\vec{q}) = \vec{0}$ .

On remarque que le facteur de structure magnétique contient deux types d'information : i) l'amplitude et la direction des moments magnétiques sur chaque site, et ii) le facteur de forme magnétique qui reflète la distribution de la densité de spin.

Cette technique de caractérisation a été utilisée pour déterminer la structure magnétique du composé tdc dans le cadre d'une collaboration avec R. Sibille du PSI.

• Instrument :

Le diffractomètre utilisé pour les expériences de diffraction neutronique est l'instrument HRPT installé au SINQ (Paul Scherrer Institut, Villigen, Suisse). Le diffractomètre de poudre HRPT est optimisé pour obtenir une haute résolution ( $\delta d/d < 0.001$ ) dans un large domaine angulaire. Equipé d'un monochromateur focalisant au germanium, les longueurs d'ondes accessibles vont de 1,04 à 2,96 Å. La détection est assurée par un multidétecteur circulaire en forme de banane. Le multidétecteur, formé d'un mélange <sup>3</sup>He/CF<sub>4</sub>, comprend 1600 cellules actives qui couvrent un domaine angulaire  $2\theta = 160^{\circ}$  (pas de 0,1°).



Figure 7 : Schéma descriptif du diffractomètre HRPT [7]

#### 1.2.5 Mesures magnétiques macroscopiques

Les mesures magnétiques ont été réalisées sur l'appareil de type PPMS-9T (Physical Property Measurements System, Quantum Design) équipé du module ACMS (AC/DC Magnetometry System). L'appareil est présenté sur la Figure 8. Il permet d'explorer la gamme de température entre 1,8 K et 350 K lors des mesures en courant continue ( $\chi_{DC}$ ) ou en courant alternatif ( $\chi_{AC}$ ). L'échantillon est inséré sous forme de pastille dans une gélule diamagnétique positionnée à l'extrémité d'une paille également diamagnétique.



Figure 8 : Magnétomètre PPMS-9T

Pour les mesures ( $\chi_{DC}$ ), l'échantillon est placé dans un champ appliqué généré par une bobine supraconductrice. La bobine supraconductrice utilisée dans le PPMS permet d'atteindre un champ magnétique de 90 kOe. La mesure se fait par extraction. L'échantillon, aimanté par le champ appliqué, est déplacé selon l'axe de la bobine supraconductrice ce qui engendre une variation de flux magnétique dans les bobines de mesures coaxiales. Cette variation de flux magnétique est proportionnelle à l'aimantation et est l'origine de l'apparition d'un courant induit dans la bobine de détection. Ce courant est amplifié, mesuré, puis traité par l'électronique associé au système.



Figure 9 : Système ACMS du magnétomètre PPMS [6]

L'appareillage dispose également une bobine permettant de réaliser les mesures de susceptibilité alternative ( $\chi_{AC}$ ), présentée dans la Figure 9. Elle permet de produire un champ magnétique alternatif (10 Hz  $\leq v \leq 10$  kHz) de faible amplitude (2 mOe  $\leq H_{AC} \leq 15$  Oe). Ce champ alternatif peut être superposé avec un champ magnétique continu DC.

La présence de bobines de compensation permet d'assurer l'isolement du champ magnétique d'excitation AC au sein de l'échantillon et ainsi d'éviter des interactions avec les éléments à proximité tels que la chambre échantillon et la bobine supraconductrice. La bobine de calibration permet de garantir une détermination précise des parties réelle et imaginaire de la réponse AC d'un échantillon en prenant en compte le décalage de phase dû à l'instrumentation entre le signal magnétique appliqué et le signal magnétique mesuré. Le signal est mesuré par la même bobine de détection que pour les mesures DC. Il est possible de mesurer les harmoniques du signal AC jusqu'au dixième ordre.

Aux plus basses fréquences, les mesures AC se rapprochent des mesures DC et l'aimantation de l'échantillon suit alors la courbe M(H) qui serait mesurée au cours d'une expérience en champ continu. Tant que le champ alternatif est petit, l'aimantation induite peut s'écrire :

 $M_{AC} = (dM/dH).HAC.sin(\omega t)$ 

où  $\omega$  est la pulsation ( $\omega = 2\pi f$  avec f la fréquence du champ AC)

et dM/dH est la pente de la courbe M(H) en H (i.e. la susceptibilité).

Dans la limite des hautes fréquences, des effets dynamiques apparaissent et l'aimantation AC s'éloigne de la courbe M(H). L'aimantation en champ continu peut être 'en

retard' par rapport au champ alternatif. Toutefois, il est possible de définir une composante en phase, ou réelle ( $\chi$ ') et une composante hors phase, ou imaginaire ( $\chi$ ''), telles que :

 $\chi_{AC} = \chi' - i \chi'' \text{ avec } \chi' = \chi_{AC} \cdot \cos \varphi \text{ et } \chi'' = \chi_{AC} \cdot \sin \varphi,$ donc  $\chi_{AC} = (\chi' + \chi'')^{1/2},$ 

(où le déphasage  $\varphi$  est donné par  $\varphi$  = arctan( $\chi$ "/ $\chi$ '))

Dans le cas de basses fréquences, quand les mesures AC se rapprochent des mesures DC, la pente de la courbe M(H) est exprimée par la partie réelle  $\chi$ ' et représente les phénomènes dissipatifs à l'intérieur de l'échantillon. Aussi bien que, dans un corps ferromagnétique, le déplacement irréversible des parois de domaines magnétiques conduit à une susceptibilité imaginaire  $\chi$ '' non nulle.

Pour étudier les propriétés magnétiques des produits issus de nos synthèses, de types de mesures d'aimantation ont été réalisées.

• Mesures de l'aimantation en fonction de la température à champ constant M(T)

Les comportements magnétiques macroscopiques tels que le ferromagnétisme, l'antiferromagnétisme et le paramagnétisme, sont déterminés par l'étude de la dépendance en température de l'aimantation. Les courbes thermomagnétiques M(T) renseignent également sur les températures de mise en ordre magnétique et permettent de calculer les moments magnétiques effectifs.

$$\chi(T) = \frac{C}{(T - \theta_p)}$$
$$\chi(T) = \chi_0 + \frac{C}{(T - \theta_p)}$$
$$\mu_{eff} = \frac{3k_B C}{N\mu_0 \mu_B^2}$$
$$\mu_{eff} \approx \sqrt{8C}$$
$$\mu_T = \sqrt{\mu_{eff}^2 - \mu_R^2}$$

• Mesures en fonction du champ appliqué M(H).

Cette mesure permet de déceler la présence des comportements non observés dans l'étude isochamp M(T), comme les hystérésis magnétiques, le métamagnétisme, et de

déterminer la valeur de l'aimantation à saturation  $(M_{sat})$ , de l'aimantation rémanente  $(M_r)$ , du champ coercitif  $(H_c)$ , et du champ critique.

#### 1.2.6 La spectroscopie Mössbauer

La spectroscopie Mössbauer est une technique d'absorption qui repose sur l'effet Mössbauer. Ce dernier correspond à l'émission de rayon  $\gamma$  par le noyau d'un élément source et l'absorption de ce rayons  $\gamma$  par le noyau d'un élément sonde, sans recul des noyaux (processus à 0 phonon).

Cette technique fournit des renseignements précieux, par exemple, sur le degré d'oxydation de l'atome sonde, sur la distribution de charge autour de cet atome (forme du noyau) et sur l'existence ou non d'un ordre magnétique.

La spectroscopie Mössbauer est une sonde locale et non destructive. Elle permet l'observation de phénomènes très fins grâce à un grand pouvoir de séparation énergétique et qui présente une sélectivité isotopique totale. Cette technique de caractérisation nécessite cependant l'utilisation des rayons  $\gamma$ , ne fonctionne que pour les solides et certains isotopes de certains éléments chimiques. Les temps d'acquisition sont relativement longs (plusieurs heures) et l'analyse des spectres est parfois ambigüe.

Au niveau atomique, l'électron produit des champs électrique et magnétique qui vont interagir avec les niveaux nucléaires. Ce sont des interactions hyperfines. Ces interactions entrainent des translations énergétiques et des levées de dégénérescence des niveaux nucléaires. Trois types d'interactions hyperfines peuvent être observés dans un spectre Mössbauer.

• L'interaction monopolaire électrique

C'est une interaction entre les protons du noyau et les électrons pénétrant dans le champ nucléaire. Le paramètre Mössbauer observable est le déplacement isomérique  $\delta$  (IS : Isomer Shift). Ce dernier génère un décalage des niveaux nucléaires (différemment pour le niveau fondamental et le niveau excité) sans en lever la dégénérescence (Figure 10). Une quantité  $\delta$ (positive ou négative) représente la différence entre l'énergie de la transition nucléaire de l'émission et celle de l'absorption, qui se traduit par la différence de densité de charge électronique au noyau entre la source et l'absorbeur. L'effet Döppler permet de moduler l'énergie du photon émis, en déplaçant la source à une vitesse (quelques mm.s<sup>-1</sup> par rapport à l'échantillon qui est immobile).

$$E_{\gamma} = E_0^{source} \pm \frac{E_0^{source}|V|}{c}$$

La détermination de  $\delta$  constitue, entre autre, une mesure indirecte du degré d'oxydation de l'atome sonde.

Par exemple pour le fer on a [7] :

 $0,75 \ mm. \ s^{-1} < \ \delta < 1,55 \ mm. \ s^{-1} \rightarrow Fe(II)$ 

 $0,15 \ mm. \ s^{-1} < \delta < 0,65 \ mm. \ s^{-1} \rightarrow Fe(III)$ 

• L'interaction électronique quadripolaire (e2)

Cette interaction provient du couplage entre le moment électronique quadripolaire nucléaire, qui mesure l'écart à la symétrie sphérique du noyau, et le gradient du champ électrique produit par les charges extérieures au noyau. L'éclatement quadripolaire ou effet de forme noté  $\Delta$  ou eQ présente une quantité caractéristique mesurable par la spectrométrie Mössbauer (noté  $\Delta p$  dans le domaine paramagnétique). Cette interaction produit une levée de dégénérescence partielle des niveaux nucléaires pour lesquels Ι >  $\frac{1}{2}$ . Pour un matériau non magnétique ou non ordonné magnétiquement, cette interaction conduit à un spectre à deux raies dont l'écart donne directement l'éclatement quadripolaire en valeur absolue  $|\Delta p| = v^2 - v^1$  avec v<sup>2</sup> et v<sup>1</sup> les vitesses des pics d'absorption 1 et 2 (Figure 10) On a alors :

$$\Delta_P = \frac{eQV_{zz}}{2}\sqrt{1+\frac{\eta}{3}}$$

avec eQ le moment quadripolaire,

 $\eta$  le paramètre d'asymétrie  $\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$ 

 $V_{xx}$ ,  $V_{yy}$  et  $V_{zz}$  les composantes du tenseur Gradient de Champ Electrique (GCE) dans le repère de ses axes principaux  $(|V_{xx}| \ge |V_{yy}| \ge |V_{zz}| \text{ et } V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0)$ .

Si un champ magnétique extérieur est appliqué à un échantillon non magnétique il est possible de déterminer le signe de eQVzz.



Figure 10 : Eclatement quadripolaire électrique et spectres Mössbauer associés [6]

• L'interaction magnétique dipolaire (m1)

Cette interaction souligne la relation entre le moment magnétique nucléaire et le champ magnétique présent au cœur du noyau (champ magnétique hyperfin). Cette interaction conduit à une levée de la dégénérescence des niveaux nucléaires lorsque  $I \neq 0$  (effet Zeeman nucléaire).



Figure 11 : Eclatement dipolaire magnétique sans (rouge) ou avec (vert) perturbation électrique quadripolaire et spectres Mössbauer associés [6].

Dans un matériau présentant une disposition magnétique ordonnée et en l'absence d'un champ magnétique extérieur, le noyau Mössbauer perçoit un champ magnétique non négligeable résultant des électrons situés au sein des atomes magnétiques voisins. Ce champ magnétique, désigné sous le nom de champ hyperfin, donne lieu à un spectre composé de six raies distinctes (Figure 11). Lorsqu'un gradient de champ électrique est présent, les niveaux d'énergie nucléaire (pour I = 3/2) subissent un décalage énergétique par rapport à ceux résultant de l'interaction magnétique seule.

Cette méthode de caractérisation a été employée pour compléter les résultats de l'analyse par diffraction des rayons X dans le chapitre II. Cette étude a été effectuée dans la cadre d'une collaboration avec le professeur Malaman (Institut Jean Lamour, Nancy).

### 1.3 Logiciels et traitement des données pour la diffraction

- Logiciels utilisés pour le traitement des données sur poudre :

L'identification des phases présentes a été facilitée par l'utilisation du logiciel EVA (DIFFRAC.EVA). Il permet notamment de lisser les diffractogrammes, d'évaluer le bruit de fond et de calculer la position des différents pics observés. Le diffractogramme ainsi obtenu est comparé aux diagrammes déjà présents dans la base de données PDF4+ de l'Internationl Center for Diffraction Data (ICDD). La fonctionnalité d'EVA couvre un large spectre analytique allant de la réduction des données, l'évaluation de base, l'analyse détaillée des pics, l'identification et la quantification des phases, à la détermination de la cristallinité et de la taille des cristallites.

Certains diagrammes de diffraction X et les diffractogrammes neutroniques et ont été simulés et affinés avec le logiciel FullProf et son interface graphique WinPLOTR [9-12]. Ce logiciel met en œuvre la méthode d'affinement de profil dite de Le Bail [12] et la méthode d'affinement structural du diagramme total dite de Rietveld [14-18]. Cette méthode consiste à minimiser la différence entre les intensités observées et les intensités calculées, par la méthode des moindres carrés.

Les paramètres à affiner peuvent être répartis en deux catégories :

- les paramètres de profil (position des pics, paramètres de maille, largeur à mi-hauteur, asymétrie, orientation préférentielle),

- les paramètres atomiques (facteur d'échelle, coordonnées atomiques, taux d'occupations des sites, agitation thermique).

- Logiciels utilisés pour le traitement des données sur monocristal :

Le logiciel Bruker APEX III a été employé pour l'acquisition des intensités et des réductions des données sur le diffractomètre Apex II CCD Bruker. L'affinement des structures a été réalisé à l'aide de logiciel SHELX à partir de  $F_0$  par la méthode des moindres carrés. L'interface graphique Olex 2 a été exploité pour la résolution structurale.

- Logiciel utilisé pour la représentation des données structurales : Diamond permet de dessiner et de visualiser les structures cristallines.

#### Références

[1] http://www.panalytical.com

[2] https://www.bruker.com

[3] Squires, G. L. *Introduction to the theory of thermal neutron scattering*. 1996. Courier Corporation.

[4] Skold, K.; Price, D. Neutron scattering. 1987. Academic Press.

[5] Rossat-Mignod, J. Dans *Methods in Experimental Physics*. **1987**, *23*, 69-157. Academic Press.

[6] Romain Sibille, Thèse de doctorat de l'université de Lorraine, 2012.

[7] Fischer, P.; Frey, G.; Koch, M.; Könnecke, M.; Pomjakushin, V.; Schefer, J.; Berruyer, E. *Physica B: Condensed Matter.* **2000**, *276*, 146-147.

[8] Menil, F. Journal of Physics and Chemistry of Solids. 1985, 46(7), 763-789.

[9] Rodríguez-Carvajal, J. Physica B: Condensed Matter. 1993, 192(1-2), 55-69.

[10] Rodriguez-Carvajal, J.; Roisnel, T. Commission for Powder Diffraction, International Union of Crystallography, Newsletter. **1998** (May-August), 20.

[11] Roisnel, T.; Rodriguez-Carvajal, J.; WinPLOTR, J. Dans *Proceedings of the Seventh European Powder Diffraction Conference (EPDIC 7).* **2000**, 118.

[12] Rodriguez-Carvajal, J. Newsletter. 2001, 26, 12.

- [13] Le Bail, A.; Duroy, H.; Fourquet, J. L. Materials Research Bulletin. 1988, 23(3), 447-452.
- [14] Rietveld, H. M. Journal of applied Crystallography. 1969, 2(2), 65-71

[15] McCusker, L. B.; Von Dreele, R. B.; Cox, D. E.; Louër, D.; Scardi, P. *Journal of Applied Crystallography*. **1999**, *32*(1), 36-50.

[16] Rodríguez-Carvajal, J. Full prof. 2000.

[17] Giacovazzo, C.; Monaco, H. L.; Artioli, G.; Viterbo, D.; Ferraris, G.; Gilli, G.; Catti, M.Foundamentals of Crystallogrphy. Secon Edition. 2002.

[18] Young, R. A. International union of crystallography. 1993, 5, 1-38.

### Chapitre 2 : Un nouvel oxalate de Fe(II)

Au cours des dernières décennies, les matériaux hybrides inorganiques organiques ont fait l'objet d'un intérêt croissant dans la recherche de nouveaux aimants non conventionnels [1]. Dans les aimants hybrides, les interactions d'échanges entre les porteurs de spin s'établissent à travers le ligand organique, pour générer un ordre magnétique à longue portée [2].

La nature du ligand a un effet très important sur les propriétés magnétiques du matériau hybride étant donné que les interactions d'échanges magnétiques nécessitent des courtes distances entre les cations métalliques (métaux de transition et/ou lanthanides) [3]. Les lieurs organiques utilisés dans la conception des aimants hybrides sont souvent des lieurs courts tels que les ions cyanure (CN<sup>-</sup>), le formate (HCOO<sup>-</sup>), l'oxalate (C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>) ... [4,5]. Les complexes à base d'oxalate suscitent un grand intérêt dans la recherche de nouveaux aimants moléculaires de différentes dimensions [6-8]. Le ligand oxalate est particulièrement utilisé comparativement à d'autres ligands organiques pour les raisons suivantes :

- (i) la prédominance de son mode de pontage bis chélateur rigide qui offre un certain degré de prévisibilité concernant les caractéristiques structurales des réseaux d'oxalates métalliques résultants [9]. Les différentes mode de coordination peuvent induire des arrangements triangulaires [10] intéressants pour générer du magnétisme frustré.
- (ii) sa capacité exceptionnelle à servir de médiateur pour les phénomènes électroniques entre les ions métalliques, ce qui confère aux matériaux un large éventail de comportements magnétiques [11, 12]



Figure 12 : Les quatre représentations schématiques possibles pour les structures de Lewis de l'ion oxalate ( $C_2O_4^{2-}$ ). Image issue de [13]

La découverte d'aimants bimétalliques  $A[M^{II}M^{III}(ox)_3]$  ( $M^{II} = Mn$ , Fe, Co, Ni, Cu ;  $M^{III} = Cr$ , Fe ; ox = oxalate ; A= cation organique ou organométallique) a déclenché un intérêt particulier envers les complexes oxalates de métaux de transition présentant des comportements ferromagnétiques, ferrimagnétiques ou antiferromagnétiques [6,14,15]. Les propriétés magnétiques des matériaux de cette série dépendent fortement de la nature du cation [16]. A cet égard, différents cations ont été utilisés dans la formation de ces hybrides. Ils adoptent une structure en nid d'abeille [17] et les feuillets métalliques sont constitués d'une alternance de deux métaux différents  $M^{II}$  et  $M^{III}$  avec une distance entre les deux premiers voisins de 5,4 Å [9-12]. Les métaux  $M^{II}$  et  $M^{III}$  peuvent former une couche bimétallique avec deux types d'arrangements magnétiques : ferromagnétique et ferrimagnétique. Les composés ferrimagnétiques Fe<sup>II</sup> Fe<sup>III</sup> sont connus pour avoir des températures de transition magnétique ( $T_C$ ) les plus élevées parmi les oxalates bimétalliques [18].

Cependant, seuls quelques exemples de matériaux homométalliques sont rapportés dans la littérature. La plupart d'entre eux sont des complexes à base de cuivre divalent dont l'étude des propriétés magnétiques révèle la présence de couplages d'échange intra-chaine faibles, antiferromagnétiques ou ferromagnétiques [19].

La diversité de la géométrie de l'arrangement des ions métalliques constitutifs, la nature adaptable des lieurs organiques et leur assortiment de modes de coordination, génèrent des topologies variées et des géométries diverses. En raison de cette grande flexibilité, les hybrides représentent une famille de matériaux idéaux, encore peu explorée, pour étudier la frustration magnétique induite par la géométrie [20].

La frustration magnétique géométrique se manifeste lorsque la topologie du réseau ne permet pas de former un état fondamental unique pour un réseau de spins couplés antiferromagnétiquement [21], donc une dégénérescence des états de plus basse énergie. Un exemple est illustré sur la Figure 2; les spins sont placés aux sommets d'un triangle, un couplage antiferromagnétique entre deux spins ne permet pas de satisfaire les trois interactions simultanément. La frustration par la géométrie conduit à des états fondamentaux hautement dégénérés avec des corrélations spin-spin à courte portée et génère éventuellement des phénomènes exotiques tels que les liquides de spin [22, 23]. Ces états exotiques sont importants dans l'optique d'applications en spintronique ou dans le stockage magnétique de l'information [24].



Figure 13: Illustration de la frustration magnétique géométrique dans un triangle [25]

La frustration magnétique se manifeste dans de nombreux réseaux cristallins à base de triangles ou de tétraèdres [25]. Citons par exemple, les réseaux tridimensionnels pyrochlore et hyperkagomé et les réseaux bidimensionnels triangulaires et kagomé, entre autres. Les ligands oxalates ont été employés dans la préparation d'aimants en nid d'abeille [26] et de nouveaux systèmes de réseau kagomé [23, 27].

Dans ce chapitre, nous présentons la méthode de synthèse et analysons la structure cristalline et les propriétés magnétiques d'un nouvel oxalate de fer(II) à réseau organique de basse dimensionnalité.

### 1-1 Synthèse

Nous avons fait appel au logiciel 'Topcryst' [28] qui permet d'identifier les matériaux en terme de topologie. Nous avons sélectionné dans sa base de donnée CSD le matériau  $[NH_4]_2[Fe^{II}(C_2O_4)_2] \cdot H_2O$  qui nous semble être un système de départ idéal compte tenu des points évoqués dans le paragraphe précédent. Ce matériau révèle une topologie hms (Figure 3) connue pour générer du magnétisme frustré, décrite comme (i) kag, 6/3/h13; sqc249, dans la représentation en cluster des composés à liaison de valence (RINGS>5) et (ii) hms dans la représentation standard des composés de coordination et des MOFs à liaison de valence.



Figure 14 : Illustration de la topologie hms  $(6^3)(6^9.8)$  [29].
En outre, sa méthode de synthèse qui n'inclut aucun solvant lors des mélanges des précurseurs à l'état solide est intéressante. La synthèse sans solvant est une méthode mécanochimique permettant de réduire l'impact environnemental d'une synthèse. De plus, elle est moins utilisée dans la synthèse des complexes à base de métaux par comparaison aux méthodes reposant sur l'emploi des solvants organiques toxiques [30].

Initialement, nous souhaitions stabiliser l'analogue au potassium mais nos essais de synthèse ont conduit à la stabilisation d'une phase différente. Les étapes de synthèse sont présentées dans la Figure 15. Le nouveau composé à base de fer(II),  $K_2Fe[(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 0.18H_2O$  a été entièrement synthétisé en boîte à gants sous atmosphère réductrice N<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub> afin d'éviter l'oxydation du Fe(II) en Fe(III). Les deux poudres de départ d'oxalate de potassium monohydraté (K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, Aldrich, 7 mmol) et de chlorure de fer(II) tétrahydraté (FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, Aldrich, 9 mmol) sont finement broyées dans un mortier en agate pendant 20 minutes (Figure 15a) pour obtenir un mélange homogène qui a la texture d'une pâte (Figure 15b). Un changement de couleur est observé durant la réaction chimique 1 à température ambiante : la couleur verdâtre de chlorure ferreux se transforme à la couleur orange du produit résultant. La pâte est séchée à température ambiante en boîte à gants pendant trois jours. La poudre résultante est lavée à l'eau distillée en boîte à gants (Figure 15c). Le filtrat est récupéré puis évaporé à 60 °C sur une plaque chauffante jusqu'à séchage complet. Des cristaux oranges sont formés, mélangés à ceux incolores de KCl (Figure 15d).

L'équation de la réaction chimique 1 est :

 $2 \text{ K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Fe}(\text{II})\text{C}_1 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = \text{K}_2[\text{Fe}(\text{II})(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0.18\text{H}_2\text{O} + 2 \text{ KCl} + 3.82 \text{ H}_2\text{O}$ La formule chimique du composé a été obtenue grâce à l'étude structurale décrite dans le paragraphe suivant.



Figure 15 : Etapes de synthèse du composé K<sub>2</sub>Fe[(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·0.18H<sub>2</sub>O

# 1.2 Structure cristallographique

### 1.2.1 Diffraction des rayons X sur monocristal

### 1.2.1.1 Collecte des données

La collecte des données de diffraction des rayons X a été réalisée sur un monocristal orange maintenu à 100 K à l'aide d'une soufflette à jet d'azote. Le cristal a été positionné sur une microboucle 'MiTeGen' puis monté sur un diffractomètre 4 cercles APEX II. Un jeu de données d'intensité a été collecté en utilisant le rayonnement de la microsource MoK<sub> $\alpha$ </sub> ( $\lambda$  = 0,71073 Å) au moyen du programme APEX2 [31] permettant de définir la stratégie de la collecte avec une série de balayage de 1,0° en  $\omega$  et  $\varphi$  (Tableau 1).

#### 1.2.2.2 Résolution structurale

L'affinement de la maille et la réduction des données ont été effectués à l'aide du programme APEX2 (Bruker, 2004). Une correction d'absorption empirique basée sur les réflexions de symétrie équivalentes dans le groupe de Laue orthorhombique *mmm* a été appliquée à l'aide du programme SADABS [32]. Une solution a été trouvée dans le réseau orthorhombique avec les paramètres a = 12,0351 (4) Å, b = 15,1265 (5) Å, c = 10,5562 (4) Å, V = 1921,74 (12) Å<sup>3</sup> dans le groupe d'espace non centro-symétrique *Pca2*<sub>1</sub>, selon la recherche automatisée de groupe d'espace à l'aide du logiciel JANA2006 [33].

La résolution structurale a été effectuée avec la méthode de retournement de charge intégrée dans JANA, et le modèle structurale a été affiné par une technique de moindres carrés à matrice complète à l'aide de SHELXL-2014 [34] avec des paramètres thermiques anisotropes pour tous les atomes à l'exception des atomes H. Notons que les atomes H de l'eau n'ont pas été localisés. Les principales données cristallographiques et les paramètres d'affinement sont regroupés dans le Tableau 1. Les coordonnées atomiques fractionnaires affinées sont rassemblées dans le Tableau 2.

Données cristallographiques	
Formule chimique	$K_2Fe(C_2O_4)_2(H_2O)_{2.18}$
<b>Mr</b> ( <b>g.mol</b> <sup>-1</sup> )	344,95
Système cristallin, groupe d'espace	Orthorhombique, <i>Pca</i> 2 <sub>1</sub>
Température (K)	100
a, b, c (Å)	12,0351 (4), 15,1265 (5), 10,5562 (4)
$V(Å^3)$	1921,74 (12)
Ζ	8
$D_x$ (Mg m <sup>-3</sup> )	2,385
Type de radiation	Μο Κα
μ (mm <sup>-1</sup> )	2,48
Dimensions de cristal (mm)	$0,27 \times 0,19 \times 0,18$
Couleur	Orange
Collecte de données	
Diffractomètre	Bruker APEX-II QUAZAR CCD
Correction d'absorption	Multi-scan SADABS (Bruker, 2004)
Nombre de réflexions mesurées, indépendantes et observées $[I > 2\sigma(I)]$	50068, 11933, 10385
R <sub>int</sub>	0,026
Gamme de <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	$h = -21 \rightarrow 21, k = -27 \rightarrow 27, l = -18 \rightarrow 19$
Affinement	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0,037, 0,100, 1,08
Nombre de paramètres	318
Nombre de paramètres	1

 $\label{eq:tableau} Tableau\ 1: Les principales données cristallographiques et les paramètres d'affinement de la structure de K_2[Fe(II)(C_2O_4)_2(H_2O)_2]\cdot 0.18H_2O$ 

restreints	
Traitement des atomes H	Paramètres des atomes H non définis
$\Delta$ <sub>max</sub> , $\Delta$ <sub>min</sub> (e Å <sup>-3</sup> )	2,28, -1,03
Structure absolue	Affinée en tant que jumeau d'inversion.
Paramètre de structure absolue	0,512 (13)

Tableau 2 : Coordonnées atomiques de  $K_2Fe[(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 0.18H_2O$ 

code atome	Atome	X	у	Z
Fe1	F	0,57527(3)	0,37529(2)	0,41806(4)
Fe2	F	0,57584(3)	0,87864(2)	0,39496(3)
K1	Κ	0,15296(4)	1,00515(3)	0,08100(7)
K2	Κ	0,84231(4)	0,75030(3)	0,61398(6)
K3	Κ	0,34061(5)	0,75029(4)	0,61061(6)
K4	Κ	0,15658(5)	0,50195(3)	0,12461(7)
Oxalate A				
C1A	С	0,34303(19)	0,38627(16)	0,3362(2)
C2A	С	0,4084(2)	0,36038(17)	0,2160(2)
O1A	0	0,39588(16)	0,38205(11)	0,43982(17)
O2A	0	0,24528(18)	0,41121(17)	0,3216(2)
O3A	0	0,35460(18)	0,33417(17)	0,1228(2)
O4A	0	0,51306(17)	0,36704(13)	0,22508(19)
Oxalate B				
C1B	С	0,6017(2)	0,37194(14)	0,6988(2)
C2B	С	0,67172(19)	0,37729(14)	0,8230(2)
O1B	0	0,77576(16)	0,37112(12)	0,80943(19)
O2B	0	0,61993(16)	0,38686(13)	0,92450(18)
O3B	0	0,65585(16)	0,37712(12)	0,59543(17)
O4B	0	0,49970(17)	0,36274(14)	0,70862(19)
Oxalate C				
C1C	С	0,3417(2)	0,86090(16)	0,3233(2)
C2C	С	0,40106(19)	0,88501(15)	0,1980(2)
O1C	0	0,40172(16)	0,86431(13)	0,42287(18)
O2C	0	0,24256(18)	0,83954(18)	0,3192(2)
O3C	0	0,34115(17)	0,90514(15)	0,10561(19)
O4C	0	0,50599(15)	0,88356(12)	0,20109(17)
Oxalate D				
C1D	С	0,89776(19)	0,88001(13)	0,1809(2)
C2D	С	0,82378(19)	0,87185(14)	0,3017(2)
O1D	0	0,72217(16)	0,89200(14)	0,28778(19)
O2D	0	0,86779(17)	0,84462(15)	0,40071(19)

O3D	0	0,84677(16)	0,87663(11)	0,07576(18)
O4D	0	1,00011(16)	0,88804(13)	0,19609(18)
OW1	0	0,56748(15)	0,23819(13)	0,4300(2)
OW2	0	0,57196(15)	0,51244(13)	0,4287(2)
OW3	0	0,55566(18)	0,01555(12)	0,41170(18)
OW4	0	0,58754(18)	0,74056(13)	0,3998(2)
OW5	0	0,5716(10)	0,1224(7)	0,4001(19)
OW6	0	0,5710(8)	0,6262(6)	0,4076(15)

1.2.3 Diffraction des rayons X sur poudre



Nous avons effectué une mesure de diffraction des rayons sur poudre pour valider, pour l'ensemble de l'échantillon, le modèle structural obtenu sur monocristal. La collecte a été réalisée entre 10 et 80° (20) avec un pas de 0,01° durant deux heures sur un diffractomètre de laboratoire Bruker D8 ADVANCE équipé d'une anticathode au cuivre et d'un monochromateur en Ge(111) ( $\lambda$ Cu<sub>Ka1</sub> = 1,54056 Å), dans une géométrie de réflexion classique de Bragg-Brentano ( $\theta$ -2 $\theta$ ). Le diffractogramme obtenu est représenté sur la Figure 6. Les pics de KCl sont repérés par des astérisques.

Un affinement Rietveld a été effectué en utilisant Fullprof\_Suite [35] à partir du modèle structural issu de l'analyse sur le monocristal présentée à la section 1.2.1.2 et de la structure de KCl (F $m\overline{3}m$ , a = 6,296 Å). Notons que le mélange contient approximativement 76(4) wt% (70% calculé) du composé K<sub>2</sub>[Fe(II)(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·0.18H<sub>2</sub>O et 24(4) wt% (30% calculé) de la phase KCl. Le diagramme de l'affinement Rietveld est présenté sur la Figure 17.



Figure 17 : Diffractogramme de l'affinement de Rietveld final du mélange
K<sub>2</sub>[Fe(II)(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·0.18H<sub>2</sub>O + 2KCl. Les intensités observées sont indiquées par des points rouges, le profil d'ajustement (tracé supérieure) et le modèle de différence (tracé inférieure) sont des lignes solides noires et bleues respectivement. Les barres verticales vertes correspondent aux positions des pics de Bragg pour les deux phases.

On note l'existence de deux pics non indexés de faible intensité  $(2\theta \sim 17,61^{\circ} \text{ et } 31,71^{\circ})$ . Les paramètres de maille résultant de l'affinement Rietveld sont proches de ceux obtenus sur monocristal. Les facteurs de confiance obtenus, sont satisfaisants et montrent que le modèle structural issu de l'analyse sur monocristal permet d'expliquer le diffractogramme sur poudre. Les paramètres affinés et les facteurs de confiance sont présentés dans le Tableau 3.

Composé	$K_2$ Fe (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2.18</sub>			
Système cristallin	Orthorhombique			
Groupe d'espace	$Pca2_1$			
Longueur d'onde (Å)	1,54056			
<b>2θ</b> (°)	10,127 - 80,006			
Т (К)	300 K			
<i>a</i> (Å)	12,08378			
<b>b</b> (Å)	15,32717			
<i>c</i> (Å)	10,54829			
$V(\text{\AA})$	1954,91382			
R <sub>p</sub>	20,5%			
R <sub>wp</sub>	14,9%			
R <sub>Bragg</sub>	14,7%			
R <sub>f</sub>	15,6%			

# Tableau 3 : Paramètres de l'affinement Rietveld pour le composé $K_2[Fe(II)(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 0.18H_2O.$

# 1.3 Description structurale

• L'unité asymétrique

L'unité asymétrique représentée sur la Figure 8, est caractérisée par la présence de deux sites de fer (Fe1 et Fe2), quatre ligands oxalates appelés  $Ox_A$ ,  $Ox_B$ ,  $Ox_C$  et  $Ox_D$ , quatre sites pour les atomes de potassium (K1-4) et quatre sites pour les molécules d'eau de coordination (OW1-OW4). Les sites OW5 et OW6 sont occupés partiellement par des molécules d'eau d'insertion, chacune avec un facteur d'occupation  $\approx$  18%. Pour les deux sites de fer, Fe1 et Fe2, les six atomes d'oxygène premiers voisins proviennent de trois molécules d'oxalate (dont l'une est chélatrice et les deux autres sont pontantes) et de deux molécules d'eau.

• La coordination des atomes de Fe(II)

Dans le plan équatorial de l'octaèdre «  $Fe(1)O_4(H_2O)_2$  », la coordination est assurée par deux atomes d'oxygène du groupe Ox\_A (O1A et O4A) et par deux autres atomes d'oxygène O1B et O3B des deux groupes Ox\_B et Ox\_B' reliés par l'axe 2<sub>1</sub> (parallèle à l'axe *c*). Les sommets apicaux de l'octaèdre sont formés par les deux atomes d'oxygène des deux molécules d'eau OW1 et OW2. Les atomes d'oxygène O2A, O3A, O2B et O4B ne sont pas liés au métal.



Figure 17 : Unité asymétrique de K<sub>2</sub>[Fe(II)(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·0.18H<sub>2</sub>O. Les \* indiquent les molécules d'eau désordonnées résiduelles (0,18 H<sub>2</sub>O/u.f).

La situation est similaire pour l'octaèdre «Fe(2)O<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>». Dans le plan équatorial, la coordination est réalisée par les deux atomes d'oxygène de Ox\_C (O1C et O4C) et deux autres atomes d'oxygène O1D et O3D de Ox\_D et Ox\_D'. Les deux atomes d'oxygène de deux molécules d'eau OW3 et OW4 forment le sommet de l'octaèdre. Les atomes d'oxygène O2C, O3C, O2D et O4D ne sont pas liés au métal.

Les distances interatomiques sont regroupées dans le Tableau 4. Les distances interatomiques Fe-O sont comprises entre 2,078(2) et 2,1736(19) Å (moy. 2,124 Å) pour Fe(1) et entre 2,0926(19) et 2,2137(19) Å (moy. 2,126 Å) pour Fe(2). En se basant sur les tableaux de Shannon, nous constatons que ces distances sont en bon accord avec les valeurs des rayons ioniques répertoriés (Tableau 5): (rFe<sup>2+</sup> (HS, CN = 6) + rO<sup>2-</sup> = 0,78 + 1,40 = 2,18 Å) [36, 37].

		4)2(1120)2] 01101120		
Fe1		K4		
Fe1—OW2	2,078 (2)	K4—O2A	2,711 (2)	
Fe1—OW1	2,080 (2)	K4—O2B <sup>xv</sup>	2,736 (2)	
Fe1—O3B	2,1087 (19)	K4—O1A <sup>x</sup>	2,7374 (19)	
Fe1—O1B <sup>i</sup>	2,1292 (19)	K4—O4A <sup>iv</sup>	2,835 (2)	
Fe1—O4A	2,174 (2)	K4—O1B <sup>iii</sup>	2,856 (2)	
Fe1—O1A	2,1736 (19)	K4—O3B <sup>iii</sup>	2,922 (2)	
CN = 6	Moy. 2,124(1)	K4—O4B <sup>x</sup>	2,959 (2)	
Fe2		K4—OW2 <sup>iv</sup>	3,375 (3)	
Fe2—OW3 <sup>v</sup>	2,0926 (19)	CN = 8	Моу. 2,822	
Fe2—OW4	2,094 (2)	Oxalate A		
Fe2—O1D	2,103 (2)	C1A—O2A	1,245 (3)	
Fe2—O3D <sup>vi</sup>	2,1240 (19)	C1A—O1A	1,267 (3)	
Fe2—O1C	2,1272 (19)	C1A—C2A	1,544 (3)	
Fe2—O4C	2,2137 (19)	C2A—O3A	1,243 (3)	
CN = 6	Moy. 2,126(1)	C2A—O4A	1,267 (3)	
K1		Oxalate A		
K1—O3C	2,736 (2)	C1A—O2A	1,245 (3)	
K1—O4C <sup>ix</sup>	2,7513 (18)	C1A—O1A	1,267 (3)	
K1—O1C <sup>x</sup>	2,785 (2)	C1A—C2A	1,544 (3)	
K1—O1D <sup>ix</sup>	2,807 (2)	C2A—O3A	1,243 (3)	
K1—O4D <sup>xi</sup>	2,828 (2)	C2A—O4A	1,267 (3)	
K1—O3D <sup>ix</sup>	2,9396 (19)	Oxalate B		
K1—O2D <sup>xii</sup>	2,975 (2)	C1B—O4B	1,240 (3)	
K1—OW3 <sup>xiii</sup>	3,086 (2)	C1B—O3B	1,273 (3)	
CN = 8	Moy. 2,863	C1B—C2B	1,561 (3)	
K2		C2B—O2B	1,248 (3)	
K2—O2D	2,683 (2)	C2B—O1B	1,264 (3)	
K2—O3A <sup>xiv</sup>	2,694 (2)	Oxalate C		
K2—O4B <sup>ii</sup>	2,740 (2)	C1C—O2C	1,237 (3)	
K2—O1A <sup>ii</sup>	2,7935 (19)	C1C—01C	1,276 (3)	
K2—O4C <sup>vi</sup>	2,8709 (19)	C1C—C2C	1,547 (3)	
K2—O1D <sup>vi</sup>	2,926 (2)	C2C—O3C	1,251 (3)	
K2—O3D <sup>vi</sup>	2,9989 (19)	C2C—O4C	1,264 (3)	

Tableau 4 : Distances interatomiques sélectionnées (Å) dans K<sub>2</sub>[Fe(II)(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·0.18H<sub>2</sub>O

K2—OW4 <sup>vi</sup>	3,137 (2)	Oxalate D	
K2—OW1 <sup>ii</sup>	3,339 (2)	C1D—O4D	1,248 (3)
CN = 9	Moy. 2,815	C1D—O3D	1,269 (3)
K3		C1D—C2D	1,560 (3)
K3—O1C	2,728 (2)	C2D—O2D	1,242 (3)
K3—O2C <sup>viii</sup>	2,770 (2)	C2D01D	1,269 (3)
K3—O4A <sup>xiv</sup>	2,777 (2)	OW	
K3—O1B <sup>iv</sup>	2,896 (2)	OW1—OW5	1,781 (11)
K3—O2B <sup>iii</sup>	2,896 (2)	OW2—OW6	1,736 (10)
K3—O3B <sup>iv</sup>	2,947 (2)	OW3—OW5	1,632 (11)
K3—O4D <sup>vi</sup>	2,972 (2)	OW4—OW6	1,743 (10)
K3—O3C <sup>viii</sup>	3,205 (2)		
CN = 8	Moy. 2,855		

Code de symétrie (s) : (i) -x+3/2, y, z-1/2; (ii) x+1/2, -y+1, z; (iii) -x+1, -y+1, z-1/2; (iv) x-1/2, -y+1, z; (v) x, y+1, z; (vi) -x+3/2, y, z+1/2; (vii) x+1/2, -y+2, z; (viii) -x+1/2, y, z+1/2; (ix) x-1/2, -y+2, z; (x) -x+1/2, y, z-1/2; (xi) x-1/2, (xi) -x+1/2, y, z-1/2; (xi) x-1/2, (xi) -x+1/2, y+1, z-1/2; (xiv) -x+1, -y+1, z+1/2; (xv) x-1/2, -y+1, z-1.

Tableau 5 : Les longueurs de liaison Fe-O calculées à partir des rayons ioniques répertoriés dans le tableau de Shannon.

Liaison	Longueur (Å)
$\mathrm{Fe}^{2+}(\mathrm{HS})-\mathrm{O}$	2,18
$Fe^{2+}$ (BS) – O	2,01
$\mathrm{Fe}^{3+}(\mathrm{HS})-\mathrm{O}$	2,045
$Fe^{3+}(BS) - O$	1,95

La longueur moyenne de liaison Fe-O est également en accord avec celles rapportées dans la littérature pour d'autres complexes d'oxalate de Fer divalent [38-40] . Ces distances suggèrent la présence de fer divalent qui sera confirmée par spectroscopie Mössbauer <sup>57</sup>Fe (Figure 22 1.4).



• La coordination des atomes de potassium K

Figure 18 : Environnement local des atomes de potassium dans K<sub>2</sub>[Fe(II)(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·0.18H<sub>2</sub>O. Les ellipsoïdes thermiques sont dessinées au niveau de probabilité de 75%.

Nous présentons l'environnement local des atomes de potassium sur la Figure 1810. Les distances K-Oox sont comprises entre 2,683(2) et 3,205(2) Å et les distances K-OW entre 3,086(2) et 3,375(3) Å. Le polyèdre ne présente pas de forme simple, en raison de la faible symétrie locale. En considérant un nombre de coordination de sept, les distances moyennes K-O pour chaque site K1-K4 sont respectivement, 2,863, 2,815, 2,855 et 2,822 Å. Ces distances sont en accord avec la somme des rayons ioniques extraits des tables de Shannon :

 $(rK^{+} (CN = 7) + rO^{2-} = 1,46 \text{ Å} + 1,40 \text{ Å} = 2,86 \text{ Å}) [36-37].$ 

Toutefois, le polyèdre de K3 se distingue de ceux de K1, K2 et K4 par son environnement. Il est formé de huit atomes d'oxygène provenant des ligands oxalates, alors que la coordination de K1, K2 et K3 est assurée par sept atomes d'oxygène appartenant aux ligands oxalate ainsi qu'un atome d'oxygène d'une molécule d'eau (deux oxygènes provenant de molécules d'eau pour K2).



Figure 19 : Succession des feuillets le long de la direction *b* dans le composé  $K_2[Fe(II)(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 0.18H_2O$ 

Une projection de la structure de  $K_2[Fe(II)(C_2O_4)_2(H_2O)_2]\cdot 0.18H_2O$  selon l'axe *b* est montrée sur la Figure 19. Cette projection révèle que la structure est formée des plans s'empilant selon l'axe *b*. Les plans composés d'octaèdres FeO<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> s'empilent de la façon suivante : Fe(1)O<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>-Fe(1)O<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>-Fe(2)O<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>-Fe(2)O<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>.

La Figure 20 renseigne sur l'arrangement structural dans le plan (a, c) mettant en évidence les octaèdres Fe(1)O<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> d'une part (à gauche) et Fe(2)O<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> d'autre part (à droite) ainsi que sur les liaisons hydrogènes. Les deux plans se présentent de manière très similaire. Ils sont construits à partir de chaines en zigzag 1D d'octaèdres FeO<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> le long de l'axe *c*. En effet, les atomes Fe(1) sont liés entre eux par le ligand oxalate « Ox\_B». La distance entre deux atomes de fer de la même chaine est de 6,749 Å. Un chemin éventuel pour l'établissement d'une interaction de superéchange est identifié: Fe1-O1B-C2B-C1B-O3B-Fe1. Concernant les sites de Fe(2), ils sont liés entre eux dans la chaine en zigzag par le lieur oxalate «Ox\_D». Fe2-O1D-C2D-C1D-O3D-Fe2, c'est un chemin possible pour conduire le superéchange via le ligand entre les atomes de Fe(2) d'une chaine.



Figure 20: Plans individuels contenant les sites Fe(1) et Fe(2) et des liaisons hydrogènes (lignes pointillées).

Les liaisons hydrogènes relient les chaines en zigzag entre elles dans le plan (010). Deux liaisons hydrogènes sont établies pour chaque molécule d'eau coordinatrice (OW1-OW4). Bien que les atomes d'hydrogène des molécules d'eau n'ont pas pu être localisés directement à partir des données de la diffraction des rayons X, la localisation des liaisons hydrogènes assurant la cohésion de la structure dans chaque plan est obtenue par l'analyse des distances D---A. Deux liaisons hydrogènes sont établies par chaque molécule d'eau coordinatrice (OW1-OW4). Les liaisons hydrogènes formées dans le plan constitué par les atomes Fe(1) sont : OW2 ---O2A, OW2---O2B, OW4--O3A et OW4--O4B. Pour le plan composé par les atomes Fe(2), les liaisons formées sont : OW1---O2C, OW1---O2D, OW3---O3C and OW3---O4D. Le Tableau 4 renseigne sur les distances des liaisons formées OW---Ooxalate qui varient entre 2,639 et 2,785 Å. Les angles entre les atomes d'oxygène de la molécule d'eau donneuse et les deux atomes d'oxygène accepteurs sont compris entre 114,3° et 120,0°, ce qui est assez proche de l'angle de la molécule d'eau (104,5°).

D	А	Distances (Å)	A-D-A'	Angles(°)
OW2	O2A	2,639	O2A-OW2-	114,3
			O2B	
	O2B	2,767		
OW4	O3A	2,702	O3A-OW4-	119,8
			O4B	
	O4B	2,760		

Tableau 4 : La géométrie des liaisons hydrogènes dans le composé  $K_2[Fe(II)(C_2O_4)_2(H_2O)_2]\cdot 0.18H_2O$ 

OW1	O2C	2,681	O2C-OW1- O2D	116,2
	O2D	2,728		
OW3	O3C	2,678	O3C-OW3-	120,0
			O4D	
	O4D	2,785		

### 1.3.1 Analyse thermogravimétrique

Le thermogramme présenté sur la Figure 21 a été enregistré sur un échantillon du composé  $K_2[Fe(II)(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 0.18H_2O$  entre 20 and 650°C sous air avec une vitesse de chauffe de 1°C/min.



Figure 21 : Courbe ATG du composé  $K_2[Fe(II)(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 0.18H_2O$ , 2 KCl.

Les pertes de masse mesurées dans la gamme de température comprise entre 20°C et 650°C s'effectuent en deux étapes. Une première perte de masse de 8,5% est observée entre 20°C et 120°C. Cette perte correspond au départ des molécules d'eau par unité formulaire. Une deuxième perte de masse qui est de 20,5% s'effectue entre 250°C et 400°C. Elle correspond à la décomposition des ligands oxalate par unité formulaire. Le calcul pour la perte de masse théorique pendant la déshydratation :  $K_2[Fe(II)(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 0.18H_2O$ , 2 KCl  $\rightarrow$  ' $K_2[Fe(II)(C_2O_4)_2]$ , 2 KCl' donne 7,8 % (perte de masse expérimentale 8,5%).

# 1.4 Spectroscopie Mössbauer du <sup>57</sup>Fe

La Figure 22 présente le spectre Mössbauer <sup>57</sup>Fe enregistré à température ambiante sur un échantillon pulvérulent. En accord avec la structure cristalline précédemment établie, il peut être ajusté avec deux doublets d'égale intensité dont les paramètres hyperfins sont rassemblés dans le Tableau 5. Ces paramètres hyperfins ( $\delta$  le déplacement isomérique et  $\Delta p$  l'éclatement quadrupolaire) sont caractéristiques de Fe<sup>2+</sup> haut spin dans un environnement octaédrique [41]. Le meilleur ajustement est obtenu en ajoutant un doublet large supplémentaire, représentant environ 10 % de la surface résonante totale, qui pourrait provenir d'une impureté non identifiée à base de Fe<sup>2+</sup>.

Tableau 5 : Paramètres hyperfins

	Γ (mm/s)	δ (mm/s)	Δp (mm/s)
Site 1	0,231(2)	1,19(2)	2,52(2)
Site 2	0,253(2)	1,22(2)	2,63(2)



Figure 22 : Spectre Mössbauer pour le  $K_2[Fe(II)(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 0.18H_2O$ , 2 KCl à température ambiante.

# 1.5 Mesures magnétiques macroscopiques



Figure 23 : Susceptibilité magnétique de K<sub>2</sub>[Fe(II)(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·0.18H<sub>2</sub>O, 2 KCl

La Figure 23 présente la dépendance thermique de la susceptibilité magnétique du composé  $K_2[Fe(II)(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 0.18H_2O$ , 2 KCl enregistrée lors du refroidissement de 300 K à 2 K sous un champ appliqué de 10 kOe. Aucune transition magnétique n'est détectée, le nouvel oxalate de fer est paramagnétique jusqu'à 2 K.



 $K_2[Fe(II)(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 0.18H_2O, 2 KCl$ 

L'inverse de la susceptibilité ( $\chi^{-1}$ ) est linéaire comme le montre la Figure 24 et peut être ajustée avec une loi de Curie-Weiss qui conduit à une température de Curie paramagnétique de  $\theta p \approx -4$  K, révélant la faiblesse des interactions d'échange. Le cation Fe<sup>2+</sup> est connu pour être

l'un des cations d'élément 3*d* pouvant porter un moment orbital significatif [42]. En considérant la présence de 25% de KCl dans l'échantillon, l'ajustement donne un moment effectif  $\mu_{eff} = 4,92 \mu_B$ , ce qui est en bon accord avec un cation Fe<sup>2+</sup> dans une configuration haut spin avec un moment orbital entièrement éteint (ou pratiquement).

### 1.6 Discussion

L'anion oxalate est en mesure d'assurer des interactions d'échange entre les porteurs de spin dont l'intensité et le signe peuvent être anticipés [43]. Comme dans la plupart des systèmes ioniques d'éléments *d*, des règles semi-empiriques montrent que le signe et l'intensité des interactions sont influencés par le type de liaison entre les ions métalliques (ici,  $\sigma$  ou  $\pi$ ), l'angle de liaison, la distance entre les ions métalliques et le nombre d'électrons *d* du cation [2].

La présence de la liaison C-C dans le ligand oxalate entre les deux groupements carboxylates permet aisément le mode de coordination bis-bidenté avec les ions métalliques [2]. Il est important de noter que, parmi les 17 modes de coordination, le mode bis-bidenté se révèle particulièrement intéressant pour transmettre l'interaction d'échange entre des ions 3*d* éloignés de plus de 5 Å [44]. Nous avons remarqué que le couplage le plus répandu entre les ions Fe<sup>2+</sup> dans les hybrides d'oxalate est le couplage antiferromagnétique [45]. Le chemin d'échange a été expliqué par le chevauchement  $\sigma$  dans le plan entre les orbitales magnétiques d(x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup>) de chaque ion Fe<sup>2+</sup> [43].

L'absence d'un ordre magnétique à longue distance dans notre composé nous a amené à faire une brève étude comparative afin de comprendre la relation entre la structure et les propriétés magnétiques au sein de cette série de matériaux hybrides. A notre connaissance, il existe dans la littérature peu de matériaux homométalliques d'oxalate de fer(II) avec un seul ligand (Figure 17). Ils ont été caractérisés d'un point de vue cristallographique et magnétique.

Les complexes a), b) et c) (Figure 25) présentent des chaines unidimensionnelles. La chaine linéaire du composé a) est formée d'octaèdres de Fe<sup>2+</sup> de ligands oxalates. Les octaèdres de coordination du Fe sont formés par les atomes d'oxygène du ligand oxalate et des molécules H<sub>2</sub>O. Quatre atomes d'oxygène provenant de deux molécules d'oxalate sont en position équatorial, alors que deux atomes d'oxygène de deux molécules d'eau sont situés au sommet de l'octaèdre. Deux atomes de fer sont liés entre eux par un ligand oxalate bidenté et la chaine se forme selon le mode de coordination  $\eta^1 : \eta^1 : \eta^1 : \eta^1 : \mu_2$  (Figure 26 d)). La distance entre deux atomes de fer voisins est de 5,12 Å. Le chemin de superéchange Fe-O-C-O-Fe est illustré sur la Figure 27.



Figure 25 : Connexion des polyèdres 'Fe(II)O6' par les oxalates dans a) Fe(II)(ox)·2H<sub>2</sub>O,
b) K<sub>2</sub>Fe(II)(ox)<sub>2</sub>, c) Na<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> et d) le présent travail.



Figure 26 : Les modes de coordination possibles pour le ligand oxalate, figure issue de la publication [46].

Concernant les propriétés magnétiques d'oxalate de fer di-hydraté, les mesures de chaleur spécifique et de la diffraction neutronique réalisées par Jiing-Yann Chen et *al*. [47] ont montré qu'un ordre antiferromagnétique s'établit avec une température de Néel  $T_N = 11,7$  K. Le couplage superéchange est assuré par les électrons délocalisés  $\pi$  des groupements du ligand oxalate dans ce matériau [48].



Figure 27 : Illustration du chemin de superéchange dans le composé a.

Le deuxième matériau (Figure 25.b) sélectionné pour notre étude comparative est  $K_2Fe(II)(ox)_2$  [49]. Sa structure met en évidence des chaines de polyèdres de fer de type « zigzag ». Les ions FeII adoptent une coordinence trigonale prismatique. Le polyèdre est constitué par six atomes d'oxygène provenant des molécules oxalates. L'enchainement « zigzag » des polyèdres dans l'oxalate de fer anhydre se fait suivant le mode de coordination:  $\eta^1 : \eta^1 : \eta^1 : \eta^1 : \eta^1 : \eta^0 : \eta^0 : \mu_1$ . On distingue deux types de ligand, l'un bidenté qui lie deux atomes de Fe (Figure 26.d) et l'autre coordonné avec un seul atome de Fe (Figure 26.f). La distance entre deux ions Fe(II) premiers voisins est de 5,57 Å. La dépendance thermique de la susceptibilité magnétique révèle l'établissement d'un ordre antiferromagnétique en-dessous de  $T_N = 18$  K. L'établissement de cet ordre magnétique est assuré par le mode de coordination  $\eta^1 : \eta^1 : \eta^1 : \eta^1 : \mu_2$  via le chemin de superéchange schématisé sur la Figure 27.

La structure de l'hybride c (Figure 25) présente une double chaine d'octaèdres de fer. Les deux chaines (lader) sont liées entre elles par un ligand oxalate et forment un « rung » [50]. Dans la Figure 17 c, une seule chaine d'octaèdre de fer est représentée. L'octaèdre est constitué de cinq atomes d'oxygène appartenant au ligand oxalate. Le mode de coordination adopté par le ligand oxalate tout au long de la chaine est le suivant :  $\eta^1 : \eta^0 : \eta^1 : \eta^1 : \mu_2$  (Figure 26.e). Un autre type de ligand existe entre les atomes de fer des différentes chaines. Il montre un mode de coordination de type  $\eta^1 : \eta^1 : \eta^1 : \eta^1 : \mu_2$  (Figure 26.d). L'étude des propriétés magnétiques de ce complexe a révélé une interaction d'échange intrachaine très peu intense (leg) alors qu'elle est nettement plus forte au sein des dimères de fer (rung) [50, 51]. Cette différence de comportements magnétiques entre le (rung) et la chaine est due aux différents modes de coordination des atomes de fer par l'oxalate. Par conséquent, le fort couplage d'échange est assuré par  $\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^1:\mu_2$ . Comme mentionné précédemment, la configuration Fe-O-C-O-Fe  $(\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^1:\mu_2)$  permet l'existence d'un chemin de superéchange, conduisant ainsi à l'établissement d'un ordre magnétique.

Dans la nouvelle structure, le chemin entre deux atomes de fer est différent et plus long, Fe(II)-O-C-C-O-Fe(II), et n'est pas propice à une interaction de superéchange forte. Ainsi, l'absence d'une mise en ordre magnétique dans le nouvel oxalate de fer semble résulter du mode de coordination des ions Fe<sup>2+</sup> par l'oxalate (Figure 26.c)). D'ailleurs, il a été remarqué que le couplage le plus fort entre les porteurs de spin dans les composés hybrides de carboxylates s'effectue à travers le chemin M-O-M suivi par le chemin M-O-C-O-M [2].

# 1.7 Conclusion et perspectives

Dans cette étude, nous avons détaillé la synthèse et la caractérisation d'un nouveau composé,  $K_2[Fe(II)(C_2O_4)_2(H_2O)_2]\cdot 0.18H_2O$ , qui enrichit la famille des composés d'oxalate de fer divalent. Ce composé vient également élargir la famille des composés d'oxalate homométalliques, qui sont moins couramment étudiés que les composés d'oxalate hétérométalliques. La structure bidimensionnelle du nouvel oxalate se distingue des autres structures bidimensionnelles où l'ion métallique est lié à deux ligands (oxalate + un autre ligand) [52-54]. Les différents travaux ont clairement montré l'importance cruciale de la coordination du ligand sur le comportement magnétique des composés hybrides à base d'oxalate. La stabilisation de ce nouvel oxalate à partir d'une synthèse sans solvant, ouvre la voie à la découverte de nouveaux composés à base d'oxalate. Cette approche plus respectueuse de l'environnement représente une contribution positive à la recherche durable et ouvre de nouvelles perspectives pour le développement de matériaux plus respectueux de l'environnement.

Parmi les autres perspectives ouvertes par le présent travail, nous pouvons évoquer une meilleure compréhension du rôle joué par les molécules d'eau de cristallisation dans la stabilisation de la structure du composé. Pour cela, il conviendrait, par exemple, de déshydrater le composé, comme lors de l'analyse thermogravimétrique, et d'analyser l'échantillon par diffraction des rayons X sur poudre. L'utilisation de la spectroscopie infrarouge permettrait de compléter notre étude structurale. Cette technique nous permettra d'apprécier l'insertion du ligand oxalate dans la structure et sa liaison avec les ions Fe<sup>2+</sup> grâce aux mesures des élongations symétriques et asymétriques du groupement COO<sup>-</sup>.

Par ailleurs, il conviendrait d'élargir l'étude en réalisant des synthèses, dans des conditions similaires, mettant en jeu d'autres cations 3d tels que le cuivre, le cobalt ou le manganèse, dans l'espoir de découvrir de nouveaux matériaux. Bien que notre tentative de synthétiser un système magnétique frustré géométriquement en remplaçant le cation NH<sub>4</sub><sup>+</sup> par le contre cation K<sup>+</sup> n'ait pas été concluante, nous avons observé que la présence du contre cation NH<sub>4</sub><sup>+</sup> était essentielle pour maintenir la structure cristalline de [NH<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[FeII(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]·H<sub>2</sub>O avec une topologie hms. Ainsi, il nous semble intéressant de prolonger ce travail en réalisant une autre synthèse dans les mêmes conditions, mais avec le contre-cation NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

#### Références

[1] Rao C. N. R.; Cheetham A. K.; Thirumurugan A.; *Journal of Physics: Condensed Matter*. **2008**, *20*(8), 083202.

- [2] Thorarinsdottir A. E.; Harris T. D.; Chemical reviews. 2020, 120(16), 8716-8789.
- [3] Kurmoo, M. Chemical Society Reviews. 2009, 38(5), 1353-1379.
- [4] Wang, X. Y.; Wang, Z. M.; Gao, S. Chemical Communications. 2008, (3), 281-294.

[5] Clemente-León, M.; Coronado, E.; Martí-Gastaldo, C.; Romero, F. M. *Chemical Society Reviews*. **2011**, *40*(2), 473-497.

[6] Clemente-León, M.; Coronado, E.; Galán-Mascarós, J. R.; Gómez-García, C. J. *Chemical Communications*. **1997**, (18), 1727-1728.

[7] Kahn, O. Advances in Inorganic Chemistry. 1995, 43, 179-259.

[8] Zhong, Z. J.; Matsumoto, N.; Okawa, H.; Kida, S. Chemistry Letters. 1990, 19(1), 87-90.

[9] García-Couceiro, U.; Castillo, O.; Luque, A.; Garcia-Teran, J. P.; Beobide, G.; Román, P. *Crystal growth & design.* **2006**, *6*(8), 1839-1847.

[10] Corella-Ochoa, M. N.; Benet-Buchholz, J.; Martínez-Belmonte, M.; Galán-Mascarós, J. R. *Inorganic Chemistry*. 2015, 54(10), 4678-4687.

[11] Rousse, G.; Rodríguez-Carvajal, J. Dalton Transactions. 2016, 45(36), 14311-14319.

[12] Pellaux, R.; Schmalle, H. W.; Huber, R.; Fischer, P.; Hauss, T.; Ouladdiaf, B.; Decurtins,S. *Inorganic chemistry*. **1997**, *36*(11), 2301-2308.

[13] Laposa, J. D. *Chemistry 1e03-01 Tutorial.* **1998**. Disponible sur : <u>www.chemistry.mcmaster.ca</u>

[14] Coronado, E.; Galan-Mascaros, J. R.; Gomez-Garcia, C. J.; Burriel, R. Journal of magnetism and magnetic materials. **1999**, 196, 558-560.

[15] Tamaki, H.; Mitsumi, M.; Nakamura, K. I.; Matsumoto, N.; Kida, S.; Okawa, H.; Iijima,S. *Chemistry letters*. **1992**, *21*(10), 1975-1978.

[16] Watts, I. D.; Carling, S. G.; Day, P.; Visser, D. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*.
2005, 66(6), 932-935.

[17] Lacroix, P. G.; Malfant, I.; Bénard, S.; Yu, P.; Rivière, E.; Nakatani, K. *Chemistry of materials*. **2001**, *13*(2), 441-449.

[18] Fishman, S.; De Chiara, G.; Calarco, T.; Morigi, G. *Physical Review B*. **2008**, 77(6), 064111.

[19] Castillo, O.; Luque, A.; Roman, P.; Lloret, F.; Julve, M. *Inorganic Chemistry*. 2001, 40(22), 5526-5535.

[20] Ivko, S. A.; Tustain, K.; Dolling, T.; Abdeldaim, A.; Mustonen, O. H.; Manuel, P.; Clark, L. *Chemistry of Materials*. 2022, *34*(12), 5409-5421.

- [21] Murrie, M.; Price, D. J. Annual Reports Section" A"(Inorganic Chemistry). 2007, 103, 20-38.
- [22] Moessner, R.; Ramirez, A. P. Phys. Today. 2006, 59(2), 24.
- [23] Lhotel, E.; Simonet, V.; Ortloff, J.; Canals, B.; Paulsen, C.; Suard, E.; Ballou, R. *The European Physical Journal B.* **2013**, *86*, 1-9.
- [24] Klein, D. R.; MacNeill, D.; Lado, J. L.; Soriano, D.; Navarro-Moratalla, E.; Watanabe, K.; Jarillo-Herrero, P. *Science*. **2018**, *360*(6394), 1218-1222.
- [25] Tustain, K.; Farrar, L.; Yao, W.; Lightfoot, P.; da Silva, I.; Telling, M. T.; Clark, L. *Inorganic Chemistry*. **2019**, *58*(18), 11971-11977.
- [26] Coronado, E.; Galán-Mascarós, J. R.; Martí-Gastaldo, C. *Journal of Materials Chemistry*.2006, *16*(26), 2685-2689.
- [27] Yao, W.; Clark, L.; Xia, M.; Li, T.; Lee, S. L.; Lightfoot, P. *Chemistry of Materials*. **2017**, 29(16), 6616-6620.
- [28] Blatov, V. A.; Carlucci, L.; Ciani, G.; Proserpio, D. M. *CrystEngComm.* **2004**, *6*(65), 377-395.
- [29] Oganov, A. R. (Ed.). Modern methods of crystal structure prediction. 2011.
- [30] Garay, A. L.; Pichon, A.; James, S. L. Chemical Society Reviews. 2007, 36(6), 846-855.
- [31] Bruker APEX2, SADABS, XPREP and SAINT-Plus. Bruker AXS Inc., Madison, 2004.
- [32] Sheldrick, G. M. Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry. 2015, 71(1), 3-8.
- [33] Petříček, V.; Dušek, M.; Palatinus, L. Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials. 2014, 229(5), 345-352.
- [34] Sheldrick, G. M. Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography. **2008**, 64(1), 112-122.
- [35] Rodriguez-Carvajal, J. Physica B. 1993, 192, 55-59.
- [36] Shannon, R. D. Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography. **1976**, *32*(5), 751-767.
- [37] Shannon, R. T.; Prewitt, C. T. Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry. **1969**, 25(5), 925-946.
- [38] Decurtins, S.; Schmalle, H. W.; Schneuwly, P.; Ensling, J.; Guetlich, P. *Journal of the American Chemical Society*. **1994**, *116*(21), 9521-9528.

[39] Yeon, J.; Smith, M. D.; Sefat, A. S.; zur Loye, H. C. *Inorganic Chemistry*. **2013**, *52*(4), 2199-2207.

[40] Lu, J. Y.; Lawandy, M. A.; Li, J.; Yuen, T.; Lin, C. L. *Inorganic Chemistry*. **1999**, *38*(11), 2695-2704.

[41] Greenwood, N. N.; Gibb, T. C. Mössbauer Spectroscopy. 1971, 1-16.

[42] Du Trémolet de Lacheisserie, É. Magnétisme-Tome I: Fondements. (1999).

[43] Oliveira, W. X.; Pereira, C. L.; Pinheiro, C. B.; Lloret, F.; Julve, M. *Inorganic Chemistry Frontiers.* **2018**, *5*(6), 1294-1306.

[44] Triki, S.; Bérézovsky, F.; Sala Pala, J.; Coronado, E.; Gómez-García, C. J.; Clemente, J.M.; Molinié, P. *Inorganic Chemistry*. 2000, *39*(17), 3771-3776.

[45] Armentano, D.; Mastropietro, T. F.; De Munno, G.; Rossi, P.; Lloret, F.; Julve, M. *Inorganic chemistry*. **2008**, *47*(9), 3772-3786.

[46] Rao, C. N. R.; Natarajan, S.; Vaidhyanathan, R. *Angewandte Chemie International Edition*.**2004**, *43*(12), 1466-1496.

[47] Chen, J. Y.; Simizu, S.; Friedberg, S. A. *Journal of Applied Physics*. 1985, 57(8), 3338-3340.

[48] Barros, S.; Friedberg, S. A. Physical Review. 1966, 141(2), 637.

[49] Hursthouse, M. B.; Light, M. E.; Price, D. J. *Angewandte Chemie International Edition*. **2004**, *43*(4), 472-475.

[50] Price, D. J.; Klauss, H. H. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. **2004**, 272(276), 152-153.

[51] Yamaguchi, H.; Kimura, S.; Honda, Z.; Okunishi, K.; Todo, S.; Kindo, K.; Hagiwara, M. *Journal of the Physical Society of Japan.* **2009**, *78*(12), 124701.

[52] Robinson, M. E.; Mizzi, J. E.; Staples, R. J.; LaDuca, R. L. Crystal Growth & Design.
2015, 15(5), 2260-2271.

[53] Lu, J. Y.; Lawandy, M. A.; Li, J.; Yuen, T.; Lin, C. L. *Inorganic Chemistry*. **1999**, *38*(11), 2695-2704.

[54] Chen, X. F.; Cheng, P.; Liu, X.; Zhao, B.; Liao, D. Z.; Yan, S. P.; Jiang, Z. H. *Inorganic Chemistry*. **2001**, *40*(12), 2652-2659.

### Chapitre 3 : Les composés hybrides 4f et/ou 3d

L'introduction des métaux de lanthanides en tant que cations métalliques fonctionnels dans la conception des réseaux hybrides, permet de former des complexes ayant des caractéristiques chimiques et physiques exceptionnelles [1-4], en lien avec leur configuration électronique [Xe]  $4f^n 5d^16s^2$  (n : 0-14). Le remplissage de l'orbital 4f est progressif en allant de  $4f^0$  pour le lanthane (La) à  $4f^{14}$  pour le lutécium (Lu). Tous les lanthanides présentent un état stable dans un état d'oxydation trivalent Ln <sup>3+</sup> ([Xe]  $4f^n$ ) [5], auquel nous nous intéressons dans ce chapitre, bien qu'il existe certains lanthanides qui sont également stables dans d'autres états d'oxydation comme Ce<sup>4+</sup> et Eu<sup>2+</sup> [6,7].

Dans les solides ou les molécules, les électrons de la couche 4f des lanthanides sont intrinsèquement confinés et isolés de leur environnement par les couches plus externes  $5s^2$  et  $5p^6$ . Ainsi, les électrons 4f de la plupart des ions  $Ln^{3+}$  ne sont pas impliqués dans la formation de liaisons chimiques et la structure électronique de la couche 4f est en grande partie similaire à celle des ions libres [8, 9]. Les lanthanides présentent des similitudes marquées dans leurs propriétés chimiques. Ils sont classés comme des acides durs selon la classification de Pearson [10]. Les lanthanides ont une affinité substantielle envers les ligands durs, qui sont des atomes donneurs, tels que l'oxygène et l'azote. De plus, le faible champ cristallin qui s'exerce sur la couche 4f (environ quelques centaines de cm<sup>-1</sup> par rapport à 5000 à 30 000 cm<sup>-1</sup> pour les métaux de transition du bloc 3d [11]) réduit considérablement la covalence et la direction des liaisons. Par conséquent, les interactions prédominantes entre les lanthanides et les ligands sont principalement de nature électrostatique.

Les propriétés physiques particulières des lanthanides (essentiellement optiques et magnétiques) reposent sur la structure électronique de leur couche 4f. Sa description nécessite d'aller au-delà de l'approximation des électrons indépendants à l'origine des configurations électroniques fortement dégénérées. La prise en compte des corrélations électroniques puis du couplage spin-orbite va conduire à une levée partielle de dégénérescence [12]. Les corrélations électroniques impliquent de raisonner sur les moments cinétiques multiélectroniques S et L et génèrent des niveaux électroniques appelés termes (L, S) notés <sup>2S+1</sup>L termes (L = S, P, D, F, G, H, et I correspondent respectivement à L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, et 6). Les deux premières règles de Hund permettent de définir les valeurs de S et L du terme fondamental : S = S<sub>max</sub> et L = L<sub>max</sub>. La prise en compte du couplage spin-orbite nécessite de raisonner sur le moment cinétique total  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ . Cette interaction lève partiellement la dégénérescence des termes et engendrent

des multiplets (S, L, J) notés  ${}^{2S+1}L_J$ , avec J le terme fondamental qui vaut J = |L-S| lorsque la couche 4f est moins qu'à demi-remplie et J = L + S lorsqu'elle est plus qu'à demi-remplie. Dans la plupart des cas (sauf Sm<sup>3+</sup> et Eu<sup>3+</sup>), seul le multiplet fondamental est peuplé thermiquement aux températures usuelles. Enfin, comme déjà signalé plus haut, le champ cristallin est faible, il lève partiellement la dégénérescence du multiplet fondamental (dégénéré 2J+1 fois) dans les solides ou les molécules.

Les matériaux hybrides à base de lanthanides sont connus pour leurs propriétés de luminescence particulières [13-15] et sont envisagés dans de diverses applications telles que la détection chimique [16,17], les dispositifs luminescents et la bioimagerie [18,19]. Les ions  $Ln^{3+}$  donnent lieu à des spectres luminescents qui s'étendent des ultraviolets à la région visible et proche infrarouge [2,20,21]. Cependant, les propriétés optiques des ions lanthanides différent d'un élément à l'autre car elles mettent le plus souvent en jeu des transitions inter multiplets f-f. A titre d'exemple, les ions  $Tb^{3+}$  et  $Eu^{3+}$  sont les ions lanthanides les plus utilisés pour l'émission de la lumière blanche [22].

Les propriétés magnétiques remarquables des ions 4f sont liées à leur multiplet fondamental et au champ cristallin [23]. Parmi ces propriétés on peut citer une relaxation magnétique lente, une anisotropie magnétique uniaxiale et une barrière d'énergie élevée. Ces propriétés sont importantes pour la formation des molécules aimants *'Single-Molecule Magnets'*(*SMM*) [24-27]. Ces dernières années, la recherche sur les aimants moléculaires à base de lanthanides (Ln-SMMs) a connu une croissance rapide, favorisant le développement de nombreuses applications telles que le stockage de données, la spintronique moléculaire et l'informatique quantique [28-32]. Les ions Ln<sup>3+</sup> les plus couramment utilisés dans les Ln-SMMs sont Tb<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> et Ho<sup>3+</sup> parce qu'ils possèdent un moment orbital J fort dans leurs états fondamentaux [24,31]. Cependant, les molécules aimants à base de Dy<sup>3+</sup> sont les plus répandues dans la littérature [33-38].

Le magnétisme 4f peut également être exploité dans le domaine de la réfrigération magnétique grâce aux caractéristiques particulières de l'ion  $Gd^{3+}$  [39-47]. L'ion  $Gd^{3+}$ , situé au milieu de la série des lanthanides, est connu pour son moment magnétique de spin élevé (S = 7/2) et son moment orbital nul (L = 0), ce qui signifie qu'il ne présente pas d'anisotropie magnéto-cristalline, caractéristiques propices à un fort effet magnétocalorique exploitable dans des cycles rapides d'aimantation/désaimantation.

Ainsi, chacun des ions  $Ln^{3+}$  possède ses propres caractéristiques spectroscopiques et magnétiques. L'association de ces propriétés particulières et les caractéristiques chimiques similaires font de ces ions  $Ln^{3+}$  une famille unique. En conséquence, dans la recherche de

composés de lanthanides, nous avons la possibilité d'exploiter ces caractéristiques en sélectionnant l'ion approprié en fonction des propriétés souhaitées, tout en maintenant l'environnement chimique du composé.

Les lanthanides se caractérisent par une diminution progressive de leurs rayons ioniques lorsque le numéro atomique Z augmente. Par exemple, en coordination 9, le rayon ionique des Ln<sup>3+</sup> diminue en allant de 1,216 Å pour La<sup>3+</sup> à 1,032 Å pour Lu<sup>3+</sup> [48]. Ce phénomène est connu sous le nom de contraction des lanthanides. Il est causé par l'augmentation progressive de l'attraction électrostatique des électrons de valence lors du remplissage des orbitales f qui écrantent mal la charge nucléaire supplémentaire [49-51]. Il est admis que la coordination des ions Ln<sup>3+</sup> avec des ligands se produit principalement par des interactions ioniques, ce qui conduit à une forte préférence pour les groupes donneurs chargés négativement. Ils préfèrent les donneurs d'oxygène aux donneurs d'azote [52-54]. Dans une solution aqueuse, les atomes donneurs neutres d'oxygène ou d'azote ne peuvent se lier ou occuper des sites de coordination dans Ln<sup>3+</sup> uniquement s'ils font partie de ligands multi-dentés contenant au moins un ou deux autres groupes donneurs d'oxygène chargés négativement. Dans une solution aqueuse basique, seuls les ligands contenant des groupes donneurs d'oxygène chargés négativement peuvent se lier fortement pour éviter la précipitation de Ln(OH)<sub>3</sub> [55]. Lors de la complexation, il se produit une déshydratation (endothermique) qui entraîne une augmentation de l'entropie. Par conséquent, la formation d'une liaison entre Ln<sup>3+</sup> et le ligand n'est pas toujours en mesure de compenser efficacement les enthalpies d'hydratation élevées des Ln<sup>3+</sup>. Toutefois, l'entropie est prédominante dans la complexation ce qui crée une contrainte défavorable sur l'énergie libre de Gibbs. Ainsi, les ligands multidentés sont les ligands préférables pour former des composés stables dans ces conditions [15].

Les ligands poly-carboxyliques contenant des groupements carboxylates sont couramment employés dans la synthèse des hybrides à base de lanthanides [56-59]. Ils sont souvent utilisés pour leur polyvalence de coordination ainsi que pour leur capacité à générer des propriétés telle que la luminescence. Parmi ces ligands, nous avons choisi pour notre étude l'acide benzène-1,4-dicarboxylique, noté 1,4-H<sub>2</sub>bdc, (Figure 1) qui offre différents modes de coordination chélatant et/ou pontant à travers ses deux groupements carboxylates. Il faut noter que l'acide benzène-1,4-dicarboxylique est communément appelé acide téréphtalique. Le ligand 1,4- H<sub>2</sub>bdc contribue à la stabilisation d'un grand nombre de réseaux hybrides de lanthanides [60-67] dont certains ont été étudiés par notre équipe.



Figure 1 : Illustration du ligand téréphtalate ou benzène-1,4-dicarboxylate.

La prédiction des caractéristiques structurales des réseaux hybrides à base de lanthanides diffère de celle des réseaux hybrides de métaux de transition. En effet, les métaux de transition ont une sphère de coordination symétrique, ce qui permet de limiter les motifs structuraux possibles et de prédire les caractéristiques structurales principales du composé résultant. Cependant, cette approche ne s'applique pas aux complexes de lanthanides en raison de la grande variété de nombres de coordination et de géométries proches en énergie [68].

Les ions Ln<sup>3+</sup> des lanthanides ont des propriétés de coordination similaires. En raison de leur taille importante, les ions de lanthanides ont une préférence générale pour les environnements de coordination élevée allant de six à douze, bien que huit et neuf soient les plus courants [69-70]. Ceci rend difficile la préparation des complexes de lanthanides et la prédiction de leurs structures. Cependant, cela peut être propice à la formation d'architectures moléculaires inhabituelles [54].



Figure 2 : Les géométries de coordination les plus courantes dans les complexes de lanthanides [70].

La Figure 2 présente les géométries de coordination les plus courantes dans les hybrides de lanthanides en coordination (CN) 7, 8 et 9. Il est rare que tous les sites de coordination de l'ion de lanthanide soient occupés par des atomes des ligands organiques en raison de l'encombrement stérique entre ces derniers [61]. Lorsque les exigences élevées de coordination ne sont pas satisfaites, les sites de coordination restants sont souvent occupés par des contreions et/ou des molécules de solvant [61,69]. En synthèse de composés de lanthanides, il existe plusieurs choix de solvants possibles, mais les plus couramment utilisés sont l'eau et le *N,N-diméthylformamide (DMF)* [71-75]. À notre connaissance, il existe actuellement que deux publications qui rapportent l'utilisation de N-méthylformamide (NMF) dans la synthèse de composés de lanthanides [76,77]. Nous pensons que l'utilisation de NMF comme solvant dans la synthèse de composés de lanthanides est intéressante et pourrait potentiellement conduire à la découverte de nouveaux arrangements structuraux et fonctionnels.

L'association des lanthanides et des métaux de transitions du bloc 3d a suscité un grand intérêt car elle conduit à la formation de matériaux intéressants présentant des motifs structuraux complexes et des propriétés magnétiques particulières [78-83]. La conception des hybrides héterométalliques consiste souvent en l'utilisation des ligands mixtes contenant à la fois des atomes donneurs N et O, telles que les bases de Schiff [84], car les ions Ln<sup>3+</sup> préfèrent un nombre de coordination élevé [85].

La synthèse des composés hétérométalliques 3d-4f avec un ligand ayant un seul type d'atome donneur est encore considérée comme un défi important. Cela est dû à la compétition entre les ions des métaux de transition et les ions de lanthanides, qui peut conduire à la formation de complexes homométalliques [86]. En effet, les ions de lanthanides ont une affinité élevée pour les donneurs d'oxygène, tandis que les ions de métaux de transition du bloc d sont attirés à la fois par les donneurs d'azote et les donneurs d'oxygène [87,88]. La liaison des éléments 4f et 3d avec un ligand qui présente un seul type d'atomes donneurs comme l'acide téréphtalique en vue de l'obtention de composés hétérométalliques reste un défi, toutefois on peut espérer la formation de complexes hétérométalliques avec des structures nouvelles et intéressantes.

Ce chapitre consiste essentiellement en un travail exploratoire visant à identifier de nouvelles phases et à caractériser leur cristallochimie. Les propriétés magnétiques ne seront pas (ou peu) étudiées, étant donné que les échantillons obtenus sont souvent polyphasés et ne conviennent pas aux mesures magnétiques. Dans la première partie de ce chapitre nous présentons trois nouvelles structures différentes de composés homométalliques. La deuxième partie concerne des composés hétérométalliques 4f-3d.

### 3.1 Composés à base de lanthanides

### 3.1.1 Synthèse

La démarche consiste à synthétiser des dicarboxylates de lanthanides (III) en variant les lanthanides et les températures de synthèse. Quatre lanthanides "légers" ont été sélectionnés : Pr, Nd, Sm, et Eu, ainsi que trois lanthanides "lourds" : Gd, Dy, et Er. Le choix de ces différents lanthanides nous permettra d'explorer l'influence du rayon ionique du lanthanide sur l'arrangement structural dans le complexe. Les lanthanides utilisés dans ces synthèses sont sous forme de sels Ln(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O. Tous sont commerciaux sauf le sel d'erbium qui a été préparé dans notre laboratoire par action de l'acide nitrique sur l'oxyde d'erbium Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Le protocole de synthèse consiste à mélanger 200 mg d'acide 1,4-H<sub>2</sub>bdc avec 100 mg de nitrate de lanthanide dans 5 mL de *N-méthylformamide*. Cette préparation est ensuite placée dans un autoclave en téflon avant d'être chauffée pendant 24 heures sous pression autogène. Pour chaque système, deux températures ont été utilisées : 120 °C et 150 °C. Des ajustements ont été apportés à ce protocole pour optimiser la pureté des échantillons et la taille des cristaux en variant les concentrations des précurseurs de synthèse. La Figure 3 schématise les conditions expérimentales utilisées pour synthétiser les composés des familles Ln-I, Ln-II et Ln-III.



Figure 3: Conditions de synthèse des composés Ln-I, Ln-II et Ln-III

Les familles de composés Ln-I, Ln-II et Ln-III regroupent des composés à base de lanthanides qui partagent la même structure cristallographique. Les composés Ln-I ont été obtenus avec les éléments Pr, Nd, Sm, Eu, Gd et Dy et à une température de 120°C. A une température de 150°C, nous retrouvons les Ln-I, Ln-II et Ln-III. La famille Ln-I a été obtenue uniquement pour les éléments Pr, Nd, Sm et Eu, tandis que la famille Ln-II est représentée par Gd et Dy. Enfin, la famille Ln-III a comme seul représentant le composé à l'Er. Il faut noter que la synthèse à base d'erbium à une température de 120°C a conduit à la formation d'un échantillon instable à l'air. En dépit de nos tentatives pour optimiser sa synthèse, celle-ci n'a pas pu être améliorée. Par conséquent, cet échantillon ne sera pas étudié dans la suite de ce manuscrit. Après la synthèse hydrothermale, les échantillons sont filtrés, lavés à l'éthanol puis séchés à l'air à température ambiante. L'analyse des échantillons à l'aide de la microscopie optique a permis d'observer des cristaux de formes différentes au sein d'un même échantillon indiquant la présence de plusieurs phases au sein d'un échantillon. Ceci a également été confirmé par des analyses de diffraction des rayons X sur poudre. En outre, le microscope optique a permis de constater que les cristaux formés étaient suffisamment grands pour être analysés par diffraction des rayons X sur monocristal.

#### 3-1.2 Résolution sur monocristal

Les échantillons ont été analysés à l'aide d'un diffractomètre Bruker Kappa APEX II DUO, équipé de deux microsources avec des anticathodes de molybdène et de cuivre. Les mesures ont été réalisées avec la source au K $\alpha$  ( $\lambda = 0,71073$  Å) à température ambiante pour la série Ln-I et à basse température 173 et 100 K respectivement pour les composés Ln-II et Ln-III. Pour chaque échantillon, un monocristal a été utilisé pour l'analyse structurale.

Les composés Ln-I cristallisent dans une maille monoclinique  $P2_1/n$  et les paramètres de maille correspondants sont regroupés dans le Tableau 1. Les données cristallographiques des composés Ln-II révèlent une maille triclinique  $P\overline{1}$ . L'affinement structural n'a été réalisé que sur le composé Dy-II (Tableau 2). Une analyse par diffraction des rayons X sur poudre a été effectuée sur l'échantillon à base de Gd afin de confirmer qu'il s'agissait d'une phase analogue. Le composé Ln-III cristallise dans une maille monoclinique  $P2_1/n$  (Tableau 2).

Il est à noter que les composés Ln-I, Ln-II et Ln-III présentent la même formule chimique  $Ln_2(1,4-bdc)_3(NMF)_{4.x}H_2O.yNMF$  et s'organisent tous dans des structures tridimensionnelles décrites en détail dans les sections suivantes.

Composé	Pr <sub>2</sub> (1,4-	Nd2(1,4-	Sm <sub>2</sub> (1,4-	Eu2(1,4-	Gd2(1,4-
	bdc)3(NMF)4	bdc)3(NMF)4	bdc)3(NMF)4	bdc)3(NMF)4	bdc)3(NMF)4
	Pr-I	Nd-I	Sm-I	Eu-I	Gd-I
Température de synthèse (°C)	120	120	120	120	120
M (g,mol <sup>-1</sup> )	505,22	508,55	514,66	516,27	521,56
Température (K)	296	296	296	296	296
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinique	Monoclinique	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	$P2_{1}/n$	$P2_{1}/n$	$P2_{1}/n$	$P2_{1}/n$	$P2_{1}/n$
a (Å)	10,4217(3)	10,3949(4)	10,3603(6)	10,3436(6)	10,3215(5)
b (Å)	18,1703(6)	18,1380(7)	18,0593(11)	18,0178(9)	17,9959(9)
c (Å)	11,3666(3)	11,3418(5)	11,3070(6)	11,2895(6)	11,2754(6)
α (°)	90	90	90	90	90
β (°)	113,5100(10)	113,3845(11)	113,253(2)	113,216(2)	113,1500(10)
γ (°)	90	90	90	90	90
Volume (Å <sup>3</sup> )	1973,77(10)	1962,77(14)	1943,7(2)	1933,64(18)	1925,71(17)
Z	4	4	4	4	4
$\rho_{calc}(g,cm^{-3})$	1,700	1,721	1,759	1,773	1,799
µ/mm <sup>-1</sup>	2,512	2,689	3,065	3,288	3,488
F(000)	996	1000	1008	1012	1016

Tableau 1 : Données cristallographiques et paramètres d'affinement de la structure des composés Ln-I

Dimensions du cristal (mm <sup>3</sup> )	0,253 × 0,189 ×	0,301 × 0,201 ×	0,165 imes 0,16 imes	0,265 imes 0,242 imes	0,185 imes0,167 imes
	0,109	0,181	0,092	0,084	0,081
Radiation	MoKa ( $\lambda =$	MoKa ( $\lambda =$	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ =	MoKα ( $\lambda = 0,71073$	MoKα ( $\lambda = 0,71073$
	0,71073 Å )	0,71073 Å)	0,71073 Å)	Å)	Å)
Gamme de 20 (°)	4,484 - 61,32	4,492 - 66,384	4,51 - 66,34	4,522 - 56,844	4,526 - 61,362
Gamme des indices de Miller	$-14 \le h \le 14, -26 \le$	$-15 \le h \le 16, -27 \le$	$-15 \le h \le 15, -27 \le$	$-11 \leq h \leq 13, -24 \leq$	$-13 \leq h \leq 14, -25 \leq$
	$k \le 25, -16 \le l \le 16$	$k \le 27, -17 \le l \le 14$	$k \le 27, -17 \le l \le 17$	$k \le 24, -15 \le l \le 15$	$k \le 25, -16 \le l \le 16$
Nombre de réflexions collectées	48898	35387	101978	33424	38127
Réflexions indépendantes	6074 [R <sub>int</sub> =	7295 [R <sub>int</sub> =	7418 [R <sub>int</sub> =	4839 [Rint =	5937 [Rint =
	0,0352, R <sub>sigma</sub> =	0,0339, R <sub>sigma</sub> =	0,0389, R <sub>sigma</sub> =	0,0329, Rsigma =	0,0365, Rsigma =
	0,0196]	0,0300]	0,0161]	0,0205]	0,0239]
Données/contraintes/paramètres	6074/0/247	7295/0/251	7418/0/246	4839/0/247	5937/0/246
Reliabilité du fit sur F <sup>2</sup>	1,042	1,050	1,060	1,056	1,056
Indices R finaux $[I \ge 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0,0204,$	$R_1 = 0,0253,$	$R_1 = 0,0195,$	$R_1 = 0,0192,$	$R_1 = 0,0205,$
	$wR_2 = 0,0465$	$wR_2 = 0,0553$	$wR_2 = 0,0461$	$wR_2 = 0,0451$	$wR_2 = 0,0467$
Indices R finaux [sur toutes les	$R_1 = 0,0253,$	$R_1 = 0,0336,$	$R_1 = 0,0247,$	$R_1 = 0,0224,$	$R_1 = 0,0256,$
données]	$wR_2 = 0,0488$	$wR_2 = 0,0584$	$wR_2 = 0,0485$	$wR_2 = 0,0465$	$wR_2 = 0,0488$
Différence maximale entre pic et trou / e Å <sup>-3</sup>	0,79/-0,60	0,78/-0,57	0,94/-0,58	0,71/-0,57	0,76/-0,61

Composé	Dy2(1,4-bdc)3(NMF)4	Er2(1,4-bdc)3(NMF)4	
	Dy-II	Er-III	
Température de synthèse (°C)	150	150	
M (g.mol <sup>-1</sup> )	656,91	988,95	
Température (K)	173	100	
Système cristallin	Triclinique	Monoclinique	
Groupe d'espace	<i>P</i> -1	$P2_{1}/n$	
a (Å)	10,5621(17)	17,9845(14)	
b (Å)	11,1907(18)	11,9367(9)	
c (Å)	12,4655(19)	18,5700(15)	
α (°)	74,213(4)	90	
β (°)	65,027(4)	107,996(2)	
γ (°)	87,799(5)	90	
Volume (Å <sup>3</sup> )	1280,3(4)	3791,5(5)	
Z	2	4	
$\rho_{calc}$ (g.cm <sup>-3</sup> )	1,704	1,732	
$\mu/mm^{-1}$	2,980	4,462	
F(000)	648	1876	
Dimensions du cristal (mm <sup>3</sup> )	0,15  imes 0,1  imes 0,1	$0,151 \times 0,098 \times 0,085$	
Radiation	ΜοΚα (λ = 0,71073 Å)	MoKα ( $\lambda = 0,71073$ Å)	
Gamme de 20 (°)	3,758 - 61,084	3,792 - 61,188	
Gamme des indices de Miller	$-15 \le h \le 15, -15 \le k \le 15,$	$-25 \le h \le 25, -17 \le k \le 17, -$	
	$-17 \le l \le 17$	$26 \le l \le 26$	
Nombre de réflexions collectées	63301	73342	
Nombre de réflexions	7814 [Rint = 0,0372,	11635 [Rint = 0,0699,	
indépendantes	Rsigma = 0,0204]	Rsigma = 0,0498]	
Données/contraintes/paramètres	7814/0/336	11635/0/449	
Reliabilité du fit sur F <sup>2</sup>	1,102 1,017		
Indices R finaux $[I \ge 2\sigma (I)]$	$R_1 = 0,0243, wR_2 = 0,0607$	$R_1 = 0,0334, wR_2 = 0,0732$	

 Tableau 2 : Données cristallographiques et paramètres d'affinement de la structure des composés Ln-II et Ln-III

Indices R finaux [sur toutes les	$R_1 = 0,0261, wR_2 = 0,0617$	$R_1 = 0,0558, wR_2 = 0,0825$
données]		
Différence maximale entre pic	2,60/-1,64	1,67/-1,35
et trou / e Å <sup>-3</sup>		

La Figure 4 présente des images obtenues à la loupe binoculaire pour quatre composés à base de différents lanthanides. Le composé Pr-I a) est caractérisé par des cristaux verts sous forme de blocs translucides. Le composé Sm- I b) présente également des cristaux translucides en forme de blocs, mais incolores. Le composé Gd-II c) présente des cristaux plus petits et moins bien formés, ce qui n'a pas permis de réaliser une analyse par diffraction des rayons-X sur monocristal. Le composé Er-III d) donne des aiguilles très fines de couleur rose.



Figure 3 : Images à la loupe binoculaire des composés a) Pr-I, b) Sm-I, c) Gd-II et d) Er-III

### 3.1.3 Description structurale

Afin de décrire les structures cristallographiques des composés des familles Ln-I, Ln-II et Ln-III, nous avons choisi un représentant pour chaque famille. Nous avons opté pour les composés Pr-I, Dy-II et Er-III pour les familles Ln-I, Ln-II et Ln-III respectivement.

### 3.1.3.1 Description la structure de Ln-I

Les coordonnées fractionnaires des atomes de la structure de Pr-I sont données dans le Tableau 3 et les distances interatomiques Pr-O sont listées dans le Tableau 4.
Atome	Х	У	Z	U(eq) (Å <sup>2</sup> ×10 <sup>3</sup> )
Pr1	0,45550(2)	0,43522(2)	0,34168(2)	18,73(3)
Ligand A				
C1A	0,2287(2)	0,21456(11)	0,7450(2)	29,7(4)
C2A	0,2284(3)	0,21530(14)	0,6240(2)	47,7(7)
C3A	0,3003(3)	0,26959(14)	0,5892(2)	47,2(7)
C4A	0,3714(2)	0,32385(11)	0,67487(19)	27,6(4)
C5A	0,3719(3)	0,32328(14)	0,7965(2)	52,2(7)
C6A	0,3005(3)	2681,8(15)	0,8307(2)	52,7(8)
C7A	0,1491(2)	0,15706(11)	0,7831(2)	28,2(4)
C8A	0,4447(2)	0,38339(10)	0,63380(19)	25,2(4)
O71A	0,13356(16)	0,16595(8)	0,88616(14)	32,7(3)
O72A	0,0994(17)	0,10173(8)	0,71222(16)	36,2(4)
O81A	0,46230(16)	0,37210(8)	0,53243(14)	31,1(3)
O82A	0,48327(19)	0,43985(8)	0,70237(15)	36,4(4)
Ligand B				
C1B	0,10976(18)	0,49215(12)	0,46077(19)	26,6(4)
C2B	0,0227(2)	0,43288(12)	0,4533(2)	33,9(5)
C3B	0,0869(2)	0,55882(12)	0,5075(2)	33,2(5)
C4B	0,22507(19)	0,48266(12)	0,41502(19)	26,9(4)
O41B	0,33747(13)	0,51997(8)	0,46614(14)	27,7(3)
O42B	0,20864(17)	0,43800(10)	0,32726(17)	44,7(4)
NMF				
O1SB	0,30480(18)	0,46570(11)	0,11376(16)	45,7(4)
N3SB	0,2624(3)	0,50983(18)	-0,0828(2)	71,2(8)
C2SB	0,3374(3)	0,50125(15)	0,0374(2)	44,8(6)
C4SB	0,1402(7)	0,4599(4)	-0,1527(7)	73(2)
O1SA	0,3419(2)	0,31876(10)	0,2483(2)	55,5(5)
N3SA	0,2327(4)	0,21665(19)	0,1588(3)	84,1(10)
C2SA	0,2519(4)	0,2866(2)	0,1641(3)	63,2(8)
C4SA	0,3164(7)	0,1686(2)	0,2549(5)	127(2)

Tableau 3 : Coordonnées fractionnaires et déplacement isotrope équivalent des atomes de la maille de Pr<sub>2</sub>(1,4-bdc)<sub>3</sub>(NMF)<sub>4</sub>

Tableau 4 : Les distances interatomiques dans le composé Pr<sub>2</sub>(1,4-bdc)<sub>3</sub>(NMF)<sub>4</sub>.

Atome	Atome	Distance (Å)
Pr1	O41B	2,6971(13)
Pr1	O41B <sup>i</sup>	2,5159(14)
Pr1	O81A	2,4288(13)
Pr1	O82A <sup>i</sup>	2,4629(13)
Pr1	O72A <sup>ii</sup>	2,5727(14)
Pr1	O71A <sup>ii</sup>	2,5159(14)
Pr1	O42B	2,5123(15)
Pr1	O1SB	2,4978(16)
Pr1	O1SA	2,4502(17)

Le composé Pr-I de formule générale  $Pr_2(1,4-bdc)_3(NMF)_4$ -xH<sub>2</sub>O, s'organise autour d'unités dimériques de Pr (Figure 5) reliées entre elles par des ligands téréphtalates pour former un réseau 3D (Figure 7). Chaque atome Pr est en coordinence 9 avec une géométrie d'antiprisme carrée coiffé (Figure 2). Quatre types d'atome d'oxygène sont liés au cation Pr. Deux représentés en violet proviennent de deux pinces carboxylates reliant les deux cations du dimère (d<sub>Pr-O</sub> = 2,4288(13) Å ; 2,4629(13) Å) (Tableau 4). Cinq représentés en turquoise et en orange proviennent de pinces chélatantes (d<sub>Pr-O</sub> = 2,5123(15) Å ; 2,5159(14) Å ; 2,5727(14) Å). Les deux en orange sont également pontants générant une distance Pr-O plus longue : 2,6971(13) Å. Les deux derniers représentés en rose proviennent des molécules de solvant NMF (d<sub>Pr-O</sub> = 2,4502(17) Å et 2,4978(16) Å) (Tableau 4). Les longueurs de liaison Pr-O sont typiques des composés à base de praséodyme [89,90].



Figure 4 : ( à gauche) Représentation du dimère dans Ln-I. Les atomes de Pr sont en vert, les oxygènes pontants en violet, les oxygènes chélatants en turquoise, les oxygènes chélatants-pontants en orange, les oxygènes du NMF en rose, les atomes de N en bleu et les carbones en gris. Les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clareté. (à droite) Polyèdre de coordination de Pr<sup>3+</sup> dans Ln-II.



Figure 5 : Illustration des modes de coordination des ligands A et B dans le composé Ln-I. A gauche, une illustration du ligand A possédant une pince pontante (en bas) et une pince chélatante (en haut). A droite, une illustration du ligand B possédant deux pinces chélatantespontantes. Au milieu, environnements des ligands A et B.

Deux ligands téréphtalates assurent la liaison entre les dimères (Figure 6). Le ligand A relie deux cations au sein d'un même dimère à l'aide d'une pince pontante, puis lie le dimère à un autre cation via une pince chélatante. Le ligand B possède deux pinces similaires, à la fois pontante et chélatante et lie les dimères selon l'axe *b*. La liaison entre les ligands téréphtalates et les dimères génèrent un réseau 3D dont différentes vues sont représentées sur la Figure 6. Les unités dimériques telles que nous venons de décrire charpentent de nombreuses structures intéressantes de composés hybrides à base de lanthanides [91].



Figure 6 : Différentes vues de la structure Ln-I : selon l'axe c (à gauche) et selon l'axe a (à droite)

Tous les composés de la famille Ln-I sont isostructuraux et seuls les paramètres de mailles et les distances interatomiques varient d'un composé à l'autre. Ceci étant directement lié à la nature du cation utilisé, nous avons étudié l'évolution du volume de maille et des distances Ln-O des composés Ln-I en fonction du rayon ionique du lanthanide.



Figure 7 : Evolution du volume de la maille de Ln-I en fonction du rayon ionique du lanthanide. La droite rouge représente l'ajustement linéaire.

La Figure 8 montre l'évolution du volume de maille en fonction du rayon ionique du lanthanide dans la famille de composés Ln-I. Les résultats montrent que le volume de maille varie linéairement avec le rayon ionique du lanthanide. Il diminue en partant du complexe de praséodyme jusqu'au complexe de gadolinium conformément à la contraction lanthanoïdique. Nous pouvons constater que la distance moyenne de la liaison Ln-O décroit le long de la série Pr-Gd, variant entre 2,5171 Å pour Pr-I et 2,4532 Å pour Gd-I (Figure 9). Les distances minimale, maximale et moyenne de la liaison Ln-O sont indiquées dans le Tableau 5. Les données ont été ajustées par une régression linéaire avec l'équation suivante : d<sub>moy</sub> = 0,8849 \*  $r_{Ln}$  + 1,4732 (Å). Nous obtenons un très bon ajustement R<sup>2</sup> = 0,9997 pour ces composés isostructuraux. Une étude similaire menée par Quadrelli *et al.* [92] sur des séries de composés de lanthanides isotypes avec une coordinence de 9 a montré une décroissance quadratique pour la contraction des rayons ioniques et des distances Ln-O. Toutefois, nos résultats sont en accord avec ceux de Raymond *et al.* [93], qui ont trouvé une dépendance linéaire de la contraction.



Figure 8 : Evolution de la distance moyenne entre les lanthanides et les oxygènes de coordination

Bien que les distances Ln-O diminuent en fonction du rayon ionique du lanthanide, cette variation n'est pas suffisante pour entrainer un changement de géométrie de polyèdre ou de structure pour les composés synthétisés à 120°C.

Ln	<b>d</b> min (Å)	d <sub>max</sub> (Å)	d <sub>moy</sub> (Å)
Pr	2,4288(17)	2,6971(17)	2,5171(17)
Nd	2,4127(18)	2,6756(17)	2,5015(17)
Sm	2,3845(15)	2,6577(15)	2,4752(15)
Eu	2,3710(18)	2,6488(19)	2,4637(18)
Gd	2,3629(18)	2,6353(18)	2,4532(17)

Tableau 5 : Sélection de distances Ln-O dans les polyèdres de coordination des composés Ln- I

### • Analyse thermogravimétrique

Afin de déterminer la quantité de molécules d'eau présente au sein du réseau tridimensionnel, une analyse thermogravimétrique a été effectuée sous air de la température ambiante jusqu'à 800°C, pour deux composés, Pr-I et Sm-I. En raison de l'impureté de l'échantillon de Sm-I, des cristaux ont été triés en vue de réaliser l'analyse thermogravimétrique.



Figure 9 : Analyse thermogravimétrique pour les composés Pr-I et Sm-I

Pour le composé Pr-I, la perte de masse se produit en deux étapes distinctes. La première se situe entre 200 °C et 230°C, et correspond au départ de 4 molécules de NMF (perte de masse expérimentale à 24%, calculée à 23,64%). La deuxième perte de masse se produit dans la gamme de température entre 450°C et 620°C, et correspond à la décomposition des molécules organiques (perte de masse expérimentale à 43,41%, calculée à 48,48%). En revanche, la perte de masse pour le composé Sm se produit en trois étapes. Une première perte de masse est constatée entre la température ambiante et 150°C, correspondant à une étape de déshydratation

(perte de masse expérimentale à 2,2%, calculée à 2,5%). La deuxième étape, entre 150°C et 350°C, correspond quant à elle au départ de quatre molécules de NMF (perte de masse expérimentale à 22,64%, calculée à 22,73%). Enfin, la dernière étape (dans l'intervalle de température entre 450°C et 630°C) correspond à la décomposition des ligands (perte de masse expérimentale 42%, calculée 46,5%). Avec ces résultats, nous pouvons compléter la formule chimique pour ces deux composés. Le composé de praséodyme ne contient pas d'eau libre et sa formule chimique s'écrit comme suit :  $Pr_2(NMF)_4(1,4-bdc)_3$ . Quant au composé de samarium, sa formule chimique est  $Sm_2(NMF)_4(1,4-bdc)_3 \cdot 1,5H_2O$ . Les autres composés de la série n'ont pas pu être obtenus purs en quantité suffisante, empêchant leurs analyses thermiques, mais l'on peut émettre l'hypothèse qu'ils ne possèdent pas ou peu de molécules d'eau libre au sein de leur réseau.

## 3.1.3.2 Description de la structure Ln-II

Alors que tous les composés synthétisés à  $120^{\circ}$ C cristallisent dans une maille monoclinique, la structure de ceux synthétisés à  $150^{\circ}$ C évolue avec l'ion 4f. Les ions 4f les plus volumineux (Pr-Eu) conservent la structure de type Ln-I. Les composés au Gd<sup>3+</sup> et au Dy<sup>3+</sup> adoptent une maille triclinique. Les coordonnées atomiques fractionnaires et les U<sub>eq</sub> de la maille de Dy-II sont regroupées dans le Tableau 6.

Atome	Х	у	Z	U(eq) (Å <sup>2</sup> ×10 <sup>3</sup> )			
Dy1	0,57232(2)	0,55028(2)	0,81112(2)	6,48(3)			
Ligand A							
C1A	0,5207(3)	0,8883(2)	0,5715(2)	12,4(4)			
C2A	0,6232(3)	0,9882(2)	0,5160(3)	17,6(5)			
C3A	0,3978(3)	0,9004(2)	0,5553(3)	17,6(5)			
C4A	0,5395(3)	0,7692(2)	0,6522(2)	11,3(4)			
O41A	0,66143(19)	0,73678(17)	0,63471(17)	13,9(3)			
O42A	0,43115(19)	0,70322(16)	0,73790(17)	13,5(3)			
Ligand B							
C1B	0,5067(3)	0,1237(2)	1,0018(2)	10,4(4)			
C2B	0,4475(3)	0,0285(2)	1,1120(2)	14,9(5)			
C3B	0,4404(3)	-0,0947(2)	1,1104(2)	14,6(5)			
C4B	0,5104(2)	0,2579(2)	1,0031(2)	9,6(4)			
O41B	0,57869(19)	0,33813(16)	0,90111(16)	11,5(3)			
O42B	0,44325(19)	0,27982(16)	1,10545(16)	11,7(3)			
Ligand C	Ligand C						
C1C	0,1145(2)	0,4850(2)	1,0293(2)	10,4(4)			

Tableau 6 : Coordonnées fractionnaires et déplacement isotrope équivalent des atomes de la maille de Dy<sub>2</sub>(1,4-bdc)<sub>3</sub>(NMF)<sub>4</sub>

C2C	0,1360(2)	0,5368(2)	0,9067(2)	13,4(4)		
C3C	0,0218(3)	0,5514(2)	0,8779(2)	13,2(4)		
C4C	0,2360(2)	0,4721(2)	1,0631(2)	10,0(4)		
O41C	0,35926(18)	0,49995(16)	0,97826(17)	12,1(3)		
O42C	0,21129(18)	0,43531(17)	1,17546(16)	12,6(3)		
NMF						
O1SA	0,4520(2)	0,45089(18)	0,73100(18)	16,7(4)		
N3SA	0,3120(3)	0,3136(3)	0,7171(3)	30,4(6)		
C2SA	0,3782(3)	0,3510(2)	0,7717(3)	17,5(5)		
C4SA	0,3170(8)	0,3914(7)	0,6010(5)	99(3)		
O1SB	0,7450(2)	0,48028(18)	0,64820(17)	16,9(4)		
N3SB	0,8863(3)	0,3309(3)	0,5900(3)	34,7(7)		
C2SB	0,8371(3)	0,4109(3)	0,6546(3)	27,5(6)		
C4SB	0,8127(8)	0,2928(7)	0,5272(7)	61,4(17)		
O1SC	0,1971(3)	0,0694(2)	0,8742(3)	36,7(6)		
N3SC	0,2323(3)	-0,1353(3)	0,8883(3)	30,1(6)		
C2SC	0,2575(4)	-0,0141(3)	0,8311(4)	33,5(7)		
C4SC	0,1289(5)	-0,1843(4)	1,0153(4)	40,9(9)		
O1SD	1,0522(6)	-0,0553(5)	0,6025(7)	142(3)		
N3SD	0,8591(4)	-0,1463(3)	0,7640(4)	49,1(9)		
C2SD	0,9385(6)	-0,1211(6)	0,6517(7)	80(2)		
C4SD	0,8918(9)	-0,1001(9)	0,8441(11)	126(4)		
H <sub>2</sub> O						
O1WA	1,1095(4)	0,1871(4)	0,5978(4)	45,2(10)		
O1WB	1,0430(14)	0,1582(14)	0,6827(14)	55(3)		

La structure du composé Dy-II s'organise également autour de dimères d'ions de dysprosium (Figure 10). Cependant, on ne parle plus de dimère au sens strict comme dans le composé Ln-I car il n'y a plus de liaison Ln-O. En effet, ici la connexion entre les cations métalliques se fait par des pinces carboxylates et non plus par un atome d'oxygène pontant. Huit atomes d'oxygène entourent chaque ion de dysprosium dans le composé, avec deux (en rose) provenant du solvant NMF et six autres provenant du ligand 1,4-bdc. Ces huit atomes d'oxygène engendrent un polyèdre en forme d'antiprisme à base carrée (Figure 2) centré par les ions Dy<sup>3+</sup> (Figure 10 à droite).



Figure 10 : (à gauche) Représentation du dimère dans Ln-II. Les atomes de Dy sont en marron, les oxygènes pontants en violet, les oxygènes chélatants en turquoise, les oxygènes du NMF en rose, les atomes N en bleu et les carbones en gris. Les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clareté. (à droite) Polyèdre de coordination de Dy<sup>3+</sup> dans Ln-II.



Figure 11 : Illustration des modes de coordination des ligands A, B et C dans le composé Ln- II.

Dans Ln-II, les pseudo-dimères sont liés par trois ligands cristallographiquement indépendants (Figure 11) : les ligands A possèdent des pinces chélatantes qui relient deux unités de pseudo-dimères. Les ligands B et C, quant à eux, ont un mode de coordination similaire avec les cations Dy, mais selon des directions différentes. Les ligands B et C contiennent chacun deux pinces pontantes reliant les cations d'une même unité de pseudo-dimère. Ces ligands relient également deux unités de pseudo-dimères distinctes selon l'axe *b* pour le ligand B, tandis que le ligand C les relie selon l'axe *a*. Les distances entre les ions Dy<sup>3+</sup> et les oxygènes du ligand A sont de 2,4460(18) Å et 2,4674(18) Å, plus grandes que celles entre les Dy<sup>3+</sup> et les ligands B et C 2,2852(18) Å et 2,3860(19) Å, respectivement. Les longueurs de liaisons entre les Dy<sup>3+</sup> et les oxygènes de NMF sont de 2,3739(19) Å et 2,3860(19) Å. Ces modes de coordination établis par le ligand 1,4-bdc (Figure 12) ainsi que les distances Dy-O

sont également observés dans d'autres carboxylates de dysprosium [94-96]. Le réseau tridimensionnel du composé  $Dy_2(1,4-bdc)_3(NMF)_4$  est représenté sur la Figure 14.



Figure 12 : Les modes de coordination possibles du ligand 1,4-bdc avec le Dysprosium. Figure issu de la publication [94]



Figure 13 : (à gauche) Une vue de la structure tridimensionnelle de  $Dy_2(1,4-bdc)_3(NMF)_4$ dans le plan (*a*,*c*). (à droite) Projection de la structure selon l'axe *c*.

## 3.1.3.3 Description de la structure de Ln-III

Contrairement aux composés des familles Ln-I et Ln-II présentant des dimères, le sous réseau inorganique du composé Er-III montre des chaînes d'erbium. Ce composé recèle deux sites d'erbium cristallographiquement indépendants, Er1 et Er2, qui présentent une coordinence similaire de sept. Les coordonnées atomiques du composé  $Er_2(1,4-bdc)_3(NMF)_4$  sont regroupées dans le Tableau 7.

Atome	x	v	Z	$U(eq) (Å^2 \times 10^3)$			
Erl	0.48581(2)	0.42609(2)	0.09882(2)	12.38(5)			
Er2	0,10001(2) 0.48651(2)	0,42624(2)	0.39287(2)	13,75(5)			
Ligand A							
C1A	0.2951(2)	0.3613(3)	0.1742(2)	15.6(8)			
C2A	0.2565(2)	0.3741(4)	0.0972(2)	18.3(8)			
C3A	0.1895(2)	0.3125(4)	0.0628(2)	22.2(9)			
C4A	0.1610(2)	0.2361(3)	0.1042(2)	17.1(8)			
C5A	0,1988(2)	0.2244(4)	0,1821(2)	22.0(9)			
C6A	0.2652(2)	0.2869(4)	0.2167(2)	22.5(9)			
C7A	0.3695(2)	0.4246(3)	0.2116(2)	16.7(8)			
C8A	0.4070(2)	0.6619(3)	0.4349(2)	20.6(9)			
071A	0,1078(2) 0,40686(16)	0,0019(2) 0.4640(2)	0,16992(16)	17 5(6)			
072A	0.38850(17)	0,1010(2) 0,4364(3)	0.28168(16)	23.8(7)			
081A	0.43537(19)	0,6010(3)	0.39502(19)	28,3(7)			
082A	0,56872(18)	0.3350(3)	0.49371(18)	29,6(8)			
Ligand B	0,00072(10)	0,0000(0)	0,19071(10)	27,0(0)			
C1B	0,6701(2)	0,2855(4)	0,3114(2)	24,8(10)			
C2B	0.7029(3)	0.2249(6)	0.2658(3)	62(2)			
C3B	0,7716(4)	0,1650(6)	0,2971(3)	69(2)			
C4B	0,6917(3)	0,6681(4)	0,1260(2)	30,2(11)			
C5B	0,7777(2)	0,2325(4)	0,4193(2)	24,1(9)			
C6B	0,7078(3)	0,2912(4)	0,3876(2)	26,1(10)			
C7B	0,5937(2)	0,3438(4)	0,2761(2)	22,7(9)			
C8B	0,6192(3)	0,5988(4)	0,0910(3)	31,1(11)			
O71B	0,56852(17)	0,3514(3)	0,20661(17)	27,4(7)			
O72B	0,5567(2)	0,3767(4)	0,3187(19)	53,6(12)			
O81B	0,5912(2)	0,5446(3)	0,1354(2)	47,9(11)			
O82B	0,40696(19)	0,4045(3)	-0,02082(18)	32,5(8)			
Ligand C							
C1C	0,6643(2)	0,2703(3)	-0,0035(2)	18,1(8)			
C2C	0,7044(3)	0,2908(4)	-0,0553(3)	30,0(11)			
C3C	0,7269(3)	0,7337(4)	0,5498(3)	32,1(11)			
C4C	0,6985(2)	0,6561(4)	0,4928(3)	25,1(10)			
C5C	0,7389(3)	0,6333(4)	0,4412(2)	24,7(9)			
C6C	0,8067(3)	0,6908(4)	0,4467(2)	22,5(9)			
C7C	0,5935(2)	0,3381(3)	-0,0057(2)	20,7(9)			
C8C	0,6231(3)	0,5933(4)	0,4856(3)	31,9(12)			
O71C	0,5652(2)	0,4004(3)	-0,06174(19)	29,9(8)			
O72C	0,5667(2)	0,3282(3)	0,04915(19)	36,6(9)			
O81C	0,5937(2)	0,5385(3)	0,4256(2)	46,1(10)			
O82C	0,4034(2)	0,4011(3)	0,4602(2)	46,2(11)			
NMF							
O1SA	0,43148(19)	0,2494(2)	0,10238(19)	28,7(7)			
N3SA	0,4117(3)	0,0763(4)	0,1443(3)	54,7(14)			
C2SA	0,4551(4)	0,1670(5)	0,1442(4)	50,0(16)			

Tableau 7: Coordonnées fractionnaires et déplacement isotrope équivalent des atomes de la maille de  $Er_2(1,4-bdc)_3(NMF)_4$ 

C4SA	0,3323(3)	0,0638(5)	0,0943(4)	48,5(15)
O1SB	0,4474(3)	0,2386(3)	0,3695(2)	58,3(13)
N3SB	0,4572(9)	0,0536(11)	0,3579(8)	122(5)
C2SB	0,4877(8)	0,1626(13)	0,3781(8)	92(4)
C4SB	0,3712(6)	0,0327(7)	0,3278(5)	95(3)
O1SC	0,4744(4)	0,8903(5)	0,2341(4)	102(2)
N3SC	0,4880(6)	0,7145(8)	0,2294(8)	168(5)
C2SC	0,4577(6)	0,8172(10)	0,2005(7)	136(6)
C4SC	0,5482(6)	0,6919(10)	0,2823(6)	125(5)



Figure 14 : (à gauche) Environnement chimique de Er1 et Er2 dans  $Er_2(1,4-bdc)_3(NMF)_4$ . Les atomes de Er sont en rose, les oxygènes en rouge, les atomes de N en bleu et les carbones en gris. Les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clareté. (à droite) Forme du polyèdre de coordination de  $Er^{3+}$ .

Les deux sites Er1, Er2 ont un environnement de coordination similaire (Figure 14). Le polyèdre de coordination est formé par six atomes d'oxygène issus des carboxylates du ligand 1,4-bdc, ainsi que d'un oxygène provenant du solvant NMF. Cette coordination donne lieu à une géométrie de prisme trigonal monocappé (Figure 2), courante pour les ions erbium. On trouve dans la littérature d'autres composés à base d'erbium avec différents ligands Schiff [97]. Dans un exemple particulier, la coordination à 7 se présente sous deux formes géométriques différentes dans un même composé, à savoir une forme prismatique trigonale monocappée et une forme pentagonale bipyramidale [98]. On peut également trouver des exemples où l'erbium se coordonne à 8 ligands comme dans  $Er(1,4-bdc)_{1.5}(DMF)(H_2O)$  [61] et  $Er_2(fum)_2(1,4-bdc)(H_2O)_4\cdot 2H_2O$  [99].

Concernant les distances entre les ions  $Er^{3+}$  et les atomes d'oxygène de coordination, nous pouvons constater que les distances moyennes pour les deux sites sont similaires  $(d_{moy} = 2,2817(32) \text{ Å pour Er1}, d_{moy} = 2,272(4) \text{ Å pour Er2})$ , et qu'elles correspondent bien aux distances répertoriées pour les complexes d' $Er^{3+}$  ( $d_{(Er-O)} = 2,268(6) \text{ Å}$ ) [100]. Les distances moyennes sont plus courtes que celles observées dans les cas de Ln-I et Ln-II impliquant des lanthanides de plus grande taille. Cette observation est attendue en raison de la contraction des lanthanides.



Figure 15 : (en haut) Chaine d'erbium dans  $Er_2(1,4-bdc)_3(NMF)_4$ . (en bas à gauche) Mode de connexion entre Er1-Er1ou Er2-Er2. (en bas à droite) mode de connexion entre Er1 et Er2.

La Figure 16 montre l'enchainement des ions  $Er^{3+}$  selon la séquence Er1-Er2-Er2-Er1-Er1-Er2. Les cations de même type Er1 ou Er2 sont reliés les uns aux autres par le biais de quatre pinces carboxylates pontantes. La distance qui sépare deux ions Er1 voisins est de 4,2428(6) Å. La distance entre deux ions Er2 voisins est de 4,2396(6) Å. Les ions Er1 sont également liés aux ions présents sur le site Er2 grâce à deux pinces carboxylates pontantes, et la distance qui sépare un ion Er1 d'un ion Er2 est de 5,4566(7) Å.



Figure 16 : Liaison de deux chaines inorganiques par trois types de ligands bdc dans  $Er_2(1,4-bdc)_3(NMF)_4$ 

Les chaînes d'erbium sont liées entre elles par trois ligands 1,4-bdc, nommés A, B et C. Le ligand A relie les ions présents sur deux sites Er1-Er2 d'une même chaîne avec deux ions de site Er2 appartenant à une autre chaîne, le ligand B relie les ions présents sur deux sites Er1-Er2 d'une même chaîne avec deux ions de site Er1 d'une autre chaîne, et enfin, le ligand C relie deux ions de site Er2 d'une même chaîne avec deux ions de sites Er1 d'une autre chaîne (Figure 16). Les liaisons entre les chaînes d'erbium conduisent à une structure tridimensionnelle et génèrent des cavités où les molécules de NMF peuvent se positionner (Figure 17).



Figure 17 : Vue selon l'axe *c* de la structure de  $Er_2(1,4-bdc)_3(NMF)_4$ 

### Comparaison entre les composés Ln-I et Ln-II

Une évolution structurale a été observée avec l'augmentation de la température de synthèse de 120°C à 150°C, démontrant ainsi l'impact significatif de la température sur la structure adoptée par les composés où Ln = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy. La Figure 19 schématise les différences observées entre les structures Ln-I et Ln-II.

Nous pouvons observer une différence entre les deux types de dimères des familles Ln-I et Ln-II, notamment dans le mode de coordination d'une des pinces carboxylates. En effet, dans le composé Ln-I, une pince est chélatante-pontante alors que dans le composé Ln-II elle est uniquement pontante, perdant ainsi son caractère chélatant (Figure 18). Dans le composé au Dy, les distances Ln-O sont plus courtes par rapport à celles dans les composés Ln-I en raison de la contraction des lanthanides, ce qui entraîne une augmentation de la répulsion entre les ligands ou les molécules de solvants, due à l'effet stérique. Cette répulsion peut rendre la coordination par certains ligands ou par certains NMF difficile, ce qui peut entraîner une diminution de la coordination dans les composés Ln-II où le cation est de petite taille. En conséquence, une liaison Ln-O appartenant au ligand avec le mode de coordination tridentée pontant peut se rompre, ce qui conduit à une coordination de 8 comme pour le complexe Dy-II.



Figure 18 : Comparaison structurale entre les dimères de Ln-I et de Ln-II synthétisés à 150°C. Les atomes en transparence correspondent aux atomes communs aux deux dimères. Les pointillés représentent la rupture de liaison.

L'évolution structurale s'articule autour de la réduction de la coordination du ligand, passant d'une liaison tridentée à une liaison bidentée. Il est important de souligner que des changements structuraux en raison de la transformation de mode de coordination de pinces carboxylate bidentées à monodentées ont été rapportés dans la littérature [101,102].

Comme la coordination du cation se fait en concurrence entre le solvant et le ligand [75], nous avons comparé la coordination du solvant et du ligand en examinant les distances interatomiques au sein de l'unité de dimère de  $Pr_2(1,4-bdc)_3(NMF)_4$ . Nous avons constaté que les distances entre les ions Pr et les oxygènes provenant des carboxyles du ligand en mode tridenté pontant sont plus longues (2,6971(13) Å) que celles entre les ions lanthanides et le solvant (2,4978(16) Å et 2,4502(17) Å). Cette observation suggère qu'il est plus probable que les liaisons avec les carboxyles des ligands tridentés les plus faibles se rompent en premier.

## 3.1.3.4 Diffraction des rayons X sur poudre

La Figure 20 présente les diffractogrammes expérimentaux et calculés pour les composés Ln-I, Ln-II et Ln-III. Nous avons constaté la présence d'impuretés dans la plupart des échantillons (à l'exception de Pr-I et Nd-I) en comparant les diagrammes de diffraction X

mesurés sur poudre avec les diffractogrammes calculés. Des mesures magnétiques ont été effectuées uniquement sur le composé Pr-I.



Figure 19 : Diffractogrammes expérimentaux et calculés ( $\lambda = 1,54056$  Å) pour les composés Ln-I, Ln-II et Ln-III ; a) Pr-I, b) Nd-I, c) Sm-I, d) Eu-I, e) Gd-I, f) Dy-II et g) Er-III.

## 3.1.4 Mesures magnétiques

Bien que l'étude approfondie des propriétés magnétiques ne soit pas l'objectif principal de ce chapitre, comme cela a été mentionné précédemment, nous avons tout de même tenu à effectuer des mesures d'aimantation sur un échantillon pur de Pr-I, afin d'obtenir une première évaluation de ses propriétés magnétiques.

La Figure 21 montre la dépendance thermique de la susceptibilité magnétique du composé Pr-I, enregistrée au refroidissement de 300 K à 2 K, sous un champ magnétique appliqué de 5 kOe. Aucune transition magnétique n'a été détectée, ce qui montre que le composé présente un comportement paramagnétique jusqu'à la température de 2 K.

L'inverse de la susceptibilité  $\chi^{-1}$  est linéaire dans la gamme de température 60-300 K et suit la loi de Curie-Weiss avec une constante de Curie C = 1,8 emu. mol<sup>-1</sup>. Oe<sup>-1</sup>. K et une température de Curie paramagnétique  $\theta p$  = -36,2 K. A partir de la constante de Curie-Weiss, nous avons calculé la valeur du moment magnétique effectif du Pr<sup>3+</sup>, qui s'élève à 3,79 µ<sub>B</sub>.

Cette valeur est proche de la valeur attendue du moment magnétique effectif de l'ion  $Pr^{3+}$ ( $m_{eff}$  ( $Pr^{3+}$ ) = 3,58  $\mu_B$ ). La valeur négative de  $\theta_P$  indique un couplage antiferromagnétique faible entre les cations  $Pr^{3+}$ , en considérant un chemin de superéchange possible à travers des ponts oxo avec une distance  $Pr\cdots$ Pr de 4,0858(2) Å.



Figure 20 : Susceptibilité magnétique et l'inverse de la susceptibilité de Pr-I entre 2 et 300K

# 3.2. Composés hétérométalliques à base de lanthanides et de manganèse

## 3.2.1 Synthèse

Nous avons choisi de conserver le 1,4-H<sub>2</sub>bdc comme ligand dans la synthèse de composés hétérométalliques. Le choix du manganèse(II) comme métal de transition 3d découle de l'expertise préalable de notre équipe dans la synthèse de complexes à base de manganèse. La méthode de synthèse de ces composés dérive de celle des complexes homométalliques de lanthanides que nous avons décrite précédemment, avec l'ajout de sel de chlorure de manganèse comme une source de métal de transition 3d.

Nous mélangeons 100 mg de nitrate de lanthanide, 200 mg d'acide 1,4-H<sub>2</sub>bdc et 200 mg de sel de chlorure de manganèse hexahydraté dans 5 mL de *N-méthylformamide, noté* NMF. Cette préparation est ensuite placée dans un autoclave en téflon avant d'être chauffée pendant 24 heures. Pour chaque système, deux températures ont été utilisées : 120°C et 150°C. Les

échantillons obtenus sont filtrés et lavés à l'éthanol puis analysés par diffraction des rayons X sur monocristal.

Les composés obtenus ont une formule générale LnMn3(1,4-bdc)4(form)2(NMF)2·Hma et sont notés LnMn3, où Ln représente Pr, Sm, Gd et Dy.

Nous avons observé la présence de méthylammonium (noté Hma) et de formiate (noté form) dans nos composés alors qu'ils ne faisaient pas partie des précurseurs initiaux. Nous avons donc cherché à comprendre comment ces molécules ont été produites. Nous avons trouvé dans la littérature que le solvant DMF se dégrade en présence d'eau pour former de la diméthylamine et l'acide formique [104]. Étant donné que le NMF est un solvant proche du DMF, nos résultats montrent qu'il subit également cette réaction de dégradation en présence d'eau (issue des sels métalliques hydratés). Ainsi, cette réaction a conduit à une hydrolyse lente du NMF, formant de l'acide formique et de la méthylamine (réaction 1). Ces derniers peuvent ensuite échanger un proton, formant ainsi le formiate et l'ion méthylammonium (réaction 2).

Réaction (1): OCH<sub>2</sub>NH(CH<sub>3</sub>) + H<sub>2</sub>O  $\rightarrow$  HCOOH + (CH<sub>3</sub>)NH<sub>2</sub> Réaction (2): HCOOH + (CH<sub>3</sub>)NH<sub>2</sub>  $\rightarrow$  HCOO<sup>-</sup> + (CH<sub>3</sub>)NH<sub>3</sub><sup>+</sup>

## 3.2.1 Résolution structurale sur monocristal

Composé	PrMn3 (1,4bdc)4 (form)2(NMF)2·Hm	NdMn3 (1,4bdc)4 (form)2(NMF)2•Hma	SmMn3 (1,4bdc)4 (form)2(NMF)2·Hm	GdMn3 (1,4-bdc)4 (form)2(NMF)2·Hma	DyMn3 (1,4-bdc)4 (form)2(NMF)2·Hma
M (g.mol <sup>-1</sup> )	1214.30	1237.690	1309.77	1296.64	1375.95
Température (K)	296	296	299	296	296
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinique	Monoclinique	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	P2/n	P2/n	P2/n	P2/n	P2/n
a (Å)	15,750(2)	15,737(8)	15,7030(14)	15,723(3)	15,757(6)
b (Å)	11,5623(19)	11,557(5)	11,4822(11)	11,443(2)	11,493(5)
c (Å)	17,804(3)	17,82(1)	17,7338(17)	17,736(3)	17,706(7)
α (°)	90	90	90	90	90
β (°)	93,083(4)	93,216(19)	93,209(3)	93,364(6)	93,568(13)
γ (°)	90	90	90	90	90
Volume (Å <sup>3</sup> )	3237,6(9)	3235,9(28)	3192,5(5)	3185,6(10)	3200(2)
Z	2	2	2	2	2
$\rho_{calc}$ (g.cm <sup>-3</sup> )	1,246	1,270	1,363	1,352	1,428
$\mu/\text{mm}^{-1}$	1,374	1,425	1,559	1,679	1,809
F(000)	1194	1222	1286	1266	1348
Dimensions du cristal (mm <sup>3</sup> )	0,133 × 0,104 × 0,103	0,172 × 0,077 × 0,073			
Radiation	ΜοΚα	ΜοΚα	ΜοΚα	ΜοΚα	ΜοΚα
	$(\lambda = 0,71073 \text{ Å})$	$(\lambda = 0,71073 \text{ Å})$	$(\lambda = 0,71073 \text{ Å})$	$(\lambda = 0,71073 \text{ Å})$	$(\lambda = 0,71073 \text{ Å})$
Gamme de 2 $\Theta$ (°)	3,522 - 52,974	3,36 - 52,742	3,372 - 53,264	3,366 - 53,75	3,358 - 53,316

Tableau 6 : Données cristallographiques et paramètres d'affinement de la structure des composés LnMn<sub>3</sub>.

Gamme des indices	$-19 \le h \le 19$ ,	$100 \le h \le -100$ ,	$-19 \le h \le 19$ ,	$-18 \le h \le 19$ ,	$-19 \le h \le 19,$
de Miller	$-14 \le k \le 14$ ,	$100 \le k \le -100$ ,	$-14 \le k \le 14$ ,	$-14 \le k \le 14,$	$-14 \le k \le 14$ ,
	$-22 \le l \le 21$	$100 \le l \le -100$	$-22 \le l \le 22$	$-22 \le l \le 21$	$-22 \le l \le 22$
Nombre de	45224	33643	184684	56172	40205
réflexions collectés	73227	550-5	10+00+		+0203
Nombre de	6685 [R: 0.0821	6633 [Rint - 0.0928	6615 [R <sub>int</sub> – 0.0565	$6713 [R_{int} = 0,0748,$	$6609 [R_{int} - 0.0666]$
réflexions	$R_{\rm sizes} = 0.05171$	$R_{sigma} = 0.07761$	$R_{sigma} = 0.01651$	$R_{sigma} = 0,0440$ ]	$R_{sigma} = 0.04851$
indépendantes	$R_{sigma} = 0,0017$	$\mathbf{R}_{\text{sigma}} = 0, 0 + 0$	Rsigma – 0,0100 J		Rsigma = 0,0405]
Données/contraintes/	6685/0/335	6633/0/322	6615/0/380	6713/0/374	6609/0/376
paramètres	0005/0/555	0055101522	0015/0/500		0007/0/370
Reliabilité du fit sur	1.067	1.067	1.118		1.075
$F^2$	1,007	1,007	1,110		1,070
Indices R finaux [I	$R_1 = 0,0510, wR_2 =$	$R_1 = 0,0550, wR_2 =$	$R_1 = 0,0317, wR_2 =$	$R_1 = 0,0404, wR_2 =$	$R_1 = 0,0467, wR_2 =$
$\geq 2\sigma$ (I)]	0,1330	0,1587	0,0867	0,1030	0,1339
Indices R finaux [sur	$R_1 = 0,0676, wR_2 =$	$R_1 = 0,0681, wR_2 =$	$R_1 = 0,0371, wR_2 =$	R1 = 0,0560, wR2 =	$R_1 = 0,0579, wR_2 =$
toutes les données]	0,1446	0,1681	0,0902	0,1113	0,1435
Différence maximale				2/-0,64	
entre pic et trou / e	1,85/-0,96	1,63/-0,85	0,84/-0,77		1,68/-0,86
Å-3					

### 3.2.2 Description structurale de LnMn3(1,4-bdc)4(form)2(NMF)2·Hma

Nous avons obtenu des composés  $LnMn_3(1,4-bdc)_4(form)_2(NMF)_2$ ·Hma quel que soit l'ion lanthanide utilisé (Tableau 6) et seulement le composé au  $Pr^{3+}$  sera présenté par la suite. Les coordonnées atomiques de la maille de  $PrMn_3$  sont regroupées dans le Tableau 7. Cette structure se compose de chaînes inorganiques  $Ln-Mn_3$ - $Ln-Mn_3$ , où les cations sont reliés par des ponts oxo. Les lanthanides, se trouvent en coordinence 10 avec une géométrie d'antiprisme carré à faces coiffées. Ces environnements des  $Ln^{3+}$  sont constitués de dix oxygènes dont huit (en turquoise) appartenant aux pinces carboxylates en mode de coordination chélatant et deux oxygènes (en jaune) provenant de formiate (Figure 22).



Figure 22 : (à gauche) Forme du polyèdre de Pr<sup>3+</sup>. (à droite) Environnement de Pr<sup>3+</sup>. Les atomes de Pr sont en vert, les oxygènes du formiate sont en orange, les oxygènes chélatants en turquoise et les carbones en gris. Les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clareté.



Figure 23 : Environnement des deux sites de Mn. Les atomes de Mn sont en lavande, les oxygène de formiate sont en orange, les oxygènes du 1,4-bdc en rouge, les oxygène du NMF en rose, les atomes de N en bleu et les carbones en gris.

Les ions de manganèse se répartissent sur deux sites différents, Mn2 et Mn3. Tous les deux ont une coordinence de 6 dans une géométrie octaédrique (Figure 23). L'octaèdre de Mn2 est constitué de quatre atomes d'oxygène provenant de quatre pinces carboxylate du ligand 1,4-bdc (en rouge) et de deux atomes d'oxygène appartenant au formiate (en orange).

Quant à l'octaèdre de Mn3, il est constitué de quatre atomes d'oxygène provenant de quatre pinces carboxylate du ligand 1,4-bdc (rouge), un atome d'oxygène provenant du formiate (en orange) et un autre de NMF (en rose) (Figure 23). Ainsi, Mn2 et Mn3 sont liés par deux pinces carboxylates pontantes et un atome d'oxygène provenant du formiate. Les distances Pr-O varient entre 2,467(4) et 2,706(3) Å. Les distances de liaison entre  $Pr^{3+}$  et les atomes d'oxygène provenant du formiate sont plus courtes (2,467(4) Å) que celles entre  $Pr^{3+}$  et les atomes d'oxygène du 1,4-bdc.



Figure 24 : Liaison entre les ions  $Pr^{3+}$  et  $Mn^{2+}$ . Les oxygènes chélatant pontant sont en marron.

Les polyèdres centrés par  $Pr^{3+}$  partagent l'arrête (O1-O6) avec les octaèdres de Mn3 comme le montre la Figure 24. La connexion des lanthanides et des Mn3 au sein de la même chaîne (Figure 25), est assurée par deux pinces carboxylate du ligand 1,4-bdc en mode de coordination chélatant pontant (en marron) et par un ligand pontant de formate (orange).



Figure 25 : chaine inorganique de LnMn<sub>3</sub>.

La liaison entre deux chaînes inorganiques adjacentes est assurée grâce à deux ligands 1,4-bdc. Le premier ligand adopte deux modes de coordination selon l'axe b: le mode chélatant pontant et le mode chélatant simple (Figure 26 à gauche). En effet, avec son groupement

carboxyle (en marron), le ligand 1,4-bdc chélate un ion praséodyme et ponte un ion Pr et un ion Mn dans une chaîne, tandis qu'avec son deuxième groupement (en turquoise), il ne chélate qu'un seul ion Pr dans une chaîne adjacente.

Le deuxième ligand (Figure 26 à droite) quant à lui, ponte avec son groupement carboxyle les atomes Mn2 et Mn3 de la même chaîne, et se connecte avec son deuxième groupement aux atomes Mn2 et Mn3 d'une autre chaîne. Ces liaisons entre les manganèses, les lanthanides et les ligands 1,4-bdc et formiate génèrent une structure tridimensionnelle représentée sur la Figure 27. Les distances moyennes Ln-O diminuent dans les composés LnMn<sub>3</sub> conformément à la contraction des lanthanides, passant de 2,551(3) Å pour PrMn<sub>3</sub> à 2,487(3) Å pour DyMn<sub>3</sub>.



Figure 26 : (à gauche) Modes de coordination d'un ligand bdc entre deux ions Pr de chaines adjacentes, vue selon l'axe b. Les oxygènes chélatants pontants sont en marron.(à droite) Liaison des ions Mn de chaines adjacentes.



Figure 27 : Projection de la structure selon l'axe *b*.

Atome	Х	у	Z	U(eq) (Å <sup>2</sup> ×10 <sup>3</sup> )
Pr01	0,2500	0,57378(3)	0,7500	20,05(12)
Mn2	0,5000	0,5000	0,5000	21,1(2)
Mn3	0,2984,4(4)	0,39738(6)	0,57210(4)	23,37(18)
O2	0,4029(2)	0,5212(3)	0,5852(2)	28,5(8)
O4	0,2809(2)	0,4306(4)	0,4544(2)	44,3(10)
08	0,4060(2)	0,4696(4)	0,4084(2)	43,4(10)
C11	0,2882(3)	0,4392(5)	0,3230(3)	33,8(12)
C13	0,3285(3)	0,4456(5)	0,4018(3)	30,6(11)
C12	0,1314(3)	0,5242(4)	0,6180(3)	27,0(10)
01	0,2093(2)	0,5373(3)	0,60230(19)	26,8(7)
07	0,1105(2)	0,5236(4)	0,6842(2)	42,6(10)
06	0,2111(2)	0,3736(3)	0,7997(2)	27,6(8)
03	0,1311(2)	0,6411(3)	0,8234(2)	33,5(8)
05	0,2117(3)	0,7694(3)	0,6964(2)	40,0(9)
09	0,5071(2)	0,3161(3)	0,5187(2)	40,8(10)
011	0,3813(3)	0,2551(3)	0,5549(2)	43,1(10)
O10	0,1893(3)	0,2836(4)	0,5676(3)	47,2(11)
C10	0,3372(4)	0,4366(7)	0,2610(3)	53,4(19)
C15	0,2010(4)	0,4351(7)	0,3106(3)	57(2)
C5	0,0637(3)	0,5115(5)	0,5568(3)	30,0(11)
C1	0,0827(3)	0,5194(6)	0,4822(3)	41,7(15)
C14	-0,0186(3)	0,4913(6)	0,5745(3)	44,3(16)
C6	0,4776(3)	0,1142(4)	0,5148(3)	30,2(11)
C4	0,4533(3)	0,2386(4)	0,5308(3)	29,3(11)
C7	0,5581(4)	0,0867(5)	0,4928(4)	48,9(17)
C3	0,4201(4)	0,0268(5)	0,5214(4)	46,3(16)
C2	0,2500	0,1913(6)	0,7500	29,0(15)
C8	0,2500	0,3187(5)	0,7500	18,7(13)
C9	0,2036(5)	0,1308(5)	0,7998(4)	52,9(18)
C18	0,2500	0,8209(6)	0,7500	32,9(17)
C16	0,2500	0,9512(6)	0,7500	34,3(18)
C17	0,2042(5)	0,0111(5)	0,7997(4)	61(2)
C19	0,0863(3)	0,6076(5)	0,8729(3)	30,8(12)
C20B	0,1795(16)	0,2080(20)	0,5209(14)	94(7)
C1B	0,0360(20)	0,1740(30)	0,5700(20)	132(11)
N22B	0,1150(20)	0,1150(30)	0,5450(19)	186(12)
C21	0,0122(10)	0,8064(15)	0,7353(11)	52(4)
C23	-0,0491(10)	0,8813(13)	0,6366(8)	61(4)
N21	0,0010(8)	0,8148(12)	0,6708(10)	74(4)
O24	-0,0217(17)	0,8600(20)	0,7789(14)	215(14)
C20A	0,1507(10)	0,2434(13)	0,5119(8)	48(3)
C22A	0,0550(20)	0,1460(30)	0,6019(18)	119(10)
N1A	0,0872(10)	0,1738(13)	0,5136(8)	71(4)

Tableau 7 : Les coordonnées fractionnaires et déplacement isotrope équivalent des atomes de la maille de  $PrMn_3(1,4-bdc)_4(form)_2(NMF)_2$ ·Hma

## **3.2.2.1 Diffraction des rayons X sur poudre**



Figure 28 : Diffractogrammes expérimentaux et calculés ( $\lambda = 1,54056$  Å) pour les composés a) PrMn<sub>3</sub>, b) SmMn<sub>3</sub>, c) GdMn<sub>3</sub>, d) DyMn<sub>3</sub>.

Des essais visant à ajuster les paramètres de synthèse, notamment la concentration des précurseurs, ont été menés dans le but d'améliorer la pureté des échantillons. Toutefois, ces démarches n'ont pas conduit à une amélioration significative de la pureté des échantillons. Une analyse comparative des diffractogrammes calculés et expérimentaux, a révélé la présence d'impuretés non identifiées (Figure 28). La présence d'impuretés dans nos échantillons nous a amené à ne pas effectuer de mesures magnétiques.

## 3.3 Conclusion et perspectives

Nous avons réussi la synthèse et la caractérisation structurale de neuf nouveaux composés hybrides de lanthanides homométalliques et de quatre hétérométalliques par synthèse hydrothermale à deux températures différentes, 120°C et 150°C. Ces treize composés se répartissent en deux familles. La première famille, qui présente la même formule chimique  $Ln_2(1,4-bdc)_3(NMF)_4 \cdot xH_2O$ , comprend trois types de structures distinctes : Ln-I, Ln-II et Ln-III. La structure Ln-I est obtenue à 120°C pour tous les ions lanthanides testés, sauf l'erbium. La structure Ln-II est stabilisée uniquement pour les ions gadolinium et dysprosium à 150°C et la structure Ln-III est obtenue à 150°C avec le composé à base d'erbium.

Au sein de chaque groupe de composés isostructuraux, nous observons une diminution de la distance Ln-O avec l'augmentation du numéro atomique, ce qui est attribué à la

contraction des lanthanides. L'analyse des distances Ln-O dans la même structure nous a montré que la longueur de liaison Ln-O dépend fortement du mode de coordination du ligand 1,4-bdc avec l'ion Ln<sup>3+</sup>. Cela explique des distances plus longues avec les groupements carboxylates chélatants par rapport à celles avec des pinces pontantes. Nos résultats concordent avec l'analyse statistique des distances Ln-O dans les composés de carboxylates de terres rares décrite dans l'article de revue en référence [105].

L'évolution structurale de Ln-I vers Ln-II puis Ln-III des composés synthétisés à 150°C s'accompagne d'une diminution du nombre de coordination, passant de 9 à 8, puis de 8 à 7, ainsi qu'un changement de forme des polyèdres de coordination. Ces résultats mettent en évidence l'importance de la contraction des lanthanides et de la température dans l'assemblage des hybrides de lanthanides. Nous avons obtenu des structures tridimensionnelles pour les trois types de composés. Ceci démontre que le ligand 1,4-bdc est adapté à la construction de structures de dimensions élevées.

Des synthèses de composés à base de lanthanide et de Mn ont également été menées avec succès, bien que cela reste un défi car cela peut parfois donner des composés homométalliques. Un autre aspect important de notre étude a été le choix du solvant NMF, qui est peu utilisé dans les synthèses de composés de lanthanides. Ce choix s'est révélé crucial pour notre étude et ouvre la voie sur la recherche de nouveaux composés à base de NMF.

De futures synthèses seront réalisées pour améliorer la pureté des échantillons en vue de compléter la caractérisation structurale. L'ajout d'eau dans les synthèses a été testé mais n'a pas conduit à une amélioration de la qualité de nos échantillons. Dans la synthèse des composés à base de lanthanides et de Mn, l'ajout d'eau a conduit à la formation d'un composé homométallique analogue à un composé déjà découvert par R. Sibille avec une méthode de synthèse différente [106]. En effet, les possibilités de synthèse offertes par ces travaux sont multiples et il reste encore de nombreuses perspectives à explorer. Certaines synthèses qui n'ont pas réussies, nécessitent d'être améliorées (par exemple, en remplaçant le manganèse par le fer ou en ajoutant de la bipyridine comme second ligand). D'autres synthèses ont montré des résultats encourageants raccourcissant les temps de synthèse grâce à l'utilisation des micro-ondes, mais n'ont pas pu être davantage développées.

## Références

- [1] De Sa, G. F.; Malta, O. L.; de Mello Donegá, C.; Simas, A. M.; Longo, R. L.; Santa-Cruz,
- P. A.; da Silva Jr, E. F. Coordination Chemistry Reviews. 2000, 196(1), 165-195.
- [2] Binnemans, K. Chemical reviews. 2009, 109(9), 4283-4374.
- [3] Feng, J.; Zhang, H. Chemical Society Reviews. 2013, 42(1), 387-410
- [4] Wang, X.; Chang, H.; Xie, J.; Zhao, B.; Liu, B.; Xu, S.; Huang, W. *Coordination Chemistry Reviews*. **2014**, *273*, 201-212.
- [5] Cotton, S. Lanthanide and actinide chemistry. 2013, John Wiley & Sons.
- [6] Bünzli, J. C.; Eliseeva, S. V. Compr. Inorg. Chem. II, Elsevier, 2013, 339–398.
- [7] Younis, S. A.; Bhardwaj, N.; Bhardwaj, S. K.; Kim, K. H.; Deep, A. Coordination Chemistry Reviews. 2021, 429, 213-620.
- [8] Bünzli, J. C. G. Journal of Coordination Chemistry, 2014, 67(23-24), 3706-3733.
- [9] Nguyen, T. N.; Ebrahim, F. M.; Stylianou, K. C. *Coordination Chemistry Reviews*, **2018**, *377*, 259-306.
- [10] Pearson, R. G. Chemical hardness. 1997, 10, 3527606173. Weinheim: Wiley-VCH.
- [11] Bünzli, J. C. G. Accounts of chemical research. 2006, 39(1), 53-61.
- [12] Kurzen, H.; Bovigny, L.; Bulloni, C.; Daul, C. *Chemical Physics Letters*. 2013, 574, 129-132.
- [13] Armelao, L.; Quici, S.; Barigelletti, F.; Accorsi, G.; Bottaro, G.; Cavazzini, M.; Tondello,E. *Coordination Chemistry Reviews*. 2010, 254(5-6), 487-505.
- [14] Wei, C.; Ma, L.; Wei, H.; Liu, Z.; Bian, Z.; Huang, C. Science China Technological Sciences. **2018**, *61*, 1265-1285.
- [15] Bünzli, J. C. G.; Comby, S.; Chauvin, A. S.; Vandevyver, C. D. *Journal of rare earths*, 2007, 25(3), 257-274.
- [16] Zhao, S. N.; Wang, G.; Poelman, D.; Voort, P. V. D. Materials. 2018, 11(4), 572.
- [17] Yan, B. Accounts of chemical research. 2017, 50(11), 2789-2798.
- [18] Amoroso, A. J.; Pope, S. J. Chemical Society Reviews, 2015, 44(14), 4723-4742.
- [19] Monteiro, J. H. Molecules. 2020, 25(9), 2089.
- [20] Bünzli, J. C. G.; Eliseeva, S. V. Journal of Rare Earths, 2010, 28(6), 824-842.
- [21] Eliseeva, S. V.; Bünzli, J. C. G. Chemical Society Reviews. 2010, 39(1), 189-227.
- [22] An, R.; Zhao, H.; Hu, H. M.; Wang, X.; Yang, M. L.; Xue, G. *Inorganic Chemistry*. **2016**, *55*(2), 871-876.

[23] Parker, D.; Suturina, E. A.; Kuprov, I.; Chilton, N. F. Accounts of Chemical Research, **2020**, *53*(8), 1520-1534.

[24] Kajiwara, T.; Takahashi, K.; Hiraizumi, T.; Takaishi, S., Yamashita, M. *Polyhedron*, **2009**, *28*(9-10), 1860-1863.

[25] Christou, G.; Gatteschi, D.; Hendrickson, D. N.; Sessoli, R. *Mrs Bulletin*. **2000**, *25*(11), 66-71.

[26] Pedersen, K. S.; Bendix, J.; Clerac, R. Chemical Communications. 2014, 50(34), 4396-4415.

[27] Shao, D.; Wang, X. Y. Chinese Journal of Chemistry. 2020, 38(9), 1005-1018.

[28] Lin, P. H.; Burchell, T. J.; Ungur, L.; Chibotaru, L. F., Wernsdorfer, W.; Murugesu, M. Angewandte Chemie. **2009**, 121(50), 9653-9656.

[29] Zhang, P.; Zhang, L.; Tang, J. Dalton Transactions. 2015, 44(9), 3923-3929.

[30] Ishikawa, N. Polyhedron. 2007, 26(9-11), 2147-2153.

[31] Woodruff, D. N.; Winpenny, R. E.; Layfield, R. A. *Chemical reviews*. **2013**, *113*(7), 5110-5148

[32] Chandrasekhar, V.; Das, S.; Dey, A.; Hossain, S.; Sutter, J. P. analogue. *Inorganic Chemistry*. **2013**, *52*(20), 11956-11965.

[33] Chen, G. J.; Gao, C. Y.; Tian, J. L.; Tang, J.; Gu, W.; Liu, X.; Cheng, P. *Dalton Transactions*, **2011**, *40*(20), 5579-5583.

[34] Lin, P. H.; Burchell, T. J.; Clérac, R.; Murugesu, M. *Angewandte Chemie*. **2008**, *120*(46), 8980-8983.

[35] Hewitt, I. J.; Lan, Y.; Anson, C. E.; Luzon, J.; Sessoli, R.; Powell, A. K. *Chemical communications*. **2009**, (44), 6765-6767.

[36] Bi, Y.; Wang, X. T.; Liao, W.; Wang, X.; Deng, R.; Zhang, H.; Gao, S. *Inorganic chemistry*.
2009. 48(24), 11743-11747.

[37] Ma, Y.; Xu, G. F.; Yang, X.; Li, L. C.; Tang, J.; Yan, S. P.; Liao, D. Z. *Chemical communications*. **2010**, *46*(43), 8264-8266.

[38] Canaj, A. B.; Tzimopoulos, D. I.; Philippidis, A.; Kostakis, G. E.; Milios, C. J. *Inorganic Chemistry*. **2012**, *51*(14), 7451-7453.

[39] Sibille, R. ; Mazet, T.; Malaman, B. ; François, M. *Chemistry–A European Journal*. **2012**, *18*(41), 12970-12973.

[40] Zhang, S.; Cheng, P. The Chemical Record. 2016, 16(4), 2077-2126

[41] Lorusso, G.; Sharples, J. W.; Palacios, E.; Roubeau, O.; Brechin, E. K.; Sessoli, R.; Evangelisti, M. *Advanced materials*. 2013, *25*(33), 4653-4656.

[42] Zhang, S.; Duan, E.; Han, Z.; Li, L.; Cheng, P. *Inorganic Chemistry*. 2015, 54(13), 6498-6503.

[43] Sharples, J. W.; Zheng, Y. Z.; Tuna, F.; McInnes, E. J.; Collison, D. *Chemical Communications*. **2011**, *47*(27), 7650-7652.

[44] Han, S. D.; Miao, X. H.; Liu, S. J.; Bu, X. H. *Inorganic Chemistry Frontiers*. **2014**, *1*(7), 549-552.

[45] Goswami, S.; Adhikary, A.; Jena, H. S.; Konar, S. Dalton Transactions, 2013, 42(27), 9813-9817.

[46] Mondal, A. K.; Jena, H. S.; Malviya, A.; Konar, S. *Inorganic Chemistry*. **2016**, *55*(11), 5237-5244.

[47] Zhong, X.; Hu, J. J.; Yao, S. L.; Zhang, R. J.; Wang, J. J.; Cai, D. G.; Wen, H. R. CrystEngComm. 2022.

[48] Shannon, R. D. Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography. **1976**, *32*(5), 751-767.

[49] Peters, J. A.; Djanashvili, K.; Geraldes, C. F.; Platas-Iglesias, C. *Coordination Chemistry Reviews.* **2020**, *406*, 213146.

[50] Raymond, K. N.; Wellman, D. L.; Sgarlata, C.; Hill, A. P. *Comptes Rendus Chimie*.**2010**, *13*(6-7), 849-852.

[51] Neidig, M. L.; Clark, D. L.; Martin, R. L. *Coordination Chemistry Reviews*. 2013, 257(2), 394-406.

[52] Zhang, J. W.; Li, X. L.; Kan, X. M.; Wu, H.; Liu, Y.; Liu, B. Q. *CrystEngComm.* **2017**, *19*(4), 661-668.

[53] Zhang, X. J.; Xing, Y. H.; Han, J.; Zeng, X. Q.; Ge, M. F.; Niu, S. Y. *Crystal Growth and Design.* **2008**, *8*(10), 3680-3688.

[54] Guo, X.; Zhu, G.; Sun, F.; Li, Z.; Zhao, X.; Li, X.; Qiu, S. *Inorganic chemistry*. **2006**, *45*(6), 2581-2587.

[55] Richardson, F. S; Chemical Reviews. 1982, 82(5), 541-552.

[56] Guillou, O.; Daiguebonne, C. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths.2004, 34, 359.

[57] Belousov, Y. A.; Drozdov, A. A.; Taydakov, I. V.; Marchetti, F.; Pettinari, R.; Pettinari, C. *Coordination Chemistry Reviews*. 2021, 445, 214084.

[58] Decadt, R.; Van Hecke, K.; Depla, D.; Leus, K.; Weinberger, D.; Van Driessche, I.; Van Deun, R. *Inorganic chemistry*. **2012**, *51*(21), 11623-11634.

[59] Klink, S. I.; Grave, L.; Reinhoudt, D. N.; van Veggel, F. C.; Werts, M. H.; Geurts, F. A.; Hofstraat, J. W. *The Journal of Physical Chemistry A*. **2000**, *104*(23), 5457-5468.

[60] Eddaoudi, M.; Moler, D. B.; Li, H.; Chen, B.; Reineke, T. M.; O'keeffe, M.; Yaghi, O. M. Accounts of chemical research. 2001, 34(4), 319-330.

[61] He, H.; Ma, H.; Sun, D.; Zhang, L.; Wang, R.; Sun, D. *Crystal growth & design.* **2013**, *13*(7), 3154-3161.

[62] Jeyaseelan, A.; Naushad, M.; Ahamad, T.; Viswanathan, N. *Environmental Science: Water Research & Technology*. **2021**, *7*(2), 384-395.

[63] Reineke, T. M.; Eddaoudi, M.; Fehr, M.; Kelley, D.; Yaghi, O. M. *Journal of the American Chemical Society*. **1999**, *121*(8), 1651-1657.

[64] Daiguebonne, C.; Kerbellec, N.; Guillou, O.; Bünzli, J. C.; Gumy, F.; Catala, L.; Calvez, G. *Inorganic chemistry*. 2008, 47(9), 3700-3708.

[65] Han, Y.; Li, X.; Li, L.; Ma, C.; Shen, Z.; Song, Y.; You, X. *Inorganic chemistry*. **2010**, *49*(23), 10781-10787.

[66] Na, L.; Hua, R.; Zhang, L.; Zhang, W.; Ning, G. Journal of Chemical Crystallography. **2009**, *39*, 688-691.

[67] Yang, X. P.; Jones, R. A.; Rivers, J. H.; Lai, R. P. J. Dalton Transactions. 2007, (35), 3936-3942.

[68] Hutchings, A. J.; Habib, F.; Holmberg, R. J.; Korobkov, I.; Murugesu, M. *Inorganic Chemistry*. **2014**, *53*(4), 2102-2112.

[69] Harte, A. J.; Jensen, P. ; Plush, S. E.; Kruger, P. E.; Gunnlaugsson, T. *Inorganic chemistry*.**2006**, *45*(23), 9465-9474.

[70] da Rosa, P. P. F.; Kitagawa, Y.; Hasegawa, Y. Coordination Chemistry Reviews. 2020, 406, 213153.

[71] Roy, S.; Chakraborty, A.; Maji, T. K. *Coordination Chemistry Reviews*. **2014**, 273, 139-164.

[72] Parker, D.; Dickins, R. S.; Puschmann, H.; Crossland, C.; Howard, J. A. *Chemical reviews*.**2002**, *102*(6), 1977-2010.

[73] Wang, S.; Cao, T.; Yan, H.; Li, Y.; Lu, J.; Ma, R.; Bai, J. *Inorganic chemistry*. **2016**, *55*(11), 5139-5151.

[74] Lam, A. W. H.; Wong, W. T.; Gao, S.; Wen, G.; Zhang, X. X. European Journal of Inorganic Chemistry. 2003, (1), 149-163.

[75] Di Bernardo, P.; Melchior, A.; Tolazzi, M.; Zanonato, P. L. Coordination Chemistry Reviews. 2012, 256(1-2), 328-351.

[76] Hu, Y. Q.; Li, M. Q.; Li, T.; Wang, Y. Y.; Zheng, Z.; Zheng, Y. Z. *CrystEngComm.* **2016**, *18*(40), 7680-7684.

[77] Ma, X.W.; Dong, J.; Zhang, J. X.; Wu, W. F.; Ran, H.; Zhang, P.Y.; *Jiegou Huaxue*. **2019**, *38*, 1146.

[78] Decurtins, S.; Gross, M.; Schmalle, H. W.; Ferlay, S. *Inorganic chemistry*. **1998**, *37*(10), 2443-2449.

[79] Andruh, M.; Costes, J. P.; Diaz, C.; Gao, S. *Inorganic chemistry*. 2009, 48(8), 3342-3359.
[80] Liang, Y.; Cao, R.; Su, W.; Hong, M.; Zhang, W. *Angewandte Chemie*. 2000, 112(18), 3442-3445.

[81] Plecnik, C. E.; Liu, S.; Shore, S. G. Accounts of chemical research. 2003, 36(7), 499-508.

[82] Liu, J.; Meyers, E. A.; Cowan, J. A.; Shore, S. G. *Chemical Communications*. **1998**, (18), 2043-2044.

[83] Costes, J. P.; Dahan, F.; Dupuis, A.; Laurent, J. P. *Inorganic chemistry*. **1997**, *36*(16), 3429-3433.

[84] Wang, H. L.; Zhu, Z. H.; Peng, J. M.; Zou, H. H. *Journal of Cluster Science*. **2022**, *33*(4), 1299-1325.

[85] Benelli, C.; Gatteschi, D. Chemical Reviews. 2002, 102(6), 2369-2388.

[86] Lisowski, J.; Starynowicz, P. Inorganic chemistry. 1999, 38(6), 1351-1355.

[87] Yue, Q.; Yang, J.; Li, G. H.; Li, G. D.; Xu, W.; Chen, J. S.; Wang, S. N. **2005**, *44*(15), 5241-5246.

[88] He, Z.; He, C.; Gao, E. Q.; Wang, Z. M.; Yang, X. F.; Liao, C. S.; Yan, C. H. *Inorganic chemistry*. **2003**, *42*(7), 2206-2208.

[89] Li, B.; Gu, W.; Zhang, L. Z.; Qu, J.; Ma, Z. P.; Liu, X.; Liao, D. Z. *Inorganic chemistry*. **2006**, *45*(26), 10425-10427.

[90] Xu, N.; Shi, W.; Liao, D. Z.; Yan, S. P.; Cheng, P. *Inorganic chemistry*. **2008**, 47(19), 8748-8756.

[91] Jassal, A. K.; Sran, B. S.; Suffren, Y.; Bernot, K.; Pointillart, F.; Cador, O.; Hundal, G. *Dalton Transactions*. **2018**, *47*(13), 4722-4732.

[92] Quadrelli, E. A. Inorganic chemistry. 2002, 41(2), 167-169.

[93] Raymond, K. N.; Wellman, D. L.; Sgarlata, C.; Hill, A. P. *Comptes Rendus Chimie*. 2010, 13(6-7), 849-852.

[94] Liu, Q. Y.; Li, Y. L.; Wang, Y. L.; Liu, C. M.; Ding, L. W.; Liu, Y. *CrystEngComm.* **2014**, *16*(3), 486-491.

[95] Liu, S. J.; Zhao, J. P.; Song, W. C.; Han, S. D.; Liu, Z. Y.; Bu, X. H. *Inorganic Chemistry*. **2013**, 52(4), 2103-2109.

[96] Mohapatra, S.; Rajeswaran, B.; Chakraborty, A.; Sundaresan, A.; Maji, T. K. *Chemistry of Materials*. **2013**, *25*(9), 1673-1679.

[97] Bazhenova, T. A.; Kopotkov, V. A.; Korchagin, D. V.; Manakin, Y. V.; Zorina, L. V.; Simonov, S. V.; Yagubskii, E. B. *Molecules*. **2021**, *26*(22), 6908.

[98] Pan, L.; Zheng, N.; Wu, Y.; Han, S.; Yang, R.; Huang, X.; Li, J. *Inorganic Chemistry*.**2001**, 40(5), 828-830.

[99] Chainok, K.; Ponjan, N.; Theppitak, C.; Khemthong, P.; Kielar, F.; Dungkaew, W.; Batten, S. R. *CrystEngComm.* 2018, 20(46), 7446-7457.

[100] Luo, X.; Shen, J.; Zhao, X.; Wang, Z.; Wu, B.; Li, L.; Zhou, X. *Inorganica Chimica Acta*.**2016**, *446*, 169-175.

[101] Aguilà, D.; Barrios, L. A.; Velasco, V.; Arnedo, L.; Aliaga-Alcalde, N.; Menelaou, M.; Aromí, G. *Chemistry–A European Journal.* **2013**, *19*(19), 5881-5891.

[102] Hughes, I. D.; Däne, M.; Ernst, A.; Hergert, W.; Lüders, M.; Poulter, J., Temmerman, W.
M. *Nature*. 2007, 446(7136), 650-653.

[103] Peng, J. B.; Ren, Y. P.; Kong, X. J.; Long, L. S.; Huang, R. B.; Zheng, L. S. *CrystEngComm.* **2011**, *13*(6), 2084-2090.

[104] Juillard, J; Pure & App. Chem. 1977, 49, 885-89.

[105] Janicki, R.; Mondry, A.; Starynowicz, P. Coordination Chemistry Reviews. **2017**, *340*, 98-133.

[106] Sibille, R.; Mazet, T.; Malaman, B.; François, M. *Chemistry–A European Journal.* **2012**, *18*(41), 12970-12973.

# Chapitre 4 : Détermination de la structure magnétique du composé pseudo-lamellaire Mn<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S)<sub>2</sub>

Ce chapitre complète l'étude préalable réalisée par R. Sibille sur le composé  $Mn_3(OH)_2(tdc)_2$  [1]. Nos objectifs consistent à optimiser la pureté des échantillons et à déterminer la structure magnétique de  $Mn_3(OH)_2(tdc)_2$  par diffraction neutronique.

Les ligands contenant un ou plusieurs cycles thiophéniques occupent une place particulière dans la synthèse des composés hybrides [2-6]. Au cours de la dernière décennie, l'acide 2,5thiophènedicarboxylique (tdc) (le ligand le plus courant basé sur le cycle thiophène) a été largement utilisé pour la synthèse de polymères de coordination de lanthanides [7]. Il a été d'abord utilisé dans la conception de l'hybride de lanthanide MOF-75 par Yaghi et *al* [8]. Depuis, le ligand tdc est resté un lien organique d'intérêt dans les hybrides de lanthanides en raison des propriétés luminescentes [9,10] et magnétiques [11-13] intéressantes qu'il confère à ces matériaux. La majorité des composés Ln-tdc répertoriés dans la littérature sont des polymères de coordination tridimensionnels [14]. Les thiophènes carboxylates sont aussi largement utilisés pour l'élaboration des complexes de métaux de transition 3d [15-19].

Cet intérêt envers les ligands à base de thiophène repose sur deux raisons principales. La première est liée à la géométrie et à la structure. Prenons comme exemple le ligand le plus courant basé sur le cycle thiophène, l'acide 2,5-thiophènedicarboxylique (tdc) (Figure 1). Ce ligand est appelé "non linéaire" car les deux groupements carboxyles sont orientés selon des directions qui forment un angle d'environ 143° plutôt que 180°, conférant ainsi une forme en "V" (ligand en forme de V). Les deux groupements carboxyles permettent d'établir des ponts entre les ions métalliques à travers de différents modes de coordination [20,21] (Figure 2). La deuxième raison découle de l'aromaticité de cette molécule. Elle conduit à des propriétés optiques remarquables qui ont été exploitées pour améliorer la fluorescence des cations de lanthanides dans les matériaux hybrides.



Figure 28: Représentation schématique de l'acide 2,5-thiophènedicarboxylique (tdc).



Figure 29 : Modes de coordination du ligand acide 2,5-thiophènedicarboxylique (tdc) répertoriés dans la littérature. Figure adaptée issue de [1]

Les recherches précédemment menées par notre équipe ont été concentrées sur l'exploration de composés contenant les constituants « métal de transition 3d-hydroxyle-dicarboxylate » [22-25]. Ces études ont révélé que la synthèse de ces MOFs présente des défis supplémentaires par rapport aux autres dicarboxylates à structure « linéaire », tel que le 1,4-benzènedicarboxylate (bdc) utilisé dans le chapitre 3. La découverte du composé Fe<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(tdc) par R. Sibille a suscité par la suite un grand intérêt pour la synthèse d'autres solides hybrides obtenus en milieu basique en utilisant le même dicarboxylate et d'autres cations de métaux de transition 3d. Le composé Mn<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(tdc) a été également découvert à température ambiante via un protocole de synthèse similaire à celui employé pour le système Fe<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(tdc). Par la suite, il a été observé que le chauffage hydrothermal de la suspension de Mn<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(tdc) conduit à l'obtention d'une forme haute-température de formule Mn<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>(tdc)<sub>2</sub> [1]. Ce composé est antiferromagnétique en dessous de la température de Néel  $T_N = 17,7$  K. Toutefois, la structure magnétique n'a pas pu être déterminée car les échantillons synthétisés alors en conditions aérobies étaient trop impurs pour se prêter à une étude par diffraction des neutrons.

Compte tenu de l'intérêt accordé aux matériaux à base de dicarboxylates de thiophène, nous nous sommes consacrés à compléter l'étude du composé  $Mn_3(OH)_2(tdc)_2$  [23]. Nous nous sommes attachés à maîtriser les conditions de synthèse et à optimiser la pureté des échantillons. Notre objectif était d'obtenir des échantillons plus purs que ceux utilisés dans les études antérieures, spécifiquement pour les mesures de diffraction des neutrons. Ceci a été rendu possible grâce à l'acquisition dans l'intervalle d'une boîte à gants permettant de travailler en conditions anaérobies.

## 4.1 Synthèse

Le composé Mn<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>(tdc)<sub>2</sub> a été synthétisé en effectuant d'abord une coprécipitation lente à température ambiante du système Mn<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(tdc), suivi d'une étape de chauffage en conditions hydrothermales à 150°C. L'acide 2,5-thiophènedicarboxylique (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S, Aldrich, 3 mmol = 0.52 g) est dissout dans 10 mL d'eau en réagissant avec une base forte (NaOH). Le pH de cette solution initiale est ajusté à 9,0. Ce milieu réactionnel est ensuite placé dans un réacteur en plastique de 50 mL qui est équipé de deux injecteurs et d'une électrode de pH. L'ajout des réactifs se fait lentement sur une durée d'une heure à l'aide de pompes péristaltiques de la manière suivante : i) Une solution de chlorure de manganèse(II) (MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, 2,5 mmol = 0,50 g, dans 10 mL d'eau) est injectée à une vitesse constante, ii) Une solution d'hydroxyde de sodium (0,5 M) est injectée à une vitesse variable. Le pH est maintenu constant à 9,0. Dans de telles conditions, la variation du pH est très faible (± 0,05 unités pH). Après cette étape initiale, un produit de couleur jaune se forme, correspondant au composé Mn<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(tdc). Une fois que l'ajout des réactifs est terminé, le milieu réactionnel est agité pendant quelques minutes supplémentaires pour garantir la stabilité du pH. Le milieu réactionnel est transféré dans un réacteur hydrothermal et placé dans une étuve à 150°C pendant 3 jours. Le réacteur est ensuite refroidi à température ambiante. Le produit jaune récupéré est lavé à plusieurs reprises avec un mélange d'eau et d'éthanol (1:1), puis séché à l'air libre.



Figure 30 : Diffractogramme de rayons X sur poudre du composé Mn<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>(tdc)<sub>2</sub>

Un diffractogramme de rayons X sur poudre de l'échantillon  $Mn_3(OH)_2(tdc)_2$  enregistré à température ambiante est présenté dans la Figure 3. Tous les pics du diagramme s'indexent selon le groupe d'espace  $P2_1/c$  à l'exception d'un pic situé à  $2\theta = 36^\circ$  qui correspond à une impureté.

# 4.2 Description structurale

La structure cristallographique du composé  $Mn_3(OH)_2(tdc)_2$  a été déterminée par la diffraction des rayons X sur poudre en utilisant le rayonnement synchrotron dans le cadre de la thèse de R. Sibille [1]. Nous effectuons une brève description de la structure de  $Mn_3(OH)_2(tdc)_2$  avant de souligner les analogies structurales avec  $Mn_2(OH)_2(bdc)$ .

Mn<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>(tdc)<sub>2</sub> cristallise dans une maille monoclinique  $P2_1/c$ , qui contient deux sites pour les ions Mn<sup>2+</sup> (Mn1 en position générale 4*e* et Mn2 en position spéciale 2*a*), avec les paramètres de maille suivants : a = 3,4473(1) Å, b = 19,1287(1) Å, c = 11,0069(1) Å,  $\beta = 97,48(1)$  ° et V = 719,65(1) Å<sup>3</sup>. Les positions atomiques sont rassemblées dans le Tableau 1.
Atome	x	У	Z
Mn1	0,34190(59)	0,97427(5)	0,69923(10)
Mn2	0	0	0
O2 (OH <sup>-</sup> )	-0,11437(144)	0,01292(21)	-0,19602(34)
H3 (OH <sup>-</sup> )	0,88347	$0,\!43638$	0,29574
01	-0,48746(223)	-0,07681(20)	-0,01200(48)
O3	$0,\!36136(177)$	0,87719(22)	0,79787(39)
O4	-0,22430(194)	0,93557(24)	0,58198(38)
O5	0,32052(181)	1,07784(21)	0,62618(36)
S1	0,50914(88)	0,72910(9)	0,87896(19)
C1	$0,\!48893(298)$	0,87004(35)	0,91031(59)
C2	0,56119(278)	0,80083(32)	0,96607(59)
C3	0,74124(260)	0,79012(31)	1,08528(55)
C4	0,80923(272)	0,71592(33)	1,10133(60)
C5	0,70511(252)	$0,\!67660(30)$	1,00009(65)
C6	0,72006(307)	$0,\!60003(37)$	0,98178(62)
H1 (C3)	0,81100	0,81100	0,65700
H2 (C4)	$0,\!95900$	0,81300	$0,\!68700$

Tableau 1 : Positions atomiques dans Mn<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>(tdc)<sub>2</sub>. Tableau extrait de la référence [1].



Figure 4 : Vue générale de la structure du composé Mn<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>(tdc)<sub>2</sub>. Figure issue de [1].

Il s'agit d'une structure pseudo-lamellaire où des pseudo-plans inorganiques s'empilent perpendiculairement à l'axe *b* et sont connectés entre eux par les molécules tdc (Figure 4). Ces pseudo-plans sont eux-mêmes constitués de rubans unidimensionnels qui s'étendent le long de l'axe *a* de la structure cristallographique (Figure 5). Chaque ruban comprend trois chaînes infinies d'octaèdres MnO<sub>6</sub>. La chaîne centrale est constituée d'octaèdres d'oxygène partageant des arêtes et centrés par le site Mn2, tandis que les deux chaînes adjacentes sont formées d'octaèdres d'oxygène partageant des arêtes et centrés par le site Mn1. Les octaèdres voisins appartenant à deux chaînes adjacentes ont un sommet commun (Figures 5 et 6).



Figure 5 : Rubans inorganiques dans  $Mn_3(OH)_2(tdc)_2$  (Rouge : site Mn1 ; Bleu : site Mn2). Figure issue de [1].

Le plan équatorial de l'octaèdre Mn2O<sub>6</sub> est formé par quatre atomes d'oxygène provenant de quatre molécules distinctes de tdc. Ce plan équatorial est légèrement incliné

d'environ 5° par rapport au plan (a,b). Les deux atomes d'oxygène apicaux de l'octaèdre Mn<sub>2</sub>O<sub>6</sub> proviennent des groupements hydroxydes.

Le plan équatorial de l'octaèdre  $Mn1O_6$  présente un angle d'inclinaison d'environ  $31^\circ$  par rapport au plan (*a,c*) (Figure 4). Il est formé de deux ions hydroxydes et de deux atomes d'oxygène provenant de deux molécules distinctes de tdc. Les deux atomes d'oxygène apicaux de ce deuxième type d'octaèdres proviennent des fonctions carboxylates des molécules de tdc.



Figure 5 : Projection le long de l'axe b (Rouge : site Mn1 ; Bleu : site Mn2). Figure issue de [1].

En conséquence de l'axe hélicoïdal  $2_1$ , les angles d'inclinaison s'inversent lorsqu'on passe d'une couche (a,c) à la suivante dans la direction [010] (Figure 4). Les rubans adjacents sont liés entre eux grâce aux groupements carboxylates de la molécule tdc, créant ainsi les pseudo-plans inorganiques infinis. Le ligand tdc agit également comme un pont entre ces plans inorganiques le long de l'axe *b*, contribuant ainsi à la formation du réseau métallo-organique présenté dans la Figure 4. Il est intéressant de noter que la molécule tdc établit des connexions différentes. Elle relie une chaîne [Mn1O<sub>6</sub>] $\infty$  à une chaîne [Mn2O<sub>6</sub>] $\infty$  du même ruban, ainsi que deux rubans d'un même pseudo-plan inorganique. Les groupements carboxylates de la molécule tdc sont liés de manière similaire du point de vue de leur mode de coordination. L'un des atomes d'oxygène est lié à deux ions métalliques, tandis que le second atome d'oxygène est lié à un seul ion métallique.

Le ligand tdc partage des caractéristiques avec le ligand bdc rencontré au chapitre 3. Les deux ligands ont presque la même longueur et sont constitués d'un seul anneau aromatique portant deux fonctions carboxylates. Comme nous allons le voir, les composés Mn<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(bdc) et Mn<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>(tdc)<sub>2</sub> présentent d'étroites similitudes structurales (Figure 6).

Les deux composés adoptent une structure lamellaire. Le sous-réseau inorganique du composé  $Mn_2(OH)_2(bdc)$  contient lui aussi deux sites de Mn indépendants. Ces derniers définissent un réseau bidimensionnel inorganique constitué par des chaînes d'octaèdres de Mn partageant les sommets. L'on y retrouve les rubans Mn1-Mn2-Mn1 qui apparaissent donc comme une entité structurale commune aux deux structures (Figure 6). Mais, alors que dans la structure de  $Mn_3(OH)_2(tdc)_2$  les rubans sont reliés par les ligands tdc pour former des pseudoplans inorganiques, les rubans sont directement connectés entre eux dans  $Mn_2(OH)_2(bdc)$  et deux rubans adjacents partagent une chaîne Mn1 (Figure 6).

Enfin, la distance entre pseudo-plans est de 9,56 Å et 9,93 Å dans  $Mn_3(OH)_2(tdc)_2$  et  $Mn_2(OH)_2(bdc)$ , respectivement, en accord avec les longueurs comparables des deux molécules.



Figure 6 : Parenté structurale entre  $Mn_3(OH)_2(tdc)_2$  et  $Mn_2(OH)_2(bdc)$ . Figure adaptée issue de [23].

## 4.3 Diffraction des neutrons

Dans le cadre d'une collaboration avec R. Sibille, deux diagrammes de diffraction neutroniques du composé  $Mn_3(OH)_2(tdc)_2$  ( $T_N = 17,7$  K) ont été collectés sur le diffractomètre HRPT ( $\lambda = 1,886$  Å) du Paul Scherrer Institut (Villigen, Suisse) : l'un à 25 K dans le domaine paramagnétique, l'autre à 1,5 K dans l'état antiferromagnétique.

#### 4.3.1 Structure nucléaire (état paramagnétique, T = 25 K)

Le diffractogramme enregistré à 25 K dans le domaine paramagnétique est présenté en Figure 7. A l'exception de deux pics de faible intensité situés vers  $2\theta \approx 16,5^\circ$  et 17,5°, tous les

pics du diffractogramme sont indexés en utilisant la maille monoclinique  $P2_1/c$  de  $Mn_3(OH)_2(tdc)_2$  décrite en section 4.2, ce qui confirme la très bonne pureté de l'échantillon.

Le diagramme de diffraction a été affiné par la méthode de Rietveld à partir des coordonnées atomiques issues de la résolution structurale sur poudre de la référence [1] (Tableau 1), alors que les noyaux d'hydrogène ont été placés géométriquement. La qualité de l'affinement est satisfaisante. Les principaux paramètres affinés sont listés dans le Tableau 2.



Figure 7 : Affinement Rietveld du diagramme de diffraction neutronique dans le domaine paramagnétique (T = 25 K) du composé  $Mn_3(OH)_2(tdc)_2$  ( $\lambda$  = 1,886 Å). Les intensités observées sont indiquées par des points rouges, le profil d'ajustement (tracé supérieure) et le modèle de différence (tracé inférieure) sont des lignes solides noires et bleues, respectivement. Les barres verticales vertes correspondent aux positions des pics de Bragg du composé  $Mn_3(OH)_2(tdc)_2$ .

Tableau 2 : Affinement Rietveld des données dans le domaine paramagnétique du composé  $Mn_3(OH)_2(tdc)_2$  (HRPT ;  $\lambda = 1,886$  Å).

Composé	$Mn_3(OH)_2(tdc)_2$	
Gamme 20 (°)	5-90	
<i>a</i> (Å)	3,424(1)	
<i>b</i> (Å)	19,112 (2)	
<i>c</i> (Å)	10,984 (2)	

β (°)	97,41 (1)
$R_{wp}/R_e$ (%)	21,6/4,26
$R_{Bragg}/R_F(\%)$	17,6/16,9

### 4.3.2 Structure magnétique (état antiferromagnétique, T = 1,5 K)

Un second diagramme de diffraction a été enregistré à 1,5 K dans l'état antiferromagnétique. La Figure 8, présente le diffractogramme différence « 1,5-25 K » obtenu par soustraction des deux diffractogrammes enregistrés. C'est à partir de ces données, qui ne contiennent que des informations d'origine magnétique, que la structure magnétique de  $Mn_3(OH)_2(tdc)_2$  a été résolue.



Figure 8 : Affinement Rietveld de la diffusion magnétique des neutrons pour le composé  $Mn_3(OH)_2(tdc)_2 (\lambda = 1,886 \text{ Å})$ . Les intensités observées sont indiquées par des points rouges, le profil d'ajustement (tracé supérieure) et le modèle de différence (tracé inférieure) sont des lignes solides noires et bleues respectivement. Les barres verticales vertes correspondent aux positions des pics de Bragg du composé  $Mn_3(OH)_2(tdc)_2$ .

Les pics magnétiques peuvent tous être indexées en considérant un vecteur de propagation  $\mathbf{k} = (0, 1/2, 1/2)$ , c'est-à-dire que la maille magnétique est doublée suivant les directions *b* et *c* par rapport à la maille chimique. L'absence des raies (*h*00) indique que les

moments magnétiques des ions  $Mn^{2+}$  sont orientés selon l'axe *a*, c'est-à-dire selon l'axe des chaines d'octaèdres [Mn1O6] et [Mn2O6] comme dans  $Mn_2(OH)_2(bdc)$ . Le meilleur affinement a été obtenu en considérant des chaînes ferromagnétiques couplés antiferromagnétiquement entre elles. Autrement dit, la structure magnétique est constituée de deux sous-réseau (Mn1 et Mn2) antiferromagnétiques couplés antiferromagnétiquement. Cela s'accorde à la fois avec le comportement antiferromagnétique macroscopique et avec le doublement de la maille magnétique suivant les directions *b* et *c*. La structure magnétique correspondante est schématisée sur la Figure 9. En outre, les affinements ont été menés en considérant que les sites Mn1 et Mn2 portent des moments magnétiques de même amplitude, lesquels s'affinent à 3,91(1)  $\mu_B$  (Tableau 3).

Tableau 3 : Affinement des paramètres magnétiques ( $\lambda = 1,886$  Å).

Composé	Mn <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub> (tdc) <sub>2</sub>	
Sites	Mn1	Mn2
m <sub>Mn<sup>2+</sup></sub> (μ <sub>B</sub> )	3,91(1)	3,91(1)
$R_{wp}; R_{e}; R_{mag}(\%)$	33,4 ; 29,6 ; 29,5	



Figure 9 : Structure magnétique de Mn<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>(tdc)<sub>2</sub> (Violet : site Mn2 ; Bleu : site Mn1)

## 4.4 Discussion et conclusion

Une première remarque concerne l'amplitude du moment magnétique des ions  $Mn^{2+}$ . La valeur affinée de 3,91(1)  $\mu_B$  est sensiblement inférieure à la valeur du moment magnétique de l'ion libre  $Mn^{2+}$  (S = 5/2) de m = 5  $\mu_B$ . Cette valeur réduite du moment magnétique de  $Mn^{2+}$  est assez courante. Elle a déjà été observée, par exemple, dans  $Mn_2(OH)_2(tdc)$  (m = 3,85  $\mu_B$ ) [1] et, dans une moindre mesure, dans  $Mn_2(OH)_2(bdc)$  (m = 4,5  $\mu_B$ ) [22]. Ces moments réduits sont en général attribués à des transferts électroniques vers les anions par effet de covalence [26]. Les moments plus ou moins réduits reflètent probablement les différences d'environnement chimique des ions  $Mn^{2+}$  dans les trois composés.

Par ailleurs, il est intéressant de remarquer que les rubans Mn1-Mn2-Mn1 (cf. Figure 4), entités structurales communes à  $Mn_2(OH)_2(bdc)$  ( $T_N = 38,5$  K) et à  $Mn_3(OH)_2(tdc)_2$  ont des caractéristiques magnétiques identiques au sein des deux matériaux. Dans les deux cas, les chaînes qui les constituent sont ferromagnétiques, avec les moments selon l'axe des chaînes, et elles sont couplées antiferromagnétiquement (Figure 10). La structure magnétique de  $Mn_3(OH)_2(tdc)_2$  peut ainsi se décrire comme l'empilement alterné (antiferromagnétique) de ces rubans suivant les directions *b* et *c*.



Figure 10 : Rubans magnétiques dans Mn<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>(tdc)<sub>2</sub> (Violet : site Mn2 ; Bleu : site Mn1)

Ce court chapitre montre que la diffraction des neutrons reste l'outil de choix pour la compréhension microscopique des solides magnétiques. Il serait intéressant d'identifier d'autres hydroxy-carboxylates de manganèse recélant des rubans Mn1-Mn2-Mn1 afin de vérifier qu'ils conservent les caractéristiques magnétiques décrites plus haut.

#### Références

- [1] Romain Sibille ; Thèse de doctorat de l'Université de Lorraine ; 2012
- [2] Ren, J.; Liu, Y.; Chen, Z.; Xiong, G.; Zhao, B. *Science China Chemistry*. **2012**, *55*, 1073-1078.
- [3] Xu, J.; Cheng, J.; Su, W.; Hong, M. Crystal growth & design, 2011, 11(6), 2294-2301.
- [4] Wu, S. H.; Huang, J. H. Open Chemistry. 2020, 18(1), 391-398
- [5] Teotonio, E. E.; Felinto, M. C. F.; Brito, H. F.; Malta, O. L.; Trindade, A. C.; Najjar, R.; Strek, W. *Inorganica Chimica Acta*. **2004**, *357*(2), 451-460.
- [6] Zou, G. D.; Gong, L. K.; Liu, L.; Zhang, Q.; Zhao, X. H. Inorganic Chemistry Communications. 2019, 99, 140-144.
- [7] Zhan, C. H.; Wang, F.; Kang, Y.; Zhang, J. Inorganic Chemistry. 2012, 51(1), 523-530.
- [8] Rosi, N. L.; Kim, J.; Eddaoudi, M.; Chen, B.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Journal of the American Chemical Society. 2005, 127(5), 1504-1518.
- [9] Wang, J. G.; Huang, C. C.; Huang, X. H.; Liu, D. S. Crystal Growth and Design. 2008, 8(3),
- [10] Marques, L. F.; dos Santos, M. V.; Ribeiro, S. J.; Castellano, E. E.; Machado, F. C. *Polyhedron.* **2012**, *38*(1), 149-156
- [11] Huang, W.; Wu, D.; Zhou, P.; Yan, W.; Guo, D.; Duan, C.; Meng, Q. *Crystal Growth and Design.* **2009**, *9*(3), 1361-1369.
- [12] Chen, Z.; Zhao, B.; Cheng, P.; Zhao, X. Q.; Shi, W.; Song, Y. *Inorganic chemistry*. 2009, 48(8), 3493-3495.
- [13] Ren, J.; Liu, Y.; Chen, Z.; Xiong, G.; Zhao, B. Science China Chemistry. **2012**, 55, 1073-1078.
- [14] Carter, K. P.; Zulato, C. H.; Rodrigues, E. M.; Pope, S. J.; Sigoli, F. A.; Cahill, C. L. *Dalton Transactions*. **2015**, *44*(36), 15843-15854.
- [15] Chen, B. L.; Mok, K. F.; Ng, S. C.; Feng, Y. L.; Liu, S. X. Polyhedron. 1998, 17(23-24), 4237-4247.
- [16] Chen, B. L.; Mok, K. F.; Ng, S. C.; Drew, M. G. New Journal of Chemistry. 1999, 23(8), 877-883.
- [17] Demessence, A.; Rogez, G.; Welter, R.; Rabu, P. *Inorganic chemistry*. 2007, 46(9), 3423-3425.
- [18] Rogez, G.; Massobrio, C.; Rabu, P.; Drillon, M. *Chemical Society Reviews*. 2011, 40(2), 1031-1058.
- [19] Jia, H. P.; Li, W.; Ju, Z. F.; Zhang, J. 2006.

[20] Erer, H.; Yeşilel, O. Z.; Arıcı, M.; Keskin, S.; Büyükgüngör, O. Journal of Solid State Chemistry. 2014, 210(1), 261-266.

[21] Gong, Y.; Wang, T.; Zhang, M.; Hu, C. W. *Journal of molecular structure*. **2007**, *833*(13), 1-7.

[22] Sibille, R.; Mesbah, A.; Mazet, T.; Malaman, B.; Capelli, S.; François, M. *Journal of Solid State Chemistry.* **2012**, *186*, 134-141.

[23] Sibille, R.; Mazet, T.; Elkaïm, E.; Malaman, B.; Francois, M. *Inorganic Chemistry*. **2013**, *52*(2), 608-616.

[24] Mesbah, A.; Rabu, P.; Sibille, R.; Lebègue, S.; Mazet, T.; Malaman, B.; François, M. *Inorganic chemistry.* **2014**, *53*(2), 872-881.

[25] Sibille, R.; Mazet, T.; Diop, L. V.; François, M. Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials. **2021**, 77(5), 801-807.

[26] Rousse, G.; Radtke, G.; Klein, Y.; Ahouari, H. Dalton Transactions. 2016, 45(6), 2536-2548.

# Conclusion générale

Ce travail de thèse, fondamental et essentiellement exploratoire (chapitres 2 et 3), a permis d'enrichir la vaste famille de MOFs à sous-réseau inorganique de basse dimensionnalité mettant en jeu des éléments magnétiques 3d et/ou 4f. Ces deux chapitres s'appuient sur un important travail de synthèse et de caractérisations cristallochimiques, l'examen des propriétés magnétiques étant plus succinct. Le chapitre 4 s'est, quant à lui, limité à la détermination de la structure magnétique de  $Mn_3(OH)_2(C_6H_2O_4S)_2$  réalisée sur un échantillon plus propre que ceux des études précédentes car synthétisé dans des conditions améliorées. Ce travail de thèse a été mené en utilisant l'ensemble des techniques expérimentales décrites au chapitre 1, la diffraction des rayons X sur monocristal constituant toutefois l'outil privilégié.

Dans la suite de cette conclusion, nous récapitulons, chapitre par chapitre, les principaux résultats obtenus et évoquons quelques-unes des perspectives qui nous semblent découler de ce travail de thèse.

Alors que nous cherchions à synthétiser l'analogue au potassium du composé  $[NH_4]_2[Fe^{II}(C_2O_4)_2]\cdot H_2O$ , dont la structure cristalline semble propice à la frustration magnétique, nos essais de synthèses sans solvant nous ont permis de stabiliser un nouvel oxalate de fer(II) hydraté, à savoir K\_2Fe[(C\_2O\_4)\_2(H\_2O)\_2]·0.18H\_2O. Ce composé cristallise dans une structure orthorhombique où le sous-réseau inorganique, réparti sur deux sites cristallographiques non équivalents, présente un caractère bidimensionnel marqué. Ce composé reste paramagnétique jusqu'à (au moins) 2 K, le Fe<sup>2+</sup> étant dans l'état haut-spin avec un moment orbital éteint. L'absence d'ordre magnétique à longue distance résulte probablement du mode de coordination des cations par le ligand oxalate, peu propice à des interactions d'échanges fortes. Toutefois, il serait intéressant d'effectuer des mesures magnétiques à très basse températures (< 2 K) qui pourraient révéler des comportements magnétiques plus intéressants. Une autre perspective évidente consisterait à utiliser le même protocole de synthèse que celui qui nous a permis d'obtenir la nouvelle phase mais en employant le contre-cation NH<sub>4</sub>+ à la place de K<sup>+</sup>.

Le chapitre 3 concerne des MOFs à base d'éléments 4f. La structure électronique singulière de ces éléments, liée au caractère très localisé de la couche 4f partiellement remplie, leur confère des propriétés magnétiques et optiques particulières qui pourraient être exploitées

simultanément dans des applications. A nouveau, notre travail a concerné essentiellement la synthèse et la caractérisation de nouveaux matériaux. Nous avons d'abord exploré les possibilités offertes par l'association d'un ion 4f et du ligand téréphtalate (ou acide benzène-1,4-dicarboxylique) en utilisant le N-MéthylFormamide (NMF) comme solvant. Le NMF est encore peu utilisé pour la synthèse de composés de lanthanides. Nous avons ainsi pu stabiliser lanthanides neuf nouveaux hybrides de de formule générale Ln<sub>2</sub>(C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(NMF)<sub>4</sub>.xH<sub>2</sub>O.yNMF. En fonction de la nature (taille) de l'élément 4f et de la température de synthèse, ils adoptent trois structures cristallines différentes (monocliniques ou tricliniques). Cette évolution structurale s'accompagne d'une diminution de la coordination de l'ion 4f qui reflète la contraction lanthanoïdique. Dans deux des trois structures, étroitement apparentées, les ions 4f s'associent en dimères. Alors que dans la troisième, rencontrée seulement pour  $Er^{3+}$  quand T = 150 °C, les ions  $Er^{3+}$  s'organisent en chaines. Le niveau de pureté insuffisant de la plupart des échantillons polycristallins dont ont été extraits les monocristaux pour l'étude structurale, n'a pas permis une étude magnétique systématique. Seul le composé Pr-I a été étudié. Il reste lui aussi paramagnétique jusqu'à (au moins) 2 K avec un moment effectif proche de celui de l'ion libre. Nous avons également stabilisé quatre nouveaux composés 'mixtes' associant un élément 4f (Pr, Sm, Gd ou Dy) à un ion 3d (Mn) de formule générale LnMn<sub>3</sub>(1,4-bdc)<sub>4</sub>(form)<sub>2</sub>(NMF)<sub>2</sub>·Hma. Leur structure monoclinique est constituée de chaines inorganiques Ln-Mn3-Ln-Mn3. Les échantillons polycristallins, trop impurs, n'ont pas permis l'étude de leurs propriétés magnétiques. Les perspectives à court terme semblent évidentes : améliorer la pureté des échantillons pour étudier leurs propriétés magnétiques. A moyen terme, il serait intéressant, par exemple, de tester les composés au fer, d'adjoindre un second ligand comme la bipyridine ou encore d'utiliser les micro-ondes pour réduire le temps de synthèse.

L'étude par diffraction des neutrons menée au chapitre 4 sur  $Mn_3(OH)_2(C_6H_2O_4S)_2$  a été rendue possible grâce à la fabrication d'un échantillon de bonne pureté en quantités suffisantes. La meilleure qualité de l'échantillon par rapport à ceux des études précédentes s'explique par l'emploi de conditions anaérobies. Nous avons montré que  $Mn_3(OH)_2(C_6H_2O_4S)_2$  ( $T_N = 17,7$ K) adopte une structure antiferromagnétique commensurable caractérisée par le vecteur de propagation [0, ½, ½]. Elle est construite à partir de chaines ferromagnétiques de  $Mn^{2+}$ , avec les moments suivants l'axe des chaines, couplées antiferromagnétiquement. Par comparaison avec le téréphtalate  $Mn_2(OH)_2(C_8H_4O_4)$ , nous avons montré que les rubans à 3 chaines (Mn1-Mn2-Mn1) constituent des « briques » communes aux deux structures magnétiques.

Ce travail de thèse, qui a permis d'identifier une quinzaine de nouveaux MOFs magnétiques, illustre à nouveau la grande flexibilité chimique offerte par l'association des sousréseaux organiques et inorganiques. La richesse de cette vaste famille de matériaux et la possibilité d'y associer simultanément plusieurs propriétés physiques lui réservent, à n'en pas douter, un avenir prometteur.