

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
« HOUARI BOUMEDIENE »
FACULTÉ DE CHIMIE



THESE

Présentée pour l'obtention du grade de

DOCTEUR

Spécialité : CHIMIE ET PHYSIQUE DES MATÉRIAUX INORGANIQUES

Par :

Melle HAMCHAOUI Farida

Thème

**Nouveaux phosphites de métaux de transition : synthèse,
détermination structurale et caractérisations physico-chimiques**

Soutenue publiquement le 20 / 10 / 2013, devant le jury composé de :

M. H. KERDJOUJ,	Professeur à l'U.S.T.H.B	Président
Mme H. REBBAH,	Professeur à l'U.S.T.H.B	Directrice de thèse
M. S. YEFSAH,	Professeur à l'Université de Tizi-Ouzou	Examineur
M. A. BENGUEDDACH,	Professeur à l'Université d'Oran	Examineur
M. A. MOUSSER ,	Professeur à l'Université de Constantine	Examineur
M. D. MEZAOUI,	Professeur à l'U.S.T.H.B	Examineur
M. E. LE FUR,	Professeur à l' ENSCR, Université de Rennes1	Invité

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au laboratoire « Sciences des Matériaux » de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, sous la direction de Madame le Professeur H. Rebbah. Qu'elle trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire et m'avoir permis de mener ce travail à son terme.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur A. Rebbah, Professeur à l'USTHB, pour sa contribution dans ma formation et de l'intérêt qu'il a toujours porté à mon travail de recherche. Qu'il accepte le témoignage de ma respectueuse considération.

Je suis extrêmement sensible à l'honneur que me fait Monsieur H. Kerdjoudj, Professeur à l'USTHB, d'avoir accepté de présider le jury de ma thèse. Je lui exprime toute ma gratitude.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur S. Yefsah, Professeur à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, pour avoir accepté d'examiner ce travail de thèse.

Je tiens à témoigner ma profonde gratitude à Monsieur A. Bengueddach, Professeur à l'Université d'Oran pour avoir accepté de participer à mon jury de thèse.

Je tiens à remercier vivement Monsieur A. Mousser, Professeur à l'Université Mentouri de Constantine, pour m'avoir fait l'honneur de siéger à ce jury.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur D. Mézaoui, Professeur à l'USTHB, pour s'être intéressé à mon travail et d'avoir aimablement accepté d'examiner cette thèse.

Ce travail est aussi le produit d'une collaboration fructueuse avec l'équipe de recherche MICDR de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes.

Je tiens à remercier très chaleureusement Monsieur E. Le Fur, Professeur à l'ENSCR, pour l'intérêt qu'il a manifesté pour mon sujet de thèse, pour les conseils avisés qu'il m'a prodigués ainsi que pour les enrichissantes discussions scientifiques que nous avons eu. Je tiens également à le remercier d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde et sincère reconnaissance.

Je tiens à remercier tout particulièrement Mademoiselle V. Alonzo, Maître de conférences à l'ENSCR pour sa disponibilité, ses encouragements et l'aide qu'elle m'a apportée pour la réalisation de certaines caractérisations physico-chimiques.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur D. Venegas-Yazigi, Professeur à l'Université Santiago du Chili (USACH), pour sa contribution à l'étude des propriétés magnétiques de certains matériaux isolés.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur T. Roisnel du Centre de Diffractométrie (CDIFX de Rennes) pour son aide et sa disponibilité. Je tiens à marquer à son égard toute ma considération.

Mes remerciements s'adressent aussi à Madame I. Marlart (Technicienne à l'ENSCR). Qu'elle trouve ici l'expression de toute ma gratitude.

Un grand merci à tous ceux qui ont également contribué à l'avancement de ce travail : Monsieur T. Guizouarn (SQUID) et Monsieur F. Gouttefangeas (Centre de Microscopie à Balayage, CMEBA) de l'Université de Rennes 1.

À ma très chère collègue et amie Mademoiselle H. A. Maouel, j'adresse mes remerciements les plus chaleureux pour son soutien moral et son aide précieuse.

Pour la bonne humeur, la camaraderie et l'esprit d'équipe qu'ils ont créés au sein du laboratoire, je tiens à remercier tous les membres du laboratoire LSM, Monsieur D. Mézaoui, Monsieur A. Tahenni, Monsieur M. Kars, Madame S. Belkhiri, Madame R. Nedjar, Madame N. Chebahi, Mademoiselle N. Belmokhtar et Mademoiselle O. Ouagagui, en leur adressant l'expression de ma profonde et sincère amitié.

Mes remerciements s'étendent aussi à l'ensemble des chercheurs et des personnels de laboratoires que j'ai pu côtoyer au cours de la préparation de ma thèse.

À la mémoire de mon défunt Père

À ma Mère, que Dieu lui prête une longue vie

À mes sœurs Tounes, Nadia et Ghania

À mes frères Mohamed, Hassen, Omar, Hamou, Boualem et Mourad

À ma nièce Hassiba et à mon neveu Mehdi

Ainsi qu'à tous les autres membres de la Famille

«On fait la science avec des faits, comme on fait une maison avec des pierres :

mais une accumulation de faits n'est pas plus une science

qu'un tas de pierres n'est une maison»

Henri Poincaré

«Pour bâtir haut, il faut creuser profond»

Proverbe mongole

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
Références bibliographiques.	3
CHAPITRE I : Étude bibliographique	4
I. Environnement du phosphore et du métal de transition 3d.	5
I.1- Environnement du phosphore.	5
I.2- Environnement du vanadium.	6
I.3- Environnement du fer.	7
I.4- Environnement du manganèse.	7
II. Classification des phosphites de métaux de transition M (M=V, Fe, Mn).	8
II.1- Les phosphites à structure bidimensionnelle.	8
II.2- Les phosphites à structure tridimensionnelle.	10
III. Conclusion.	18
Références bibliographiques.	19
CHAPITRE II : Techniques expérimentales	21
I. Synthèse hydrothermale.	23
I.1- Définition.	23
I.2- Matériel et conditions de synthèse.	23
II. Analyses physico-chimiques.	25
II.1- Analyse radiocristallographique sur monocristal.	25
II.1.a- Enregistrement des données.	25
II.1.b- Principe et mesures.	26
II.1.c- Acquisition et traitement des données.	26
II.1.d- Résolution structurale.	27
II.1.e- Calcul de valence électrostatique.	28
II.2- Analyse radiocristallographique sur poudre.	30
II.3- Analyses thermiques.	30
II.3.a- Analyses thermogravimétriques.	31
II.3.b- Analyses calorimétriques différentielles à balayage.	31
II.4- Analyses par spectroscopie infrarouge.	32
II.5- Analyses semi-quantitative par EDX.	33
II.6- Analyses magnétiques.	34
II.6.a- Principe et mesures.	34
II.6.b- Traitement des données.	35
Références bibliographiques.	36

CHAPITRE III : Étude de composés $A^I[M^{III}(HPO_3)_2]$ apparentés à la yavapaiite avec $A=K, NH_4, Rb$ et $M=V, Fe$	37
I. Synthèses et analyse semi-quantitative.	38
II. Études structurales sur monocristaux	39
III. Description et relations structurales.	44
IV. Analyses par spectroscopie infrarouge.	62
V. Analyses thermiques.	64
VI. Études magnétiques.	73
Références bibliographiques.	78
CHAPITRE IV : Étude du composé lamellaire $K_2[Mn^{II}_3(HPO_3)_4]$	79
I. Synthèse et analyse semi-quantitative.	80
II. Étude structurale sur monocristal.	81
III. Description et relations structurales.	84
Références bibliographiques.	91
CONCLUSION	92
ANNEXE	94

Introduction

L'étude des composés à charpente mixte dont la structure est construite à partir de plusieurs sortes de polyèdres de coordination, constitue un vaste domaine de recherche où les phosphates de métaux de transition occupent une place importante.

Ces composés dans lesquels les éléments de transition peuvent adopter des valences mixtes ou inusuelles ont fait l'objet de plusieurs études. L'intérêt suscité par cette classe de matériaux s'explique par la possibilité d'avoir des ions métalliques à différents degrés d'oxydation et également par une grande variété des polyèdres de coordination dans les charpentes. Les travaux menés sur ce thème ont conduit à de nombreuses familles présentant une originalité structurale intéressante [1-5]. En raison de cette richesse structurale, les propriétés qui sont associées à cette classe de matériaux sont très variées et conduisent à diverses applications: catalyse acido-basique, catalyse rédox, magnétisme, électronique, échange ionique, optique non linéaire, ...

Le remplacement du groupement phosphate tétraédrique, PO_4^{3-} , par le groupement phosphite, HPO_3^{2-} , dans les phosphates des métaux de transition a attiré une attention particulière depuis la synthèse en 1995 par Zubieta *et al.* du premier phosphite de vanadium en présence du cation piperazinium comme agent structurant [6].

Dans HPO_3^{2-} , le phosphore reste à un bas degré d'oxydation, +3, et le groupement présente une géométrie pseudo-tétraédrique. La présence de l'hydrogène dans ce groupement réduit son degré de connectivité et ouvre une gamme de possibilités pour obtenir de nouvelles espèces structurales. Ainsi, au cours de ces dernières années, le groupement HPO_3^{2-} s'est révélé un groupement de substitution prometteur du groupement phosphate. Les résultats de composés phosphites isolés avec des métaux tels que le vanadium, le fer, le cobalt, le manganèse et notamment le zinc en attestent pleinement [7,8]. Le thème des phosphites des métaux de transition reste cependant très peu exploré par comparaison à celui des phosphates des métaux de transition.

Il nous a donc semblé intéressant d'entreprendre l'exploration de nouveaux phosphites de métaux de transition dans le système A-M-P-O-H.

En ce qui concerne l'élément A, nous avons choisi le potassium, l'ammonium et le rubidium, des ions monovalents dont la taille est comprise entre celle des petits alcalins et celle des molécules organiques.

En ce qui concerne l'élément M, nous avons choisi le vanadium, le manganèse et le fer. Ces métaux de transition peuvent présenter différents degrés d'oxydation et adopter divers polyèdres de coordination ; ce qui peut conduire à une grande diversité structurale.

Les investigations menées dans le système A-M-P-O-H ont été effectuées en utilisant la synthèse par voie hydrothermale à basse température. L'objectif étant d'isoler de nouveaux phosphites et si possible de nouvelles structures.

Ce mémoire comporte quatre chapitres.

Le premier chapitre est consacré essentiellement à un rappel bibliographique des phosphites de vanadium, de fer et de manganèse.

Dans le deuxième chapitre, nous exposons les techniques expérimentales utilisées et qui ont permis d'aboutir aux résultats transcrits dans ce manuscrit.

Les résultats de notre étude sont présentés dans les chapitres suivants. Ainsi, le chapitre III porte sur l'élaboration, la caractérisation, l'analyse thermique et l'étude des propriétés magnétiques de six nouvelles phases isotypes, de type structural apparenté à celui de la yavapaiite. Le chapitre IV quant à lui est consacré à la synthèse et à l'étude cristallographique d'un nouveau phosphite lamellaire.

L'ensemble de ces travaux de thèse a été réalisé au laboratoire Sciences des Matériaux (Faculté de Chimie-USTHB) et au laboratoire Matériaux Inorganiques Chimie Douce et Réactivité de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes.

Références bibliographiques

- [1] A. K. Cheetham, G. Férey, T. Loiseau, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1999, 38, 3268.
- [2] B. Raveau, M. M. Borel, A. Leclaire, A. Grandin, *Int. Modern Physics B*, 1993, 7, 4109.
- [3] G. Costentin, A. Leclaire, M. M. Borel, A. Grandin, B. Raveau, *Rev. Inorg. Chem.*, 1991, 13, 77.
- [4] S. Boudin, A. Guesdon, A. Leclaire, M. -M. Borel, *Int. J. Inorg. Mater.*, 2000, 2, 561.
- [5] R. Murugavel, A. Choudhury, M. G. Walawalkar, R. Pothiraja, C. N. R. Rao, *Chem. Rev.* 2008, 108, 3549.
- [6] G. Bonavia, J. DeBord, R. C. Haushalter, D. Rose, J. Zubieta, *Chem. Mater.*, 1995, 7, 1995.
- [7] T. Rojo, J. L. Mesa, J. Lago, B. Bazan, J. L. Pizarro, M. I. Arriortua, *J. Mater. Chem.*, 2009, 19, 3793.
- [8] S. Natarajan, S. Mandal, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, 47, 4798.

Chapitre I: Étude bibliographique

Les phosphates de métaux de transition constituent une classe importante de matériaux dont les nombreuses familles présentent une grande originalité structurale. Les propriétés physiques de ces matériaux sont évidemment étroitement liées à leurs structures. Les composés de type NASICON par exemple [1], dont les charpentes comportent des tunnels pouvant accueillir des cations de petite taille, ont des propriétés de conduction ionique ; les bronzes phosphates de tungstène [2], dans lesquels on trouve des files d'octaèdres WO_6 , sont quant à eux de bons conducteurs électroniques. Certains phosphates de molybdène et de vanadium sont utilisés comme catalyseurs d'oxydo-réduction [3].

Les premières tentatives de remplacement du groupement phosphate PO_4^{3-} par le groupement phosphite HPO_3^{2-} remontent à la fin des années 80 [4]. Et c'est la synthèse, en 1995, par Zubieta *et al.* du premier phosphite de vanadium à charpente ouverte [5] qui a suscité un intérêt croissant des chercheurs pour les phosphites de métaux de transition.

Au cours de ces dernières années, la famille des composés phosphites s'est rapidement agrandie et de nombreux phosphites de vanadium, de fer, de manganèse, de cobalt et notamment de zinc ont été isolés et caractérisés.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes principalement intéressés aux phosphites de V, de Fe et de Mn.

I. Environnement du phosphore et du métal de transition 3d

I.1- Environnement du phosphore

Dans les composés phosphates, le phosphore au degré d'oxydation +5 se localise dans un environnement tétraédrique (Fig. I-1-a) et la distance moyenne P-O dans les groupements PO_4^{3-} est de l'ordre de 1.54 Å.

Dans les composés phosphites, le phosphore est à un bas degré d'oxydation, +3, et la présence de l'hydrogène dans le groupement HPO_3^{2-} (Fig. I-1-b) réduit le degré de connectivité de ce groupement par comparaison au groupement phosphate et devrait favoriser la formation de phases de basse dimensionnalité. Dans les groupements phosphites, les distances moyennes P-O et P-H sont respectivement de l'ordre de 1.50 Å et 1.30 Å. Ce groupe peut être considéré comme étant le membre le plus simple dans la famille des phosphonates RPO_3^{2-} , avec $\text{R} = \text{H}, -\text{CH}_3, \dots$

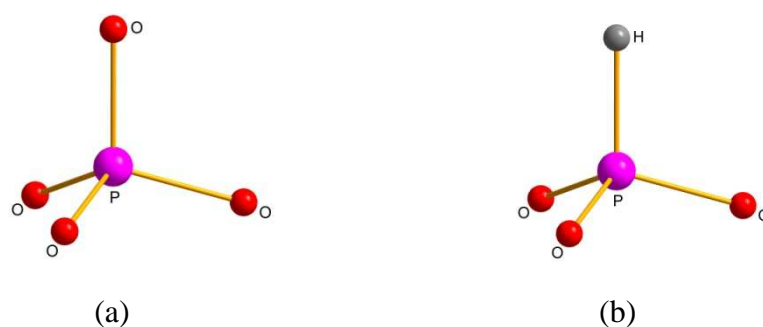


Figure I-1 : Polyèdres de coordination du phosphore dans (a) PO_4^{3-} et (b) HPO_3^{2-}

Au cours des investigations menées pour la recherche de nouvelles phases phosphites, nous avons utilisé l'acide phosphoreux H_3PO_3 comme source de phosphore. Au préalable, nous avons procédé au dosage d'une solution de H_3PO_3 (1 M) avec une solution de soude NaOH (1 M) afin de nous rendre compte de l'acidité de ce composé. La courbe de neutralisation obtenue (Fig. I-2) montre clairement deux sauts de pH, ce qui nous amène à conclure que l'hydrogène lié à l'atome de phosphore n'est pas ionisable.

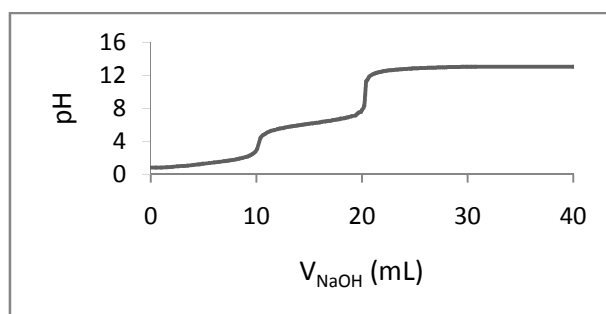
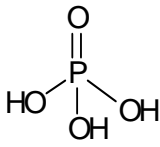
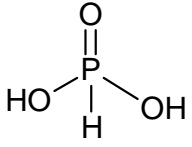


Figure I-2 : Courbe de neutralisation de H_3PO_3 (1 M) par NaOH (1 M)

Par comparaison à l'acide phosphorique H_3PO_4 , l'acide phosphoreux ne possède donc que deux hydrogènes acides et comme le montre le tableau I-1, les premières acidités de ces composés sont pratiquement équivalentes et les deuxièmes sont relativement proches l'une de l'autre.

Tableau I-1 : pKa des couples acido-basiques des composés H_3PO_4 et H_3PO_3

Acide	Formule semi-développée	pKa
H_3PO_4		pKa ($\text{H}_3\text{PO}_4 / \text{H}_2\text{PO}_4^-$) = 2.12
		pKa ($\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$) = 7.21
		pKa ($\text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}$) = 12.67
H_3PO_3		pKa ($\text{H}_3\text{PO}_3 / \text{H}_2\text{PO}_3^-$) = 2.00
		pKa ($\text{H}_2\text{PO}_3^- / \text{HPO}_3^{2-}$) = 6.70

I.2- Environnement du vanadium

Dans les composés oxydes, le vanadium présente des environnements différents et ce en fonction de son degré d'oxydation (Fig. I-3) [6]. Au degré d'oxydation +3, le vanadium adopte un environnement octaédrique régulier VO_6 . Au degré d'oxydation +4, le vanadium peut être localisé dans un environnement octaédrique déformé VO_6 , dans une pyramide à base carrée VO_5 ou moins couramment dans une bipyramide à base triangulaire VO_5 . Au degré d'oxydation +5, le vanadium peut être situé dans un environnement octaédrique déformé VO_6 , dans une pyramide à base carrée VO_5 ou dans un tétraèdre VO_4 . Des cas de phases phosphates et phosphites où le vanadium présente une valence mixte sont signalés dans la littérature.

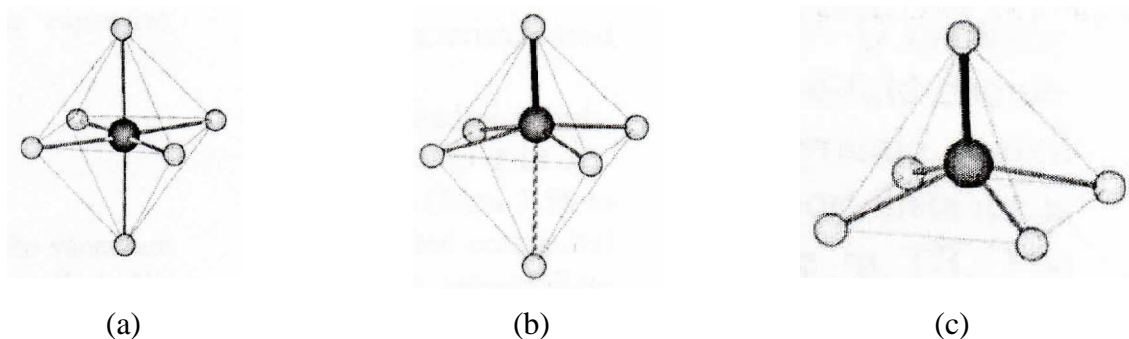


Figure I-3 : Principaux polyèdres de coordination du vanadium

(a) Octaèdre régulier (b) Octaèdre déformé (c) Pyramide à base carrée

Dans les deux derniers cas, la liaison $\text{V}=\text{O}$ est matérialisée par un trait épais

L'environnement toujours observé pour l'ion V^{3+} est l'environnement octaédrique régulier alors que pour les ions V^{4+} et V^{5+} , l'environnement le plus fréquent est l'octaèdre déformé. La liaison courte $V=O$ résultant de cette distorsion est appelée liaison vanadyle.

I.3- Environnement du fer

Dans les composés oxydes, le fer se présente à l'un de ses deux degrés d'oxydation +2 ou +3 et quelquefois il y a coexistence des deux comme dans certains composés phosphates et phosphites. Le fer peut adopter différentes géométries : octaédrique, pyramidale à base carrée, bipyramidale trigonale et tétraédrique (Fig. I-4). Il est à noter que l'environnement tétraédrique est très rarement observé pour l'ion Fe^{2+} dans les composés phosphates et phosphites.

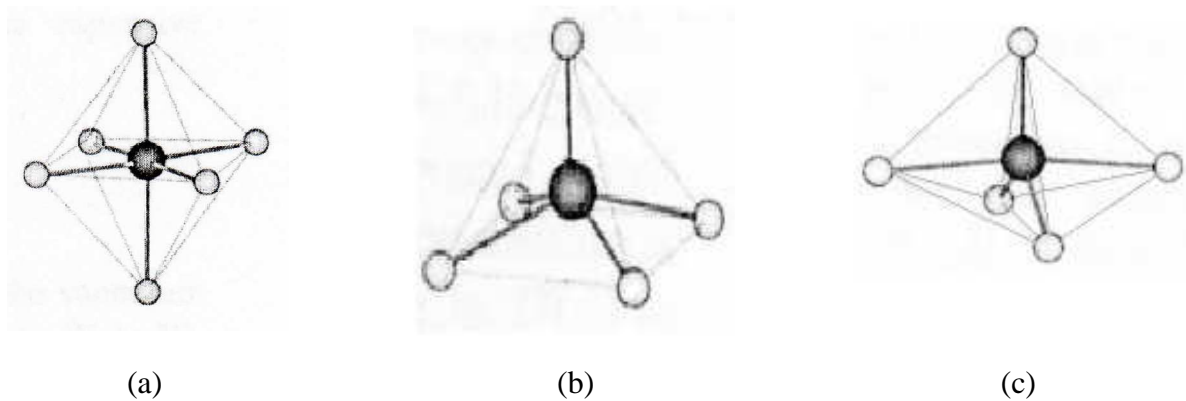


Figure I-4 : Représentation des principaux polyèdres de coordination du fer
(a) Octaèdre (b) Pyramide à base carrée (c) Bipyramide trigonale

I.4- Environnement du manganèse

Le manganèse est connu pour exhiber différents degrés d'oxydation, allant de +2 à +7. Dans les composés phosphates, relevés dans la littérature, ce métal adopte un environnement bipyramidal trigonal, octaédrique ou tétraédrique. Concernant les phosphites de manganèse isolés à ce jour, l'ion Mn se présente au degré d'oxydation +2 et adopte un environnement octaédrique.

II. Classification des phosphites de métaux de transition M (M=V, Fe, Mn)

L'obtention par Zubieta *et al.* du premier phosphite de vanadium à charpente ouverte avec présence du cation piperazinium comme agent structurant a suscité un engouement certain des chercheurs pour le remplacement du groupement phosphate traditionnel par le groupement phosphite.

Dans ce domaine, de gros efforts ont été déployés notamment par les équipes de Feng en Chine, Harrison dans le Royaume Uni, Rojo en Espagne et Mandal en Inde. Il en a résulté de nombreux composés et une diversité structurale intéressante ; des structures uni, bi, et tridimensionnelles ont ainsi été isolées et caractérisées.

Les phosphites de métaux de transition à structure 1D, relevés dans la littérature, sont des phosphites de cobalt. Les phosphites de vanadium, de fer et de manganèse présentent quant à eux des structures 2D ou 3D.

II.1- Les phosphites à structure bidimensionnelle

Historiquement, $[\text{HN-Me}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{Me})\text{H}][(\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_4)(\text{OH})_2(\text{HPO}_3)_4]$ [5], isolé et caractérisé en 1995, peut être considéré comme le premier phosphite à charpente ouverte de structure bidimensionnelle. Sa charpente, formée à partir de pyramides à base carrée de V(IV) et de groupements HPO_3^{2-} , est constituée de couches anioniques V-O-P entre lesquelles se logent les contre-cations organiques (Fig. I-5). Dans ces couches, l'association des polyèdres VO_5 et HPO_3 , par mise en commun de sommets, entraîne la formation d'anneaux délimités par huit, cinq, quatre et trois polyèdres ce qui génère une topologie complexe (Fig. I-6).

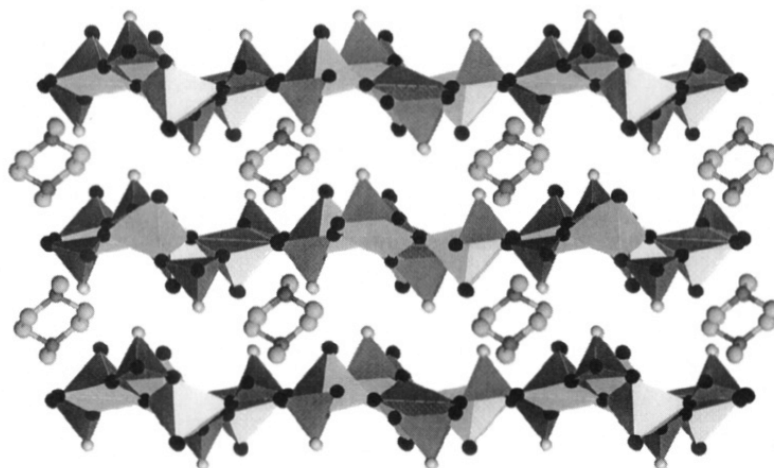


Figure I-5 : Projection selon c de la structure du phosphite $[\text{HN-Me}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{Me})\text{H}][(\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_4)(\text{OH})_2(\text{HPO}_3)_4]$

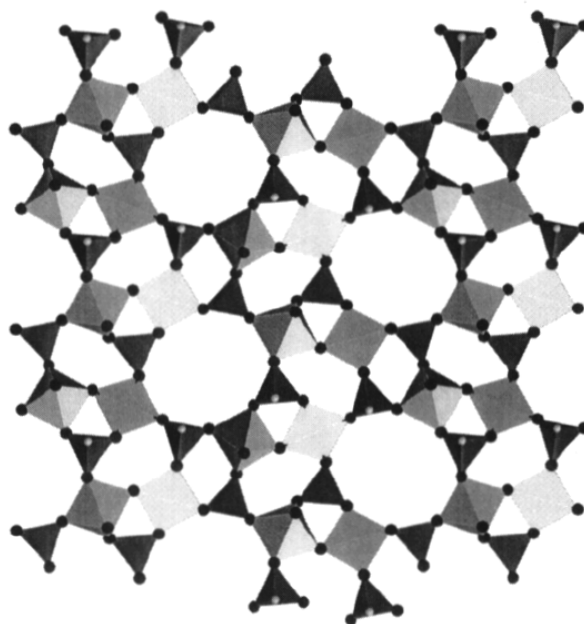


Figure I-6 : Représentation d'une couche anionique V-O-P de la structure du phosphite
 $[\text{HN-Me}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{Me})\text{H}][(\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_4)(\text{OH})_2(\text{HPO}_3)_4]$

La caractéristique remarquable de cette structure est la formation d'unités binucléaires de vanadium, par partage de sommets *via* un groupement OH pontant, conduisant ainsi directement à des liaisons V-O(H)-V rarement observées dans les phosphites à charpente ouverte.

$[\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_4)_3\text{N}][(\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_2)(\text{HPO}_3)_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [7] et $(\text{C}_6\text{N}_2\text{H}_{16})[\text{V}^{\text{III}}(\text{OH})_2(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_2(\text{HPO}_3)_4] \cdot \text{H}_3\text{O}$ [8] constituent deux autres phosphites de vanadium à structure 2D. La structure du premier consiste en des couches phosphite vanadium, construites à partir de chaînes infinies 1D $[(\text{VO})(\text{H}_2\text{O})(\text{HPO}_3)_2]^{2-}$ reliées entre elles par les fragments binucléaires $[\text{VO}(\text{OH})]_2$. Ces chaînes sont formées par la mise en commun de sommets d'octaèdres $\text{VO}_5(\text{OH}_2)$ et de groupements HPO_3^{2-} réunis ensemble *via* des liaisons V-O-P. Les couches formées dans ce phosphite sont fortement ondulées contrairement aux mêmes couches relevées dans d'autres phosphates ou phosphites de vanadium.

Les couches du deuxième phosphite peuvent également être décrites comme formées à partir de chaînes reliées par des fragments $\text{V}(\text{OH})_2$. Dans ce cas, les chaînes sont constituées par un partage de sommets de pyramides à base carrée $\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_5$ et de groupements HPO_3^{2-} . Dans le cas des deux vanadophosphites décrits, les molécules d'amine et d'eau se positionnent dans l'espace interlamellaire où elles contractent des liaisons hydrogène avec des atomes de la charpente.

Deux autres phosphites isotypes lamellaires de formule générale $(C_2H_{10}N_2)[M_3(HPO_3)_4]$ ($M=Mn$ [9], Fe [10]) sont relevés dans la littérature. Dans ces structures de symétrie triclinique, l'association des polyèdres de coordination, MO_6 et HPO_3 , conduit à une charpente en feuillets formée par des couches $[M_3(HPO_3)_4]$ entre lesquelles se localisent les cations éthylènediammonium. Cette même charpente anionique est également présente dans les composés isotypes de formule générale $(C_nH_{2n+6}N_2)[Mn_3(HPO_3)_4]$ ($n=3-8$) [11] mais la symétrie triclinique n'est plus observée, laissant place à une symétrie monoclinique.

II.2- Les phosphites à structure tridimensionnelle

Parmi les phosphites de vanadium à structure 3D relevés dans la littérature, le phosphite $(C_2N_2H_{10})[(VO)_3(H_2O)(HPO_3)_4].H_2O$ [12] présente un intérêt particulier car il représente un nouveau type structural. En effet, sa charpente inorganique est construite à partir d'un nouveau type d'unité structurale secondaire (secondary building unit –SBU-). Il s'agit d'unités heptamériques formées à partir de trois octaèdres VO_6 , linéairement connectés, et de quatre pseudo-tétraèdres HPO_3 , partageant leurs sommets avec des groupements VO_6 (Fig. I-7). Ces unités se lient entre elles par mise en commun d'atomes d'oxygène. Cette association génère des tunnels dans lesquels se logent les molécules d'eau et les cations éthylènediammonium. Une unité heptamérique, assez similaire à celle observée ici, a par la suite été relevée dans un hydrogénophosphate de césium $Cs_2[(VO)_3(HPO_4)_4(H_2O)].H_2O$ [13].

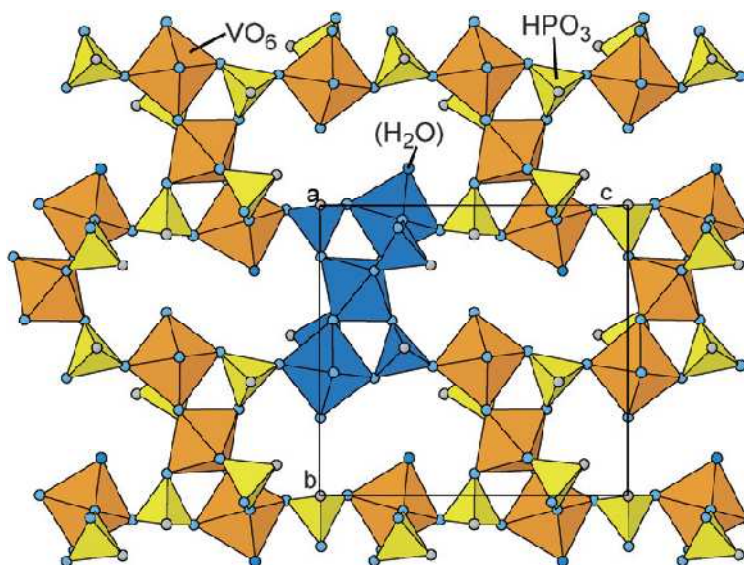


Figure I-7 : Représentation polyédrique de la structure de $(C_2N_2H_{10})[(VO)_3(H_2O)(HPO_3)_4].H_2O$ selon a.

Dans le cas du phosphite $(\text{CN}_3\text{H}_6)_2[(\text{VO})_3(\text{H}_2\text{O})_3(\text{HPO}_3)_4]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [14], la structure est constituée à partir de l'assemblage alterné d'octaèdres déformés $\text{VO}_5(\text{OH}_2)$ et de pseudo-tétraèdres HPO_3 se partageant les sommets. La caractéristique remarquable de ce phosphite est l'effet templating (templating effect) apparent, joué par les molécules d'eau situées en dehors de la charpente dans des tunnels, formés le long de l'axe b, et délimitant des fenêtres à douze côtés. Ces tunnels sont perpendiculaires au principal tunnel du système qui accueille les cations guanidinium.

$(\text{C}_5\text{N}_2\text{H}_{14})[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})]_3(\text{HPO}_3)_4\cdot \text{H}_2\text{O}$ [15] constitue un nouvel exemple de phosphite de vanadyle. Sa structure construite à partir du partage de sommets d'octaèdres $\text{VO}_5(\text{OH}_2)$ et de pseudo-tétraèdres HPO_3 peut être décrite comme un empilement de couches bidimensionnelles reliées par des doubles chaînes formées de polyèdres $\text{VO}_5(\text{OH}_2)$ et HPO_3 . Les contre-cations se logent dans des tunnels délimitant des fenêtres à 14 polyèdres (Fig. I-8).

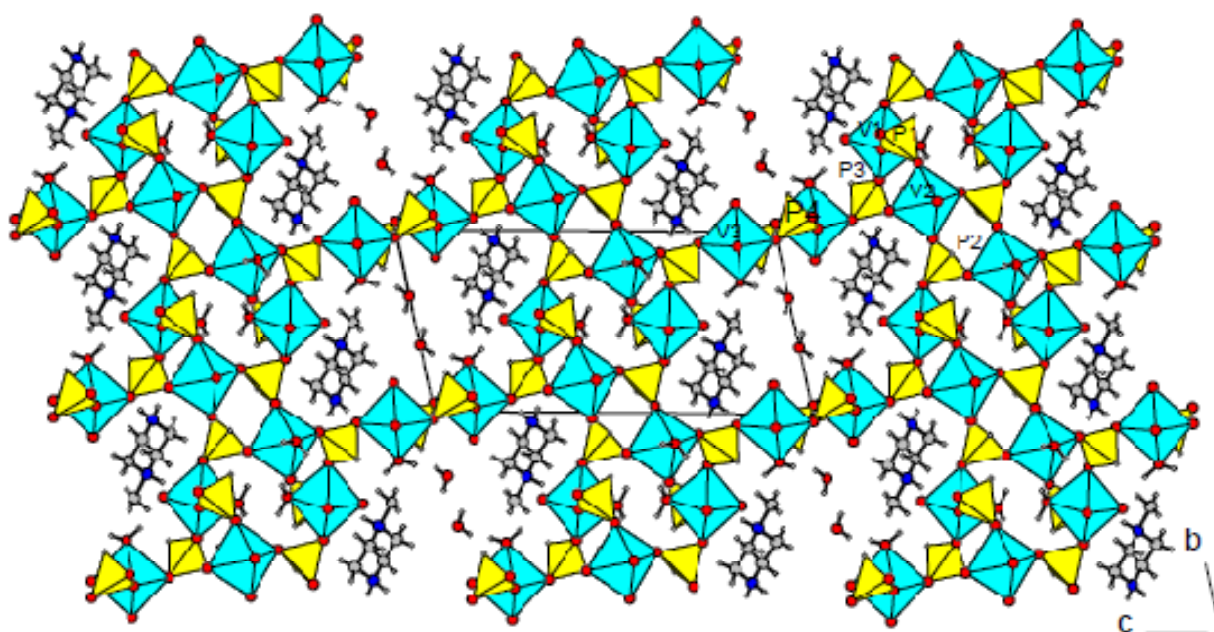


Figure I-8 : Représentation polyédrique de la structure de $(\text{C}_5\text{N}_2\text{H}_{14})[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})]_3(\text{HPO}_3)_4\cdot \text{H}_2\text{O}$ selon la direction [100].

Cette dernière structure est similaire à celles des phosphites $(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{12})_{0.5}(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{11})[\text{V}_4^{\text{III}}(\text{HPO}_3)_7(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ [16] et $(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{12})[(\text{VO})_3(\text{HPO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ [5]. En effet, leurs structures sont construites à partir de polyèdres de vanadium – octaèdres pour le premier phosphite et une combinaison d'octaèdres et de pyramides à base carrée pour le second – et de pseudo-tétraèdres HPO_3 conduisant à la formation de couches infinies 2D.

La tridimensionnalité de la charpente est alors assurée par la jonction de ces couches par l'intermédiaire d'octaèdres VO_6 et ce par mise en commun de sommets avec des groupements phosphites.

Dans le cas des phosphites de formulation $(C_2N_2H_{10})_{0.5}[M^{III}(HPO_3)_2]$ ($M=V, Fe$) [17], la structure consiste en une charpente complexe $[M(HPO_3)_2]^-$ formée par alternance d'octaèdres VO_6 et de groupements HPO_3^{2-} . Les cations éthylènediammonium se localisent dans les tunnels présents dans la structure (Fig. I-9).

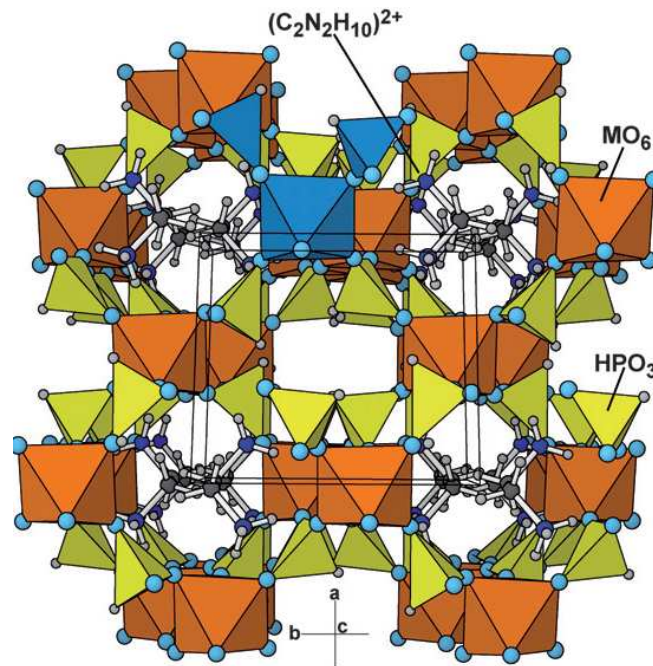
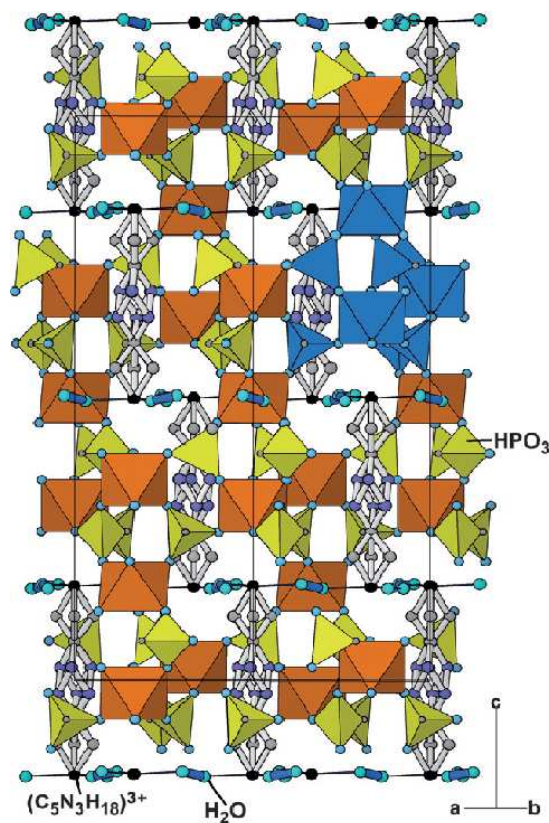


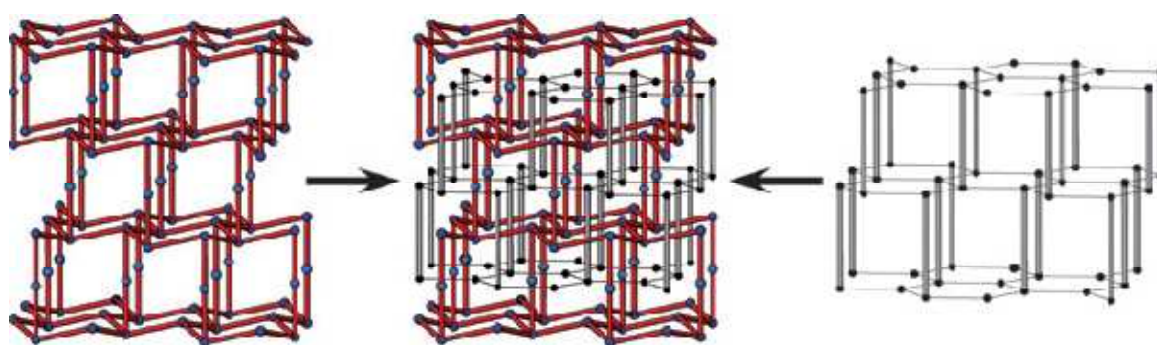
Figure I-9: Projection de la structure de $(C_2N_2H_{10})_{0.5}[M^{III}(HPO_3)_2]$ selon la direction [001].

La structure du phosphite de fer(III) $(C_5N_3H_{18})[Fe_3(HPO_3)_6] \cdot 3H_2O$ [18] peut être décrite comme l'interpénétration de deux sous-réseaux, un sous-réseau organique et un autre inorganique. Le sous-réseau inorganique, $[Fe_3(HPO_3)_6]^{3-}$, est composé d'octaèdres FeO_6 liés par des groupements phosphites conduisant à la formation d'unités trimériques. Cette organisation présente une nette ressemblance avec la structure phosphate de type NASICON [19]. Chaque unité trimérique, pouvant être considérée comme une colonne, est alors liée à six autres colonnes par l'intermédiaire des groupements HPO_3^{2-} conduisant ainsi à la formation d'un réseau ouvert (Fig. I-10-a). Les molécules organiques de la structure peuvent être également considérées comme des colonnes, chacune d'entre elles est liée à six autres *via*

les molécules d'eau formant ainsi le sous-réseau $[(C_5N_3H_{18}).3H_2O]^{3+}$, qui est structuralement équivalent au sous-réseau inorganique. La structure du phosphite résulte alors de l'interpénétration de ces deux sous-réseaux (Fig. I-10-b).



(a)



(b)

Figure I-10 : Phosphite $(C_5N_3H_{18})[Fe_3(HPO_3)_6].3H_2O$

(a) Représentation polyédrique de la structure.

(b) Représentation schématique de l'interpénétration des deux sous-réseaux dans la structure.

Le composé $(C_4N_2H_{12})[Fe_4(H_2O)_3(HPO_3)_7] \cdot (H_2O)_{0.6}$ [20] est un autre exemple de phosphite de fer(III) à structure tridimensionnelle. Sa structure résulte de la connexion perpendiculaire de couches $[Fe_3(H_2O)_3(HPO_3)_4]^+$ (Fig. I-11-a), construites à partir du partage de sommets d'octaèdres $FeO_5(OH_2)$ et de groupements HPO_3^{2-} , et de chaînes 1D (Fig. I-11-b), formées à partir d'octaèdres FeO_6 et d'unités HPO_3 . Les chaînes pénètrent dans les couches à travers les anneaux délimités par douze polyèdres. Le type de couches observé ici a déjà été relevé dans de nombreux phosphates d'aluminium [21].

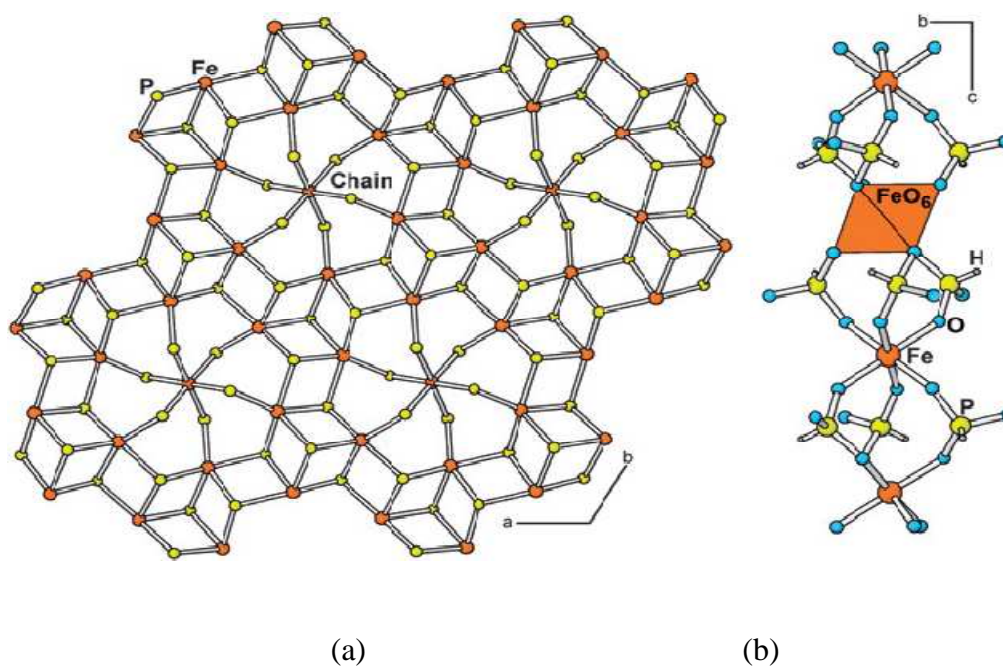


Figure I-11 : Structure du phosphite $(C_4N_2H_{12})[Fe_4(H_2O)_3(HPO_3)_7] \cdot (H_2O)_{0.6}$
 (a) Représentation de la couche phosphite fer . (b) Représentation de la chaîne 1D.

À ce jour, peu de phosphites purement inorganiques à structure 3D sont relevés dans la littérature.

Dans les structures des composés $M_2(HPO_3)_3$ ($M=Fe$ [22], V [23]), les octaèdres MO_6 sont liés par paires et ce par mise en commun d'une face triangulaire perpendiculaire à l'axe c . Les groupements HPO_3^{2-} , isolés les uns des autres, partagent leurs trois sommets d'oxygène avec trois octaèdres différents. Il se développe ainsi des chaînes parallèles à l'axe c où alternent des unités formées d'une paire d'octaèdres et de trois pseudo tétraèdres HPO_3 (Fig. I-12-a). Ces unités se lient ensuite entre elles, par partage des atomes d'oxygène, pour constituer un réseau tridimensionnel dans lequel se délimitent des tunnels vers lesquels sont dirigés les hydrogènes des groupements phosphites (Fig. I-12-b).

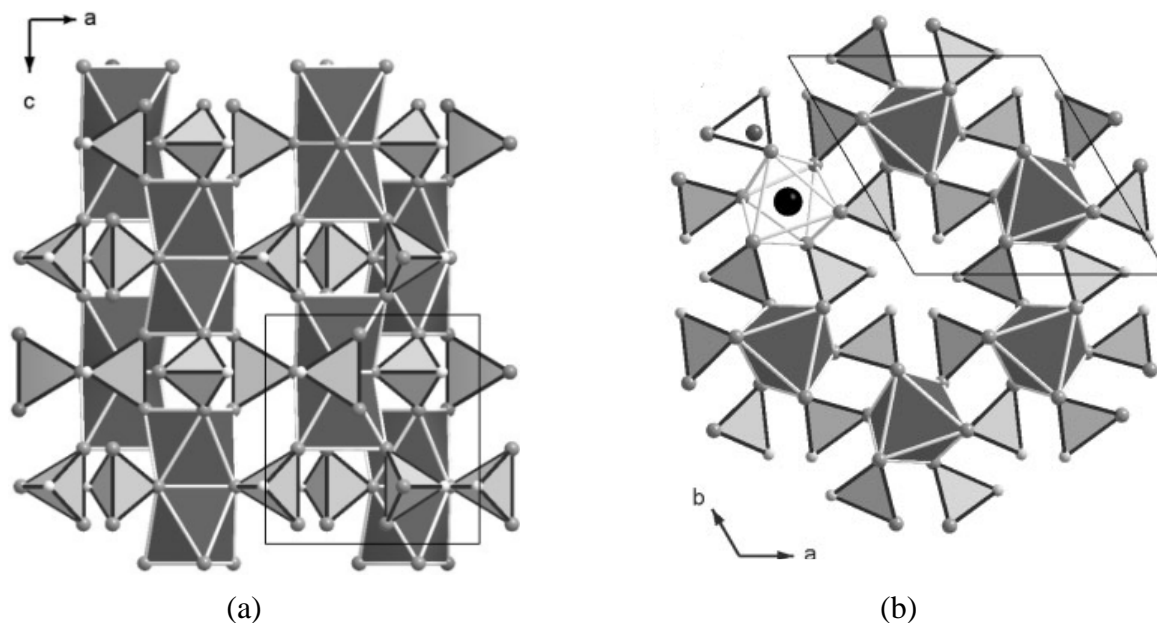


Figure I-12 : Structure des composés $M_2(HPO_3)_3$
 (a) Projection selon b. (b) Projection selon c.

Une similitude structurale peut être relevée entre ces deux derniers phosphites et le composé $Fe_2(HPO_3)_3 \cdot 4H_2O$ [24]. En effet, le même type d'agencement « MO_6 -phosphite- MO_6 » est observé dans les trois structures ; la différence réside dans l'absence d'unités dimériques M_2O_9 dans le phosphite de fer hydraté due à la présence de molécules d'eau dans la structure. Dans cette dernière, l'environnement octaédrique des atomes de fer est constitué par des atomes d'oxygène de groupements phosphites et de molécules d'eau. La molécule d'eau restante est maintenue, par liaisons hydrogène, dans une petite cavité délimitée par l'arrangement tridimensionnel de la structure.

Dans le cas du phosphite $NH_4[Fe^{II}Fe^{III}(HPO_3)_4]$ [25], il est intéressant de noter que la formation des cristaux de cette phase nécessite la présence d'une amine bien que celle-ci ne rentre pas dans la composition du phosphite obtenu. Une autre particularité de ce composé est la présence de chaînes 1D en zigzag, Fe-O-Fe, très rarement observées dans les phosphites. Ces chaînes, composées d'octaèdres FeO_6 partageant leurs arêtes, sont liées entre elles par des groupements HPO_3^{2-} et ce par mise en commun de sommets donnant lieu à la formation de couches 2D. Les couches successives sont ensuite connectées entre elles par l'intermédiaire de groupements phosphites. Les ions ammonium se logent alors dans les tunnels formés et contractent des liaisons hydrogène avec des atomes de la charpente.

La charpente du phosphite $\text{Na}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HPO}_3)_2]$ [26] est quant à elle construite à partir d'octaèdres FeO_6 et de groupements HPO_3^{2-} partageant leurs sommets. Cette association génère des couches comportant des anneaux à six polyèdres ; la tridimensionnalité de la structure est alors assurée par la présence de paires de groupements phosphites réparties entre ces couches. Les contre-cations Na^+ occupent les centres des tunnels délimités par six et douze polyèdres.

Récemment, un nouveau phosphite de fer à valence mixte $\text{Li}_{1.43}[\text{Fe}_{4.43}^{\text{II}}\text{Fe}_{0.57}^{\text{III}}(\text{HPO}_3)_6].1.5 \text{H}_2\text{O}$ [27] a été isolé et caractérisé. Sa charpente anionique est constituée de couches, d'octaèdres FeO_6 , qui s'empilent le long de l'axe c . Elles sont connectées entre elles par des groupements phosphites pour aboutir à un réseau tridimensionnel (Fig. I-13). Chaque couche est formée par des anneaux qui se répètent dans le plan ab et qui sont constitués de douze octaèdres FeO_6 (Fig. I-14). Ces anneaux engendrent, selon l'axe c , des tunnels où se localisent les molécules d'eau et les ions lithium de la structure.

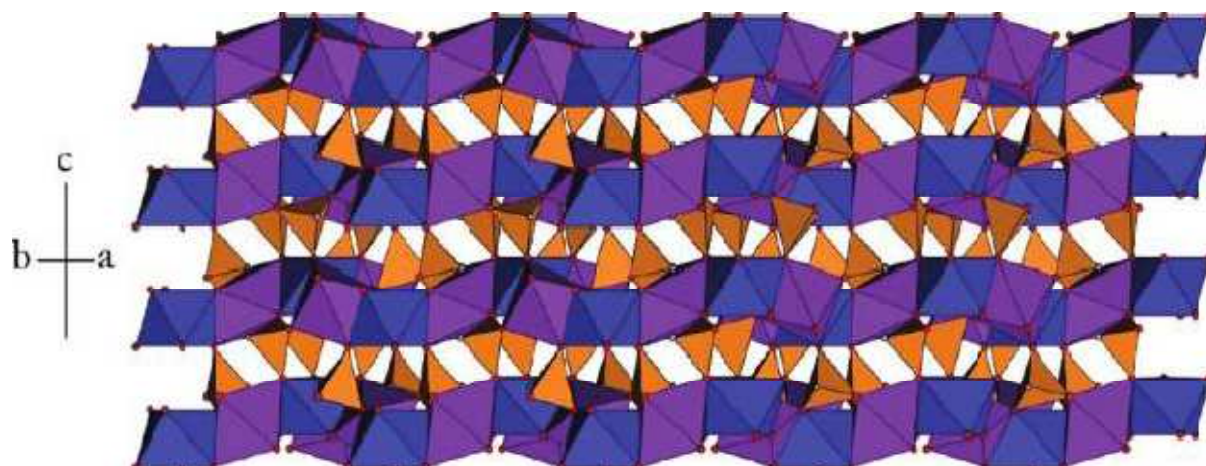


Figure I-13 : Représentation des couches octaédriques de la structure de $\text{Li}_{1.43}[\text{Fe}_{4.43}^{\text{II}}\text{Fe}_{0.57}^{\text{III}}(\text{HPO}_3)_6].1.5 \text{H}_2\text{O}$

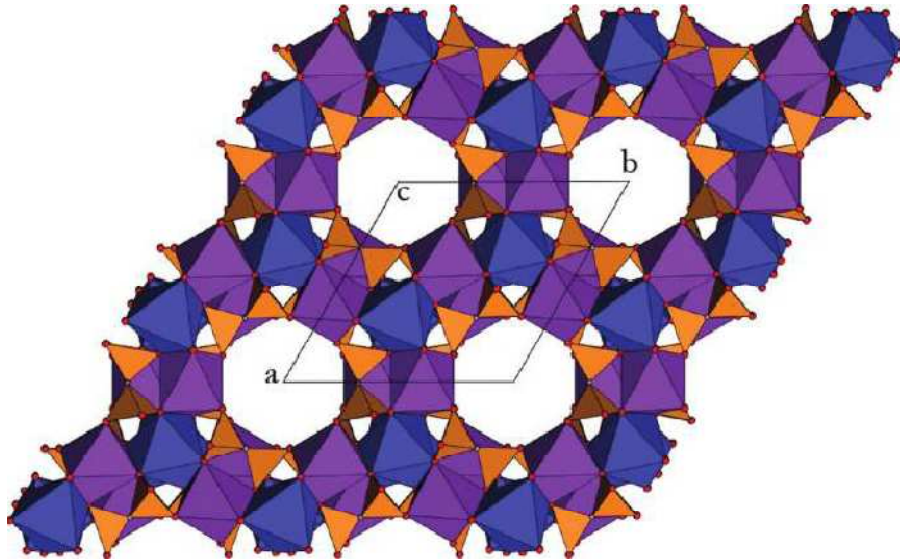
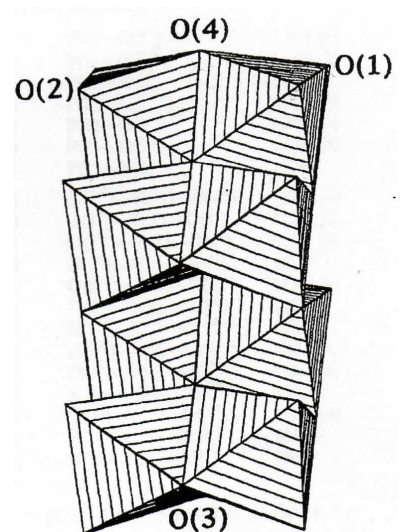


Figure I-14 : Projection de la structure de $\text{Li}_{1.43}[\text{Fe}_{4.43}^{\text{II}}\text{Fe}_{0.57}^{\text{III}}(\text{HPO}_3)_6] \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$ selon l'axe c.

Deux autres phosphites isotypes de formulation $\text{M}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Mn}$) [28] et présentant une structure tridimensionnelles sont également relevés dans la littérature. Dans cette structure, chaque octaèdre $\text{MO}_4(\text{OH})_2$ partage une face commune avec un autre octaèdre pour constituer un dimère M_2O_9 . Ces dimères se lient ensuite entre eux par mise en commun de deux arêtes pour former des chaînes d'unités dimériques (Fig. I-15). Chaque chaîne est alors connectée à quatre autres par partage de sommets aboutissant ainsi à une structure ouverte comportant deux types de tunnels, triangulaires et hexagonaux, occupés par les groupements phosphites HPO_3 .

Figure I-15 : Représentation de la chaîne d'unités dimériques dans la structure des phosphites $\text{M}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$



La littérature fait état d'un second phosphite de manganèse à structure 3D. Il s'agit du composé $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HPO}_3)$ [29] qui se caractérise par une charpente compacte. En effet, dans la structure de ce solide, chaque octaèdre MnO_6 partage trois de ses arêtes avec trois autres octaèdres et se connecte aux groupements phosphites HPO_3 par la mise en commun de sommets ou d'arêtes conduisant ainsi à la formation d'une structure condensée.

III. Conclusion

À travers le nombre de structures phosphites déjà publié, le groupement HPO_3^{2-} se révèle comme un groupement de substitution prometteur du groupement PO_4^{3-} qui est historiquement l'un des oxoanions les plus productifs pour l'obtention de nouvelles structures. En effet, au cours de ces dernières années, de nombreux composés phosphites avec une diversité structurale intéressante ont été synthétisés et caractérisés. À ce stade, il est intéressant de noter que la littérature sur les composés phosphites est dominée par les études portant sur les matériaux hybrides « inorganique-organique ».

À ce jour, le thème des phosphites de métaux de transition reste cependant très peu exploré par comparaison à celui des phosphates ; il nous a donc semblé intéressant d'entreprendre des investigations dans le système A-M-P-O-H afin d'isoler de nouvelles phases.

Le nombre de phosphites purement inorganiques étant très réduit, nous avons fait le choix pour l'élément A de travailler essentiellement avec des ions alcalins et l'ion ammonium. Concernant l'élément M, nous avons opté pour des métaux de transition 3d à savoir le vanadium, le fer et le manganèse. L'association de leurs divers états d'oxydation et de leurs différents polyèdres de coordination peut conduire à une diversité structurale intéressante comme dans les phosphates. En outre, elle peut induire des applications intéressantes dans le domaine de la catalyse, des échanges ioniques ou de la chimie d'intercalation. Enfin, la présence d'ions magnétiques dans la structure permet d'envisager des propriétés magnétiques prometteuses.

Références bibliographiques

- [1] J. B. Goodenough, H. Y. P. Hong, J. A. Kafalas, *Mat. Res. Bull.*, 1976, 11, 203.
- [2] B. Raveau, *Proc. Indian Acad. Sci. (Che. Sci.)*, 1986, 96, 419.
- [3] G. Costentin, L. Savary, J. C. Lavalley, M. M. Borel, A. Grandin, *Chem. Mater.*, 1998, 10, 59.
- [4] C. Y. Ortiz-Avila, P. J. Squattrito, M. Shieh, A. Clearfield, *Inorg. Chem.*, 1989, 28, 2608.
- [5] G. Bonavia, J. DeBord, R. C. Haushalter, D. Rose, J. Zubieta, *Chem. Mater.*, 1995, 7, 1995.
- [6] M. Schindler, F. C. Hawthorne, W. H. Baur, *Chem. Mater.*, 2000, 12, 1248.
- [7] Z. Shi, D. Zhang, G. Li, L. Wang, X. Lu, J. Hua, S. Feng, *J. Solid State Chem.*, 2003, 172, 464.
- [8] W. Fu, G. Liang, Y. Sun, *Polyhedron*, 2006, 25, 2571.
- [9] S. Fernandez, J. L. Mesa, J. L. Pizarro, L. Lezama, M. I. Arriortua, R. Olazcuaga, T. Rojo, *Chem. Mater.*, 2000, 12, 2092.
- [10] U.-C. Chung, J. L. Mesa, J. L. Pizarro, L. Lezama, J. S. Garitaonandia, J. P. Chapman, M. I. Arriortua, *J. Solid State Chem.*, 2004, 177, 2705.
- [11] S. Fernandez, J. L. Pizarro, J. L. Mesa, L. Lezama, M. I. Arriortua, R. Olazcuaga, T. Rojo, *Inorg. Chem.*, 2001, 40, 3476.
- [12] D. Zhang, H. Yue, Z. Shi, M. Guo, S. Feng, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2005, 82, 209.
- [13] R. Gautier, J.-F. Colin, E. Le Fur, *Acta Cryst.*, 2010, C66, i12.
- [14] W. T. A. Harrison, *Solid State Sciences*, 2003, 5, 297.
- [15] R.-K. Chiang, N.-T. Chuang, *J. Solid State Chem.*, 2005, 178, 3040.
- [16] S. Shi, L. Wang, H. Yuan, G. Li, J. Xu, G. Zhu, T. Song, S. Qiu, *J. Solid State Chem.*, 2004, 177, 4183.
- [17] S. Fernandez, J. L. Mesa, J. L. Pizarro, L. Lezama, M. I. Arriortua, T. Rojo, *Chem. Mater.*, 2002, 14, 2300.
- [18] U.-C. Chung, J. L. Mesa, J. L. Pizarro, J. R. Fernandez, J. S. Marcos, J. S. Garitaonandia, M. I. Arriortua, T. Rojo, *Inorg. Chem.*, 2006, 45, 8965.
- [19] M. Chakir, A. El. Jazouli, D. de Waal, *Mat. Res. Bull.*, 2003, 38, 1773.
- [20] S. Mandal, D. Banerjee, S. V. Bhat, S. K. Pati, S. Natarajan, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2008, 1386.
- [21] J. M. Thomas, R. H. Jones, R. Xu, J. Chen, A. M. Chippindale, S. Natarajan, A. K. Cheetham, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1992, 929.

- [22] M. Sghyar, J. Durand, L. Cot, M. Rafiq, *Acta Cryst.*, 1991, C47, 2515.
- [23] H. Zhang, L.-P. Wang, T.-Y. Song, L. Wang, S.-H. Shi, L. Yang, *Chem. Res. Chinese Universities*, 2009, 25 (4), 417.
- [24] D. M. Poojary, Y. Zhang, D. E. Cox, P. R. Rudolf, S. Cheng, A. Clearfield, *J. Chem. Cryst.*, 1994, 24, 2, 155.
- [25] Y. Fan, T. Song, G. Li, Z. Shi, G. Yu, J. Xu, S. Feng, *Inorg. Chem. Commun.*, 2005, 8, 661.
- [26] W. Liu, H.-H. Chen, X.-X. Yang, J.-T. Zhao, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2005, 946.
- [27] U.-C. Chung, J. L. Mesa, J. L. Pizarro, I. de Meaza, M. Bengoechea, J. R. Fernandez, M. I. Arriortua, T. Rojo, *Chem. Mater.*, 2011, 23, 4317.
- [28] M. P. Attfield, R. E. Morris, A. K. Cheetham, *Acta Cryst.*, 1994, C50, 981.
- [29] U.-C. Chung, J. L. Mesa, J. L. Pizarro, V. Jubera, L. Lezama, M. I. Arriortua, T. Rojo, *J. Solid State Chem.*, 2005, 178, 2913.

Chapitre II: Techniques expérimentales

Dans le cadre des travaux de cette thèse, nous avons adopté le protocole expérimental résumé dans la figure II-1. L'organigramme présenté illustre les différentes techniques expérimentales mises en œuvre lors de cette étude ainsi que les démarches suivies au cours de l'évolution de notre travail.

L'exploration des systèmes A - M - P - O - H choisis a conduit à la détermination de structure de nouveaux matériaux par diffraction des rayons X sur monocristal. Une fois la structure résolue, des expériences d'optimisation de synthèse de nos composés sont menées notamment dans le cas où un échantillon monophasé n'a pas été isolé. Cette étape est suivie par une étude physico-chimique en vue de caractériser ces composés. Ces différentes étapes sont détaillées dans ce chapitre.

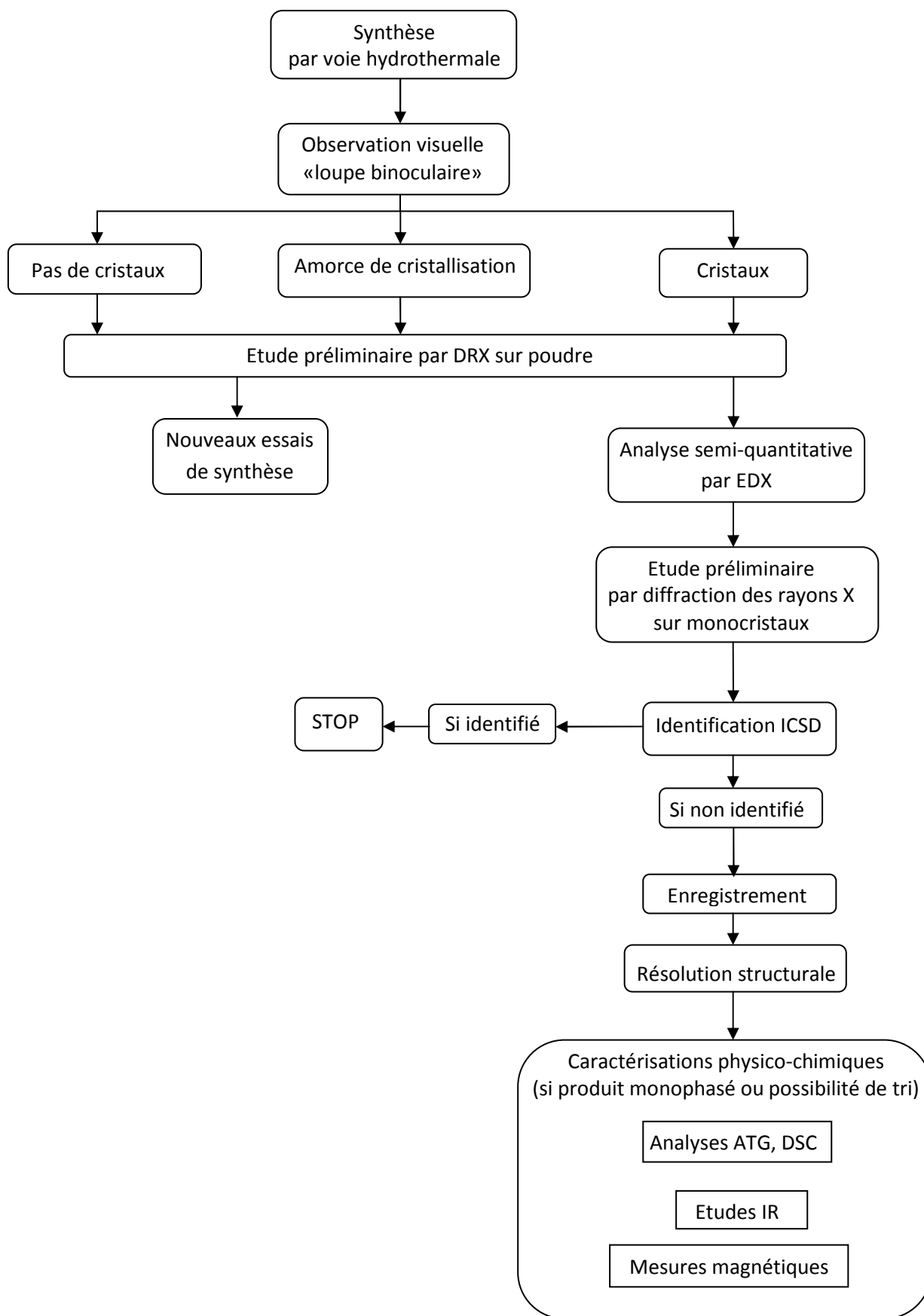


Figure II-1 : Organigramme général du protocole expérimental

I. Synthèse hydrothermale

I.1- Définition

La synthèse hydrothermale est une voie de la chimie douce qui consiste à chauffer une solution aqueuse de précurseurs dans une enceinte fermée à une température supérieure à 100°C et à une pression supérieure à la pression atmosphérique.

Jusqu'à ces dernières années, le solvant le plus utilisé était l'eau d'où la dénomination usuelle de « synthèse hydrothermale ». Le développement de l'utilisation de solvants autres que l'eau, a conduit à l'apparition de nouveaux mots tels que « solvothermale » ou encore des termes tels que « alcothermale » et « ammonothermale » en fonction du solvant utilisé lors des synthèses.

I.2- Matériel et conditions de synthèse

Dans le cadre de cette thèse, les synthèses sont effectuées dans des autoclaves PARR (Fig. II-2). Les réactifs sont placés dans une cuve amovible en PTFE (polytétrafluoroéthylène) d'un volume de 23 mL. L'intérêt du PTFE réside dans sa stabilité chimique vis-à-vis du système étudié et dans sa souplesse d'utilisation. Cependant, ce matériau ne permet pas de mener des réactions à des températures supérieures à 523 K. La cuve en PTFE est ensuite introduite dans une enceinte en acier inoxydable. La pression générée par le système est fonction du taux de remplissage de la cuve qui est variable et peut atteindre 70% ; elle dépend également de la température de chauffage ainsi que des réactifs utilisés.



(a)



(b)

Figure II-2 : Autoclave PARR

(a) Photographie de l'autoclave. (b) Photographie de ses principaux composants.

Pour un essai de synthèse donné, on ajoute d'abord les précurseurs solides : la source du métal de transition, l'acide phosphoreux H_3PO_3 et la source de l'ion alcalin. On verse ensuite la quantité adéquate d'eau déionisée avec une micropipette munie d'embouts en plastique interchangeables.

Les autoclaves sont chauffés dans un four à chambre de la marque Carbolite à des températures comprises entre 443 K et 463 K pendant une durée de quelques jours. La montée en température n'est pas contrôlée. En revanche, le refroidissement de la température de travail à la température ambiante est contrôlé à $0.1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Les produits obtenus sont filtrés sur frittés, lavés avec de l'eau déionisée puis séchés dans un dessiccateur. L'intérêt de la synthèse hydrothermale réside dans l'obtention de solides souvent inaccessibles par des voies conventionnelles, en particulier les solides à charpente ouverte et les composés hydratés. L'autre intérêt est la température assez basse de réaction qui permet d'utiliser des réactifs instables à haute température comme par exemple, les structurants organiques.

Les inconvénients de la synthèse hydrothermale sont principalement liés au grand nombre de paramètres indépendants qui la gouvernent : les réactifs utilisés, les conditions de température et de pression, le temps de réaction, le pH du milieu,... Du fait du nombre important de ces paramètres et de la connaissance assez limitée que l'on peut avoir de leur influence sur l'obtention d'une phase en particulier, les réactions sont parfois non-reproductibles et conduisent souvent à l'obtention de produits polyphasiques. Un travail important et parfois aléatoire doit être alors mené pour obtenir des produits purs avec des rendements aussi élevés que possible.

Un autre problème est qu'en général seuls l'état initial et l'état final sont connus. Cependant, des moyens d'étude ont été récemment mis en œuvre pour permettre une observation directe de la réaction hydrothermale et d'apprécier les effets des différents paramètres de synthèse pendant la réaction ; il s'agit notamment de la diffraction par rayonnement synchrotron. Cependant le nombre réduit de sources synchrotron et l'appareillage complexe mis en œuvre ne permettent pas d'envisager un développement important de cette technique dans le court terme.

D'une manière systématique, les synthèses ont été effectuées en présence de l'acide phosphoreux H_3PO_3 comme source du phosphore, d'une source de métal de transition, de l'eau déionisée et d'un carbonate comme source du cation alcalin ou de l'ion ammonium. Les réactifs utilisés tout au long de cette étude sont répertoriés dans le tableau II-1.

Tableau II-1 : Réactifs utilisés dans les différentes synthèses

Élément	Précurseur	Pureté	Référence
Phosphore	H_3PO_3	99%	Aldrich
Métal de transition	V_2O_5	98%	Sigma-Aldrich Panreac Acros Organics
	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	97%	
	$(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3\text{Mn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	98%	
Cation monovalent	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	30-33% de NH_3	Fluka Merck Aldrich
	K_2CO_3	99%	
	Rb_2CO_3	99%	

Il est à noter que pour les synthèses au vanadium, certains essais ont été effectués en présence d'acide oxalique $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (Prolabo, 99.8%). Des essais de synthèse avec des bases organiques, l'ETDA (éthylènediamine) et le DABCO (1,4 -diazabicyclo [2.2.2] octane) ont également été réalisés. Ces manipulations ont donné lieu soit à des phases déjà connues ou bien à aucun résultat concluant.

II. Analyses physico-chimiques

II.1- Analyse radiocristallographique sur monocristal

La diffraction des rayons X par un solide cristallisé, sous forme de monocristal, est une méthode d'analyse qui permet d'accéder aux données structurales.

Les enregistrements de nos cristaux ont été réalisés au Centre de diffraction X de l'Université de Rennes 1.

II.1.a- Enregistrement des données

L'enregistrement des intensités diffractées par les monocristaux a été effectué à température ambiante sur deux diffractomètres quatre cercles équipés d'un détecteur bidimensionnel de type CCD (Charge Coupled Device) :

- Un diffractomètre ENRAF NONIUS-Kappa CCD,
- et un diffractomètre BRUKER AXS APEXII CCD.

II.1.b- Principe et mesures

Les études préliminaires de nos cristaux ont été réalisées sur le diffractomètre ENRAF NONIUS-Kappa CCD. Ces études renseignent sur la qualité effective du cristal sélectionné.

Les mesures rapides effectuées permettent également de déterminer la matrice d'orientation nécessaire pour l'acquisition globale des données, d'obtenir les paramètres de maille et de déterminer les conditions optimales pour un éventuel enregistrement des données.

Les positions des taches de diffraction sont déterminées à partir des images collectées et une maille est alors proposée. Ces informations permettent de comparer la maille réduite du cristal aux mailles déjà répertoriées dans la base de données ICSD (Inorganic Compounds Structure Data) [1] ou déterminées à partir d'une étude bibliographique. Trois cas peuvent se présenter :

- Structure inédite.
- Structure isotype d'une structure déjà connue.
- Structure déjà répertoriée.

Parmi les monocristaux de même morphologie testés et présentant un intérêt, celui qui présente les meilleures qualités de diffraction sera alors enregistré. Le temps d'acquisition des intensités diffractées est fonction du pouvoir diffractant du cristal sélectionné.

II.1.c- Acquisition et traitement des données

L'acquisition des données a été effectuée par l'intermédiaire du programme Collect [2]. L'indexation des réflexions, la correction des données des facteurs de Lorentz et de polarisation, l'intégration des pics et la détermination du fond continu ont été menées par le programme Denzo du progiciel de Kappa-CCD [3]. L'affinement des paramètres de maille a été réalisé avec le programme Dirax/LSQ [4]. L'intégration des données et la mise à l'échelle des réflexions ont été effectuées avec le programme Scalepack [4]. Les corrections d'absorption empiriques «multiscan» ont été menées à l'aide du programme Sadabs [5]. Le fichier final contient la liste des intensités des réflexions avec leurs indices de Miller (hkl), les écarts-types et les cosinus directeurs des faisceaux incident et diffracté par rapport au repère cristallographique.

II.1.d- Résolution structurale

Établir la structure cristalline d'un composé revient à déterminer la position des atomes ou des ions contenus dans la maille élémentaire, donc à étudier la répartition des maxima de la densité électronique $\rho(x, y, z)$ à l'intérieur de ce volume.

➤ Principe de la résolution structurale

C'est le traitement des intensités enregistrées qui permet, à travers diverses opérations, d'accéder à la répartition de la densité électronique dans la maille.

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} e^{-2\pi i(hx + ky + lz)} \quad \text{où } V \text{ est le volume de la maille}$$

L'intensité de diffraction I_{hkl} d'une réflexion d'indice hkl peut s'exprimer selon :

$$I_{hkl} = F_{hkl} F_{hkl}^*$$

F_{hkl} est le facteur de structure. C'est un nombre complexe qui correspond à l'amplitude de l'onde diffractée à un nœud hkl du réseau réciproque :

Les mesures de I_{hkl} , données par le diffractomètre, permettent donc de connaître le module du facteur de structure $|F_{hkl}|$, mais le terme de phase $e^{i\alpha}$ reste inconnu, car il dépend des coordonnées des positions atomiques (x_j, y_j, z_j) .

➤ Affinement de structure

Une fois que tous les atomes sont repérés, leurs facteurs d'agitation thermique isotrope et anisotrope ainsi que le taux d'occupation des sites sont affinés par la méthode des moindres carrés avec une matrice complète.

Le calcul des facteurs de reliabilité R et R_w permet d'estimer l'accord entre la structure réelle et le modèle proposé :

$$R = \frac{\sum_{hkl} (|F_o| - |F_c|)}{\sum_{hkl} |F_o|}$$

$$R_w = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(|F_o| - |F_c|)^2}{\sum_{hkl} w F_o^2}} \quad \text{avec } w = \frac{1}{\sigma F_o^2 + 1.10^{-4} F_o^2}$$

F_o : Facteur de structure déduit des intensités observées.

F_c : Facteur de structure calculé à partir de l'hypothèse de structure.

w : schéma de pondération appliquée à chaque réflexion. Il tient compte de l'importance de l'erreur σ associée à chaque F_o . Plus l'erreur est grande, moins sa part est importante dans le calcul du facteur d'accord. Plus l'accord est bon plus les valeurs de R et R_w sont faibles.

L'enchaînement des différentes étapes de la détermination structurale est résumé dans la figure II-3.

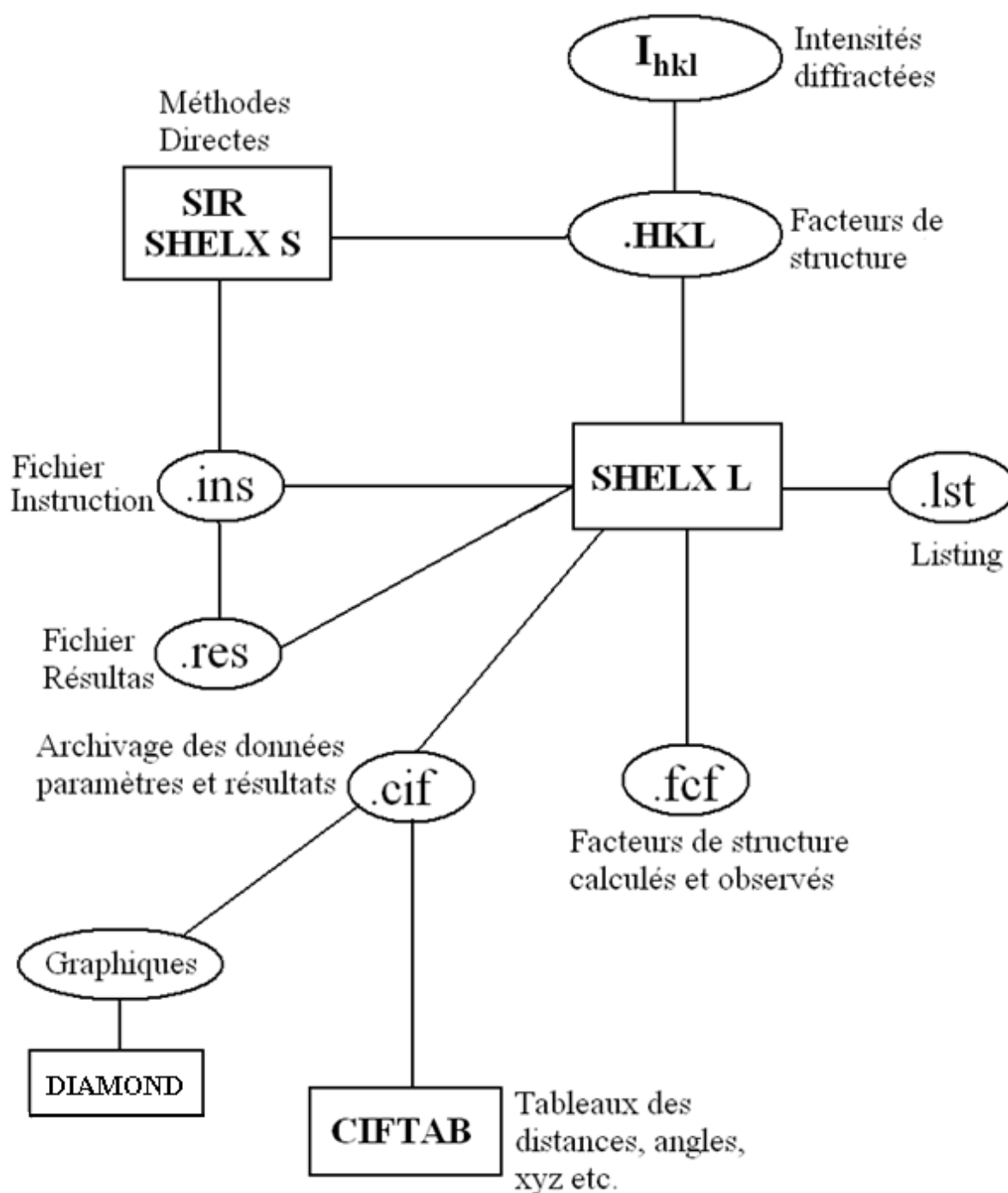


Figure II-3 : Organigramme général de la détermination structurale sous WinGX.

Programmes utilisés :

Les structures cristallines des composés synthétisés ont été résolues par les méthodes directes à l'aide du programme Sir-97 [6]. Les différents paramètres structuraux : paramètres atomiques, paramètres de déplacement isotropes et les occupations statistiques des sites cristallographiques ont été affinés par la méthode des moindres carrés appliquée sur le carré des modules des facteurs de structure F^2 , à l'aide du programme Shelxl-97 [7].

Les positions des atomes d'hydrogène ont été déterminées par fourrier différence ou à l'aide de calculs géométriques imposées au travers du programme précédemment cité.

Les programmes Sir-97 et Shelxl-97 ont été utilisés sous l'interface WinGX [8].

Les représentations graphiques de ce mémoire ont été réalisées à l'aide du logiciel Diamond [9]. Pour les représentations impliquant les facteurs de déplacement anisotropes, les ellipsoïdes correspondent à des probabilités de densité électronique de 50 %.

II.1.e- Calcul de valence électrostatique

Le calcul des valences électrostatiques s'effectue à partir de longueurs de liaison déterminées lors de l'affinement. La valence V_i d'un atome i est donnée par la formule suivante [10, 11] :

$$V_i = \sum_j s_{ij} \quad \text{avec} \quad s_{ij} = \exp\left[\frac{(r_0 - r_{ij})}{B}\right] \quad \text{et} \quad B = 0.37.$$

s_{ij} : contribution de la liaison entre les atomes i et j à la valence de l'atome i .

r_0 : paramètre qui dépend de la nature des deux atomes i et j .

r_{ij} : longueur de la liaison entre les atomes i et j .

Les valeurs de r_0 utilisées lors de cette étude, sont répertoriées dans le tableau II-2. Ces valeurs sont données par Brese et O'Keeffe [11].

Tableau II-2 : Valeurs des paramètres r_0

Ion	K ⁺	Rb ⁺	V ³⁺	Mn ²⁺	Fe ³⁺
r_0 (Å)	2.130	2.260	1.743	1.790	1.759

Compte tenu du fait que les distances pour le phosphore à l'état d'oxydation +3 ne sont pas signalées dans la littérature, nous avons considéré les groupements (PH)⁴⁺ pour effectuer les calculs BVS (bond-valence sum) [r_0 ((PH)⁴⁺)=1.626 Å] [12].

Pour l'ion ammonium nous avons utilisé la valeur de r_0 donnée par Garcia-Rodriguez et al. [r_0 (NH₄⁺ ... O)=2.219 Å -structures inorganiques-] [13].

II.2- Analyse radiocristallographique sur poudre

La diffraction des rayons X par un solide cristallisé sous forme de poudre est une méthode d'analyse qui permet non seulement d'obtenir des données structurales mais également de réaliser le contrôle de la pureté des solides isolés.

Les diagrammes de diffraction des rayons X de nos produits ont été réalisés avec un diffractomètre de type INEL équipé d'un détecteur à localisation spatiale INEL CPS 120. Un monochromateur en graphite permet de filtrer la raie K_{β} du cuivre ($\lambda=1.54178 \text{ \AA}$) mais les raies $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ ne sont pas séparées. L'ensemble du système est piloté par un micro-ordinateur.

L'acquisition des données se fait grâce à un analyseur multicanal connecté au détecteur INEL. Un diffractogramme RX sur poudre a donc été systématiquement réalisé sur nos produits. Les données acquises sont ensuite exploitées avec deux logiciels :

- le logiciel Match (version 1.11c) [14] pour la comparaison à l'aide d'une base de données, ce qui permet d'identifier rapidement les phases déjà connues dans chaque préparation.
- et le logiciel WinPlotr [15] pour la comparaison avec d'autres diffractogrammes RX de nos échantillons.

Pour les mélanges de phases et devant la possibilité de chevauchement des pics de diffraction, nous avons, dans la mesure du possible, effectué autant de diffractogrammes que de phases discernables visuellement dans les préparations.

II.3- Analyses thermiques

L'analyse thermique est un ensemble de techniques d'analyse basées sur l'étude de la variation d'une propriété physique (la masse, le flux de chaleur, la différence de température) d'un échantillon donné, en fonction de la température et de l'atmosphère dans l'enceinte de mesure.

Dans le cadre des phosphites de métaux de transition présentés dans ce mémoire, ces analyses ont permis d'étudier la stabilité thermique des nouveaux phosphites isolés.

II.3.a- Analyses thermogravimétriques

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique d'analyse qui consiste à enregistrer les variations de masse d'un solide, liées à des réactions chimiques ou à des départs de constituants volatils adsorbés ou combinés dans un matériau, au cours d'un cycle thermique. Les thermogrammes des matériaux étudiés ont été enregistrés jusqu'à une température maximale de 1073 K, à l'aide d'un thermogravimètre de type Thermal Analysis SDT Q600.

Cet appareil se compose d'une enceinte étanche permettant de contrôler l'atmosphère de l'échantillon, d'un four, d'une microbalance et d'un thermocouple, positionné entre l'échantillon et la référence, pour mesurer la température. L'ensemble est couplé à un micro-ordinateur qui assure le pilotage et permet le traitement des données. Les températures et les pertes de masse liées à l'évolution thermique peuvent être ainsi déterminées. Les masses des échantillons analysés (poudre) sont comprises entre 19 et 32 mg et les creusets utilisés comme porte-échantillon sont en alumine. Les mesures ont été effectuées sous air ainsi que sous flux d'azote U avec un débit de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Nous avons opté pour une vitesse de chauffage de $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ sur une gamme de température allant de l'ambiante à 1073 K.

II.3.b- Analyses calorimétriques différentielles à balayage

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est une méthode d'analyse qui consiste à déterminer la variation du flux thermique émis ou reçu par un échantillon lorsqu'il est soumis à une programmation de température sous atmosphère contrôlée.

Lors d'un chauffage ou d'un refroidissement, toute transformation intervenant dans un matériau est accompagnée d'un échange de chaleur ; la DSC permet de déterminer la température de cette transformation et d'en quantifier la chaleur.

Les analyses DSC de nos échantillons ont été effectuées jusqu'à une température maximale de 773 K, à l'aide du calorimètre différentiel à balayage Thermal Analysis Q10 piloté par un micro-ordinateur.

Le principe de cet appareil est basé sur la méthode des flux de chaleur. L'échantillon et la référence sont placés dans un même four. Une sonde de platine permet de contrôler et d'enregistrer l'évolution de la température de l'appareil. Le signal température est ensuite converti en signal de puissance calorifique. L'ensemble des calculs réalisés par l'interface informatique se fait par rapport au thermocouple positionné entre l'échantillon et la référence. La masse de l'échantillon à analyser est inférieure à 15 mg et les creusets utilisés comme porte-échantillons sont en aluminium. Les analyses ont été réalisées sous balayage d'azote,

avec un débit de $40 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ pour éviter toute réaction du composé à étudier avec l'atmosphère du four. Les mesures ont été menées avec une vitesse de chauffage de $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

II.4- Analyses par spectroscopie infrarouge

Cette technique consiste à irradier l'échantillon à analyser dans le domaine $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ et à détecter les fréquences absorbées par ce dernier. Lors de l'irradiation, certaines vibrations moléculaires sont activées au sein de l'échantillon. L'énergie (ou la fréquence) absorbée est caractéristique d'une molécule ou d'un ion moléculaires et elle est affectée par sa position au sein du réseau cristallin ou plus généralement par son environnement immédiat.

Les molécules diatomiques n'ont qu'une seule liaison, qui peut être étirée. Les molécules plus complexes ont de nombreuses liaisons, et les vibrations peuvent être conjuguées, ce qui conduit à des absorptions infrarouges à des fréquences caractéristiques qui peuvent être liées à la présence de groupements atomiques spécifiques.

L'appareillage utilisé lors de cette étude est un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) Shimadzu 8300. Cet appareillage est relié à un micro-ordinateur disposant d'un logiciel pour l'acquisition et l'analyse des données. Le signal collecté par le spectromètre est alors converti par un traitement mathématique (transformée de Fourier) en un spectre d'absorption. L'échantillon est soumis à plusieurs balayages pour minimiser le bruit de l'appareil. Le domaine spectral étudié s'étend de 4000 à 400 cm^{-1} .

La préparation de l'échantillon à analyser consiste à faire un mélange de 2 à 3 mg de cet échantillon avec du bromure de potassium anhydre. KBr offre l'avantage de ne pas absorber dans la région spectrale du domaine infrarouge. De ce fait, seul le composé à l'étude y sera visible. Le mélange est très finement broyé dans un mortier en agate. Si le broyage est trop faible les grains de taille importante absorberont toute l'énergie au centre et seule la partie périphérique des grains contribuera à l'obtention du spectre, donc nous aurons une diminution du rapport signal/bruit et une perte de résolution. Le mélange pulvérulent est ensuite comprimé dans une presse afin d'obtenir une pastille translucide, d'environ 1 mm d'épaisseur, au travers de laquelle un faisceau de spectromètre peut passer. La qualité de la pastille conditionne celle du spectre. Le porte-échantillon contenant la pastille à étudier est placé dans le spectromètre. Le signal enregistré par le détecteur prend en compte, non seulement l'absorption du rayonnement IR par le produit à étudier mais aussi par l'air présent dans le compartiment de mesure. Un enregistrement de spectre du bruit de fond de l'air, avec une pastille de KBr pure, a donc été réalisé. Ce spectre est ensuite soustrait du spectre obtenu

avec la pastille contenant l'échantillon à analyser. Ce qui permet de se débarrasser des absorptions parasites. Les spectres sont enregistrés en transmittance.

Les phosphites des métaux de transition analysés, lors de cette étude, se caractérisent par des bandes d'absorption relatives aux liaisons P-O et P-H ainsi que les bandes d'absorption relatives aux liaisons N-H pour les composés à l'ammonium.

Le tableau II-3 regroupe les symboles employés dans cette étude pour la dénomination des vibrations moléculaires.

Tableau II-3 : Symboles des modes de vibration moléculaire

Symbole	Mode de vibration
<i>Vibrations d'élongation (stretching)</i>	
ν_s	Élongation symétrique
ν_{as}	Élongation asymétrique
<i>Vibrations de déformation (bending)</i>	
δ_s	Déformation symétrique dans le plan (scissoring)
δ_{as}	Déformation asymétrique dans le plan (rocking)

II.5- Analyses semi-quantitatives par EDX

L'analyse EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) est une technique spectroscopique mesurant la dispersion de rayons X après interaction d'un faisceau d'électrons avec la matière. En effet, le cristal émet sous l'action du bombardement électronique des photons X d'énergies caractéristiques des éléments qu'il contient. Cette diffusion est mesurée par une sonde EDX. Un logiciel détecte ensuite automatiquement les éléments présents dans le cristal et quantifie leur proportion en fonction des positions et des intensités relatives des raies de diffusion $K\alpha$, $K\beta$ et $L\alpha$, $L\beta$ et $L\gamma$ caractéristiques de chaque élément. Les éléments de faible numéro atomique ($Z \leq 7$) ne sont pas détectés.

En complément donc de l'analyse par diffraction X sur monocristal, et dans la mesure du possible, les éléments présents dans les cristaux obtenus au cours de ce travail ont été quantifiés par une analyse EDX. La précision des mesures est de l'ordre de 1%. L'appareillage utilisé est un spectromètre à dispersion d'énergie OXFORD Link INCA, implanté sur un microscope à balayage JEOL JSM 6400.

Ces analyses ont été menées au Centre de Microscopie Electronique à Balayage et microanalyse (C.M.E.B.A) de l'Université de Rennes1.

II.6- Analyses magnétiques

Les mesures de susceptibilité magnétique sont un complément important à l'analyse structurale. Elles permettent entre autres de confirmer les degrés d'oxydation des espèces magnétiques présentes dans l'échantillon et d'observer les interactions de ces espèces entre elles.

Les susceptibilités magnétiques des composés obtenus sous forme de produits monophasés ont été mesurées au centre de mesures physiques de l'Université de Rennes1.

II.6.a- Principe et mesures

L'appareil utilisé est un magnétomètre à SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) de Quantum Design, modèle MPMS XL 5.

Le SQUID est un dispositif de mesures magnétiques permettant de déterminer avec une grande précision, l'aimantation d'un produit pour de larges intervalles de température de champ magnétique extérieur. Ce dispositif est basé sur deux propriétés fondamentales de la supraconductivité : l'effet tunnel Josephson et la quantification du flux magnétique dans une boucle supraconductrice. Il consiste donc essentiellement en une boucle supraconductrice dans laquelle sont insérées une ou deux jonctions Josephson : cette boucle fait partie du circuit de détection permettant la mesure magnétique et, grâce à son état quantifié ainsi qu'au remarquable comportement des jonctions Josephson, le SQUID est capable de détecter des modifications de champ magnétique de l'ordre de 10^{-15} T, tout en fonctionnant jusqu'à des champs d'intensité de l'ordre de 5 T. Le SQUID est l'élément permettant la mesure de champs magnétiques avec la plus grande sensibilité.

Le principe général de fonctionnement du magnétomètre à SQUID est de transformer en signal électrique la variation du flux du champ magnétique induite par le déplacement de l'échantillon le long de l'axe du circuit de détection qui l'entoure. L'amplitude du signal mesuré est proportionnelle au moment magnétique de l'échantillon et il suffit d'intégrer le signal SQUID sur 2 à 4 cm pour obtenir la mesure.

II.6.b- Traitement des données

Le traitement des données magnétiques récoltées, lors du passage au SQUID, permet de tracer les courbes expérimentales $1/\chi_p=f(T)$ et $\chi_p \cdot T=f(T)$. L'observation de ces courbes permet de mettre en évidence d'éventuels comportements particuliers des phases étudiées. Le calcul des susceptibilités massique (χ_m) et molaire (χ_M) est effectué à partir des relations suivantes :

$$\chi_m = \frac{\chi}{m} \quad \text{avec,} \quad \chi = \frac{\|\vec{M}\|}{\|\vec{H}\|} \quad \left\{ \begin{array}{l} m : \text{masse de l'échantillon étudié.} \\ M : \text{l'aimantation mesurée.} \\ H : \text{champ magnétique appliqué.} \end{array} \right.$$

$$\chi_M = \chi_m \cdot M$$

M : masse molaire du composé étudié.

La contribution diamagnétique (χ_D) des différents ions est évaluée à partir des constantes de Pascal [16]. Le calcul de la susceptibilité paramagnétique (χ_p) résulte alors de la soustraction de la susceptibilité diamagnétique à la susceptibilité molaire. La valeur de la constante de Curie C est extraite de la courbe expérimentale $1/\chi_p=f(T)$ et permet ensuite de déterminer la valeur du moment magnétique expérimental μ_{exp} à partir de la relation $\mu_{\text{exp}} = \sqrt{8C}$. La comparaison des moments magnétiques expérimental et théorique permet de vérifier le degré d'oxydation des centres magnétiques.

Références bibliographiques

- [1] ICSD Database 2012-10, 156679 entrées.
- [2] Nonius. Nonius BV, Delft. The Netherlands, 1998.
- [3] Nonius. Nonius BV, Delft. The Netherlands, 1999.
- [4] A. J. M. Duisenberg, *J. Appl. Cryst.*, 1992, 25, 92.
- [5] G. M. Sheldrick, University of Göttingen, Germany, 1996.
- [6] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Cryst.* 1999, 32, 115.
- [7] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.*, 2008, A64, 112.
- [8] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.*, 1999, 32, 837.
- [9] K. Brandenburg, DIAMOND, Crystal Impact GbR, 2005, Bonn, Germany.
- [10] I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Cryst.*, 1985, B41, 244.
- [11] N. E. Brese, M. O'Keeffe, *Acta Cryst.*, 1991, B47, 192.
- [12] J. Loub, *Acta Cryst.*, 1991, B47, 468.
- [13] L. Garcia-Rodriguez, A. Rute-Perez, J. R. Pinero, C. Gonzalez-Silgo, *Acta Cryst.*, 2000, B56, 565.
- [14] Version 1.11c, Crystal Impact, 2012.
- [15] Version 2008, T. Roisnel et J. Rodriguez-Carvajal.
- [16] A. Earnshaw, *Introduction to Magnetochemistry*, Academic Press, England, 1968.

Chapitre III: Étude de composés $A[M^{III}(HPO_3)_2]$ de type yavapaiite avec $A=K, NH_4, Rb$ et $M=V, Fe$

Les phosphates de métaux de transition ont fait l'objet de très nombreuses études. Parmi ces matériaux, les phosphates de vanadium et de fer ont suscité un intérêt particulier. Le nombre de travaux dédiés à ces phosphates est considérable et a conduit à de nombreux édifices structuraux originaux.

Compte-tenu de ces résultats et de la synthèse du premier phosphite de vanadium à charpente ouverte [1], de gros efforts sont déployés pour la recherche de nouveaux phosphites de vanadium et de fer. Au cours de ces dernières années environ une vingtaine de phosphites de ces deux métaux de transition ont été isolés et caractérisés [2].

Vu l'intérêt croissant manifesté pour ces composés, nous avons entrepris l'exploration de nouveaux phosphites dans le système chimique A (élément monovalent)-M (V, Fe)-P-O-H. Cette étude a permis d'isoler trois nouveaux phosphites de vanadium et trois nouveaux phosphites de fer [3]. Ces six composés de formulation $A[M(HPO_3)_2]$ sont isotopes et présentent un type structural apparenté à celui de la yavapaiite. Nous présentons dans ce chapitre la synthèse de ces composés, la résolution et la description de leurs structures ainsi que les relations avec d'autres structures existantes. Les résultats des analyses infrarouges, des analyses thermiques ainsi que ceux de l'étude magnétique menée font également l'objet de ce chapitre.

I. Synthèses et analyse semi-quantitative

Les six composés isotypes, $A[V(HPO_3)_2]$ avec $A=K$ (1), NH_4 (2), Rb (3) et $A[Fe(HPO_3)_2]$ avec $A=K$ (4), NH_4 (5), Rb (6), ont été préparés sous conditions hydrothermales et pression autogène.

Pour les trois phases au vanadium, les réactifs de départ sont le pentoxyde de vanadium V_2O_5 , l'acide oxalique dihydraté $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, l'acide phosphoreux H_3PO_3 , le carbonate A_2CO_3 ($A=K$ ou NH_4 ou Rb) et l'eau déionisée. Ces précurseurs sont introduits dans le creuset en téflon, respectivement, dans les proportions molaires de 0.1 : 0.28 : 1.5 : 0.8 : 28. La durée de réaction est d'environ 72 heures et la température de chauffage est de l'ordre de 453 K.

Les trois phosphites de fer ont été obtenus suivant la même procédure à partir d'un mélange constitué du chlorure de fer hydraté $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, de H_3PO_3 , du carbonate A_2CO_3 ($A=K$ ou NH_4 ou Rb) et l'eau déionisée dans les proportions molaires de 0.2 : 0.75 : 0.4 : 28.

Ces protocoles de synthèse ont permis d'isoler des monocristaux (Fig. III-1) de taille appropriée et de qualité suffisante pour effectuer les résolutions et affinements de structure.

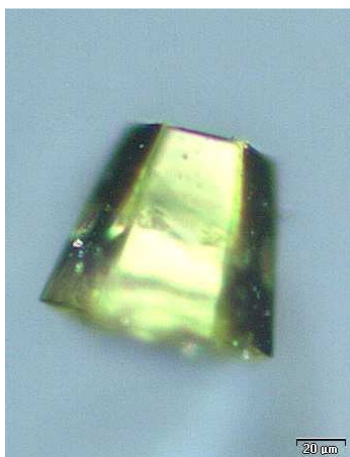
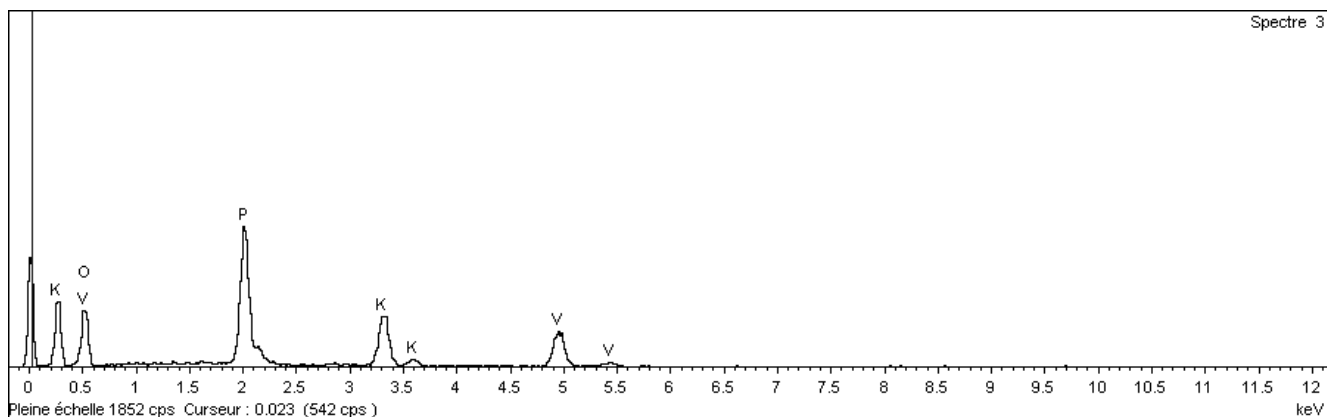


Figure III-1 : Monocristal de $K[V(HPO_3)_2]$

L'analyse semi-quantitative EDX de certains cristaux extraits de la préparation du composé 1 a révélé la présence des éléments K, V et P dans les proportions atomiques 1 / 1 / 2 (Fig. III-2) en accord avec la composition déduite de la résolution structurale sur monocristal.

Les conditions de synthèse ont pu être optimisées pour l'ensemble des composés et ont permis d'obtenir des produits monophasés de façon reproductible avec des rendements, basés sur l'apport total en métal de transition, de 87 % et 70 % pour les phases au vanadium et au fer respectivement. Des quantités suffisantes de matière ont donc été obtenues pour effectuer les caractérisations physico-chimiques.



Élément	%Masse	%Atomique
O	49.53	69.70
P	22.29	16.20
K	12.25	7.05
V	15.93	7.04
Totaux	100.00	

Figure III-2 : Spectre de l'analyse EDX de $K[V(HPO_3)_2]$

II. Études structurales sur monocristaux

Des cristaux ont été triés de chacune des préparations obtenues pour des tests de diffraction X. Pour le composé $K[V(HPO_3)_2]$, les conditions d'enregistrement du cristal sélectionné ainsi que les conditions de résolution et d'affinement de la structure sont consignées dans le tableau III-1. Les tableaux correspondants aux composés $NH_4[V(HPO_3)_2]$, $Rb[V(HPO_3)_2]$, $K[Fe(HPO_3)_2]$, $NH_4[Fe(HPO_3)_2]$ et $Rb[Fe(HPO_3)_2]$ sont reportés dans l'annexe (Tab. A-1 à A-5).

Les résolutions de structure des six composés ont permis de déterminer les positions des atomes de vanadium, de fer, de phosphore, d'oxygène et d'azote. Les affinements menés ont ensuite permis de localiser les atomes d'hydrogène par Fourier différence ou à l'aide de calculs géométriques imposés par l'intermédiaire du programme Shelxl-97.

Tableau III-1 : Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et d'affinement de $K[V(HPO_3)_2]$

Données cristallographiques	
Formule Chimique	$H_2KO_6P_2V$
Couleur, forme	vert clair, plat
Système cristallin	Hexagonal
Groupe d'espace	$P6_3mc$ (n°186)
Dimensions	0.06 x 0.05 x 0.02 mm
Paramètres de maille	a=5.3294 (2) Å c=12.3130 (5) Å
Volume	302.870 (2) Å ³
Z	2
Masse molaire	250.00 g.mol ⁻¹
Masse volumique	2.741 g.cm ⁻³
Coefficient d'absorption linéaire	2.82 mm ⁻¹
Mesure des intensités	
Diffractomètre	Nonius KappaCCD
Température d'enregistrement	293 (2) K
Longueur d'onde	Radiation K_α Mo $\lambda=0.71073$ Å
Limites d'enregistrement	
Domaine angulaire	$4.4^\circ \leq \theta \leq 27.5$
h, k, l	-6, 6 ; -6, 6 ; -15, 16
Correction de l'absorption	Méthode multi-scan (SADABS Bruker) $T_{\min}=0.844$; $T_{\max}=0.945$
Nombre de réflexions mesurées	2853
Nombre de réflexions indépendantes	288
Nombre de réflexions avec $I > 2\sigma(I)$	273
R_{int}	0.059
Affinement	
Facteurs d'accord	$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]=0.031$; $R_w(F^2)=0.075$
Schéma de pondération	$w=1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0277 P)^2 + 0.4823P]$ avec $P=(F_o^2 + 2 F_c^2) / 3$
Goodness of fit	S=1.28
Nombre de paramètres affinés	27
Pics résiduels ($\bar{e} \cdot \text{Å}^{-3}$)	$\Delta\rho_{\max}=0.38$; $\Delta\rho_{\min}=-0.48$

Les coordonnées atomiques et les paramètres de déplacements isotropes ou équivalents du composé $K[V(HPO_3)_2]$ sont rassemblés dans le tableau III-2.

Tableau III-2 : Paramètres atomiques de $K[V(HPO_3)_2]$

	x	y	z	$U_{iso}^* / U_{\text{éq}} (\text{\AA}^2)$
V(1)	- 1.3333	- 0.6667	- 0.64819 (13)	0.0142 (4)
P(1)	- 1.0000	0	- 0.5913 (3)	0.0161 (5)
P(2)	- 0.6667	- 0.3333	- 0.7755 (2)	0.0165 (6)
O(1)	- 1.1574 (4)	0.1574 (4)	- 0.5522 (3)	0.0194 (8)
O(2)	- 0.9860 (9)	- 0.4930 (4)	- 0.7445 (4)	0.0270 (10)
K(1)	- 0.6667	- 0.3333	- 0.44429 (16)	0.0249 (6)
H(1)	- 1.0000	0	- 0.704 (12)	0.032 [*]
H(2)	- 0.6667	- 0.3333	- 0.887 (13)	0.032 [*]

Les paramètres de déplacements atomiques anisotropes du composé $K[V(HPO_3)_2]$ sont regroupés dans le tableau III-3. Pour les cinq autres composés isotypes, les paramètres atomiques et les paramètres de déplacements atomiques anisotropes sont consignés dans les tableaux A-6 à A-15 de l'annexe.

Tableau III-3 : Paramètres de déplacements atomiques anisotropes de $K[V(HPO_3)_2]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
V(1)	0.0077 (4)	0.0077 (4)	0.0271 (9)	0.0039 (2)	0	0
P(1)	0.0106 (6)	0.0106 (6)	0.0269 (13)	0.0053 (3)	0	0
P(2)	0.0102 (6)	0.0102 (6)	0.0291 (18)	0.0051 (3)	0	0
O(1)	0.0198 (14)	0.0198 (14)	0.025 (2)	0.0143 (15)	- 0.0006 (9)	0.0006 (9)
O(2)	0.0151 (19)	0.0213 (15)	0.042 (3)	0.0075 (9)	0.009 (2)	0.0044 (10)
K(1)	0.0257 (7)	0.0257 (7)	0.0233 (15)	0.0128 (3)	0	0

Les figures III-3 et III-4 illustrent les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre des six composés isotypes.

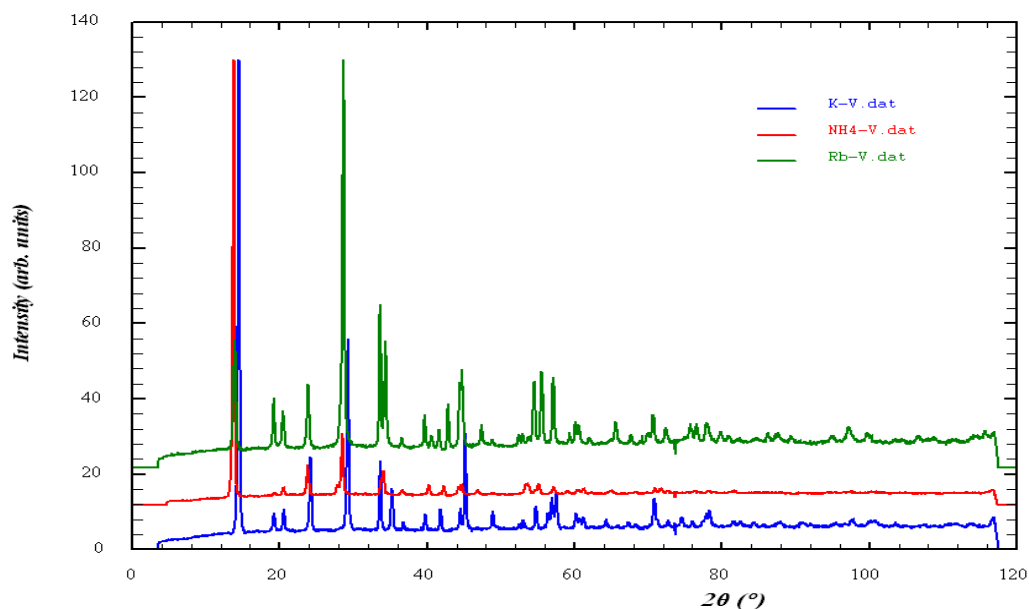


Figure III-3 : Diffractogrammes expérimentaux des trois phosphites isotypes $A[V(HPO_3)_2]$

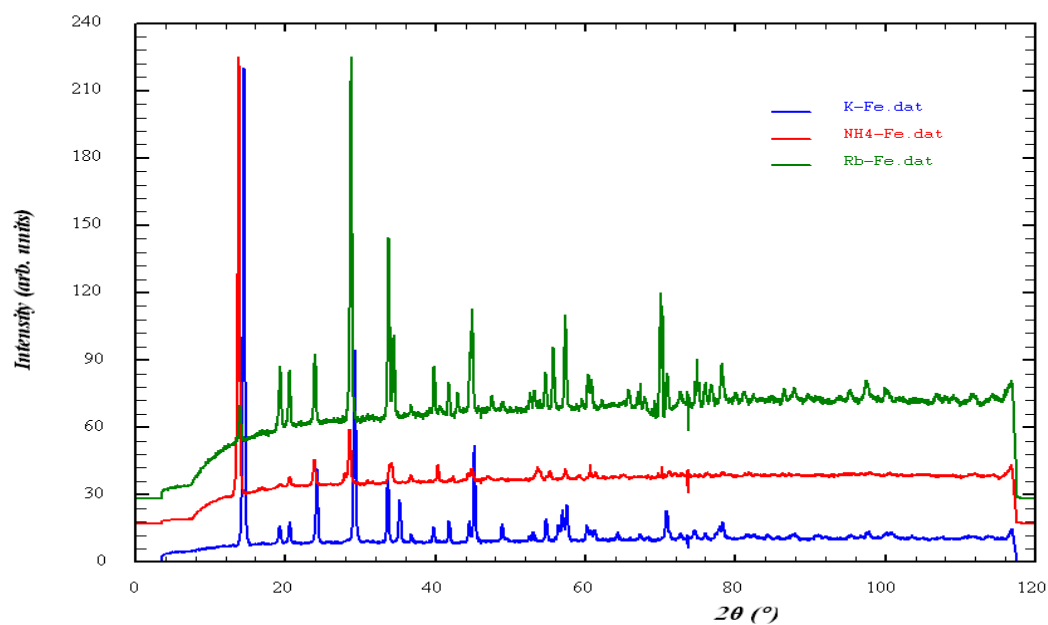


Figure III-4 : Diffractogrammes expérimentaux des trois phosphites isotypes $A[Fe(HPO_3)_2]$

Ces diffractogrammes expérimentaux sont compatibles avec les diffractogrammes simulés, obtenus à partir des résultats de la détermination structurale sur monocristal. Cette correspondance indique la pureté des produits synthétisés.

La figure III-5 met en évidence cette correspondance pour le phosphite $K[V(HPO_3)_2]$. Les pics de diffraction apparaissent aux mêmes angles ; les différences dans les intensités de diffraction sont dues à un phénomène d'orientation préférentielle dans l'échantillon de poudre utilisé.

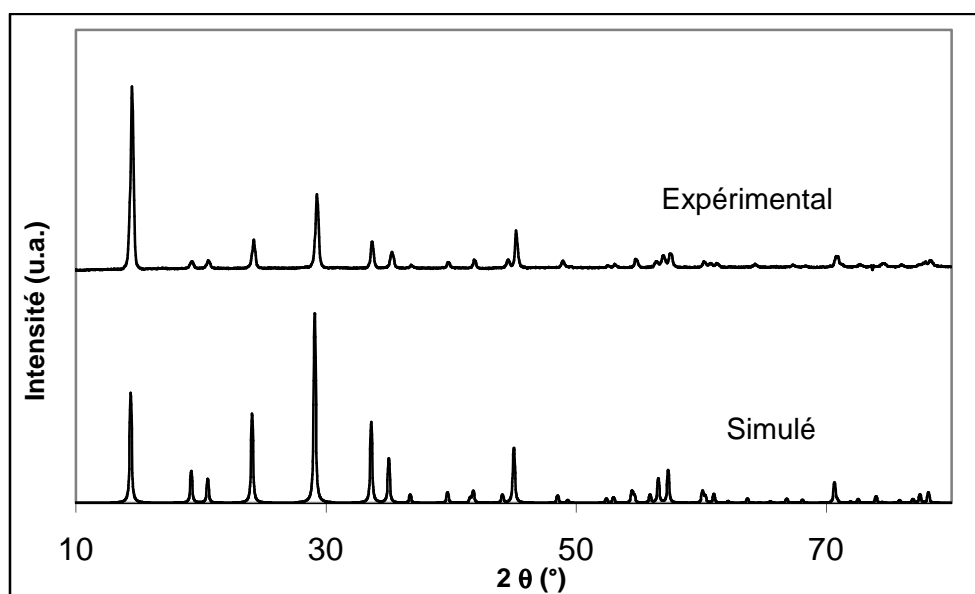


Figure III-5 : Diffractogrammes expérimental et simulé de $K[V(HPO_3)_2]$

III. Descriptions et relations structurales

Les six structures sont isotypes. Elles sont constituées d'une charpente bidimensionnelle formée d'octaèdres MO_6 et de groupements HPO_3^{2-} . Comme illustré dans l'unité asymétrique de $K[V(HPO_3)_2]$ (Fig. III-6), nous relevons la présence d'un seul type de site cristallographique pour l'atome de vanadium alors que les atomes de phosphore sont distribués sur deux sites distincts, ce qui conduit respectivement à un seul type d'octaèdre et à deux pseudo-tétraèdres différents.

Pour les six composés, les distances et les angles de ces différents polyèdres sont rassemblés dans les tableaux III-4 à III-9.

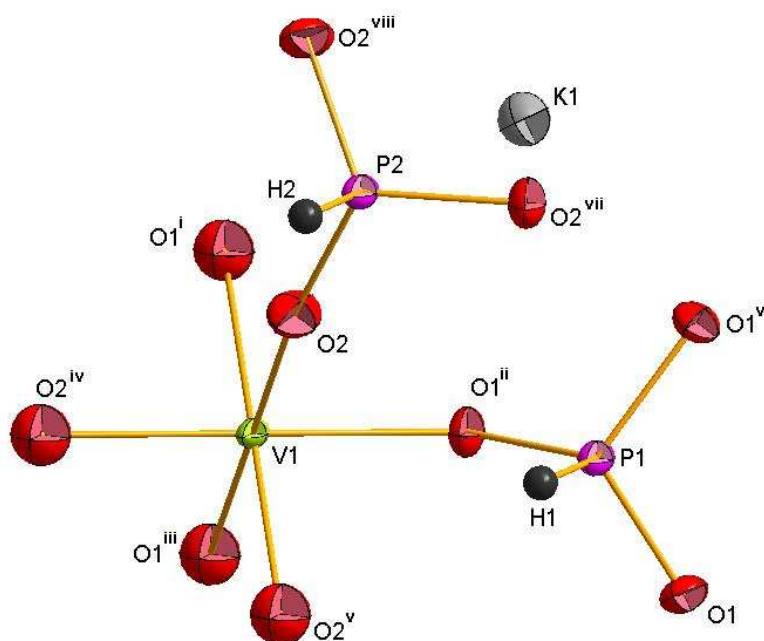


Figure III-6 : Unité asymétrique de $K[V(HPO_3)_2]$. [Codes de symétrie : (i) $x, y-1, z$; (ii) $-y-1, x-y+1, z$; (iii) $-x+y-3, -x-2, z$; (iv) $-x+y-2, -x-2, z$; (v) $-y-2, x-y, z$; (vi) $-x+y-2, -x-1, z$; (vii) $-x+y-1, -x-1, z$; (viii) $-y-1, x-y, z$]

Tableau III-4 : Principales distances (Å) et angles (°) dans les polyèdres de $K[V(HPO_3)_2]$

V(1)						
O(1 ⁱ)	2.009 (4)					
O(1 ⁱⁱ)	88.88 (17)	2.009 (4)				
O(1 ⁱⁱⁱ)	88.88 (17)	88.88 (17)	2.009 (4)			
O(2)	91.43 (12)	91.43 (12)	179.6 (2)	1.994 (4)		
O(2 ^{iv})	91.43 (12)	179.6 (2)	91.43 (12)	88.3 (2)	1.994 (4)	
O(2 ^v)	179.6 (2)	91.43 (12)	91.43 (12)	88.3 (2)	88.3 (2)	1.994 (4)

P(1)				
O(1)	1.531 (4)			
O(1 ⁱⁱ)	110.58 (18)	1.531 (4)		
O(1 ^{vi})	110.58 (18)	110.58 (18)	1.531 (4)	
H(1)	108.34 (19)	108.3 (2)	108.34 (19)	1.38 (15)

P(2)				
O(2)	1.523 (4)			
O(2 ^{vii})	113.92 (18)	1.523 (4)		
O(2 ^{viii})	113.92 (18)	113.92 (18)	1.523 (4)	
H(2)	104.5 (2)	104.5 (2)	104.5 (2)	1.38 (16)

Codes de symétrie

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

Tableau III-5 : Principales distances (Å) et angles (°) dans les polyèdres de NH₄[V(HPO₃)₂]

V(1)						
O(1)	2.0003 (19)					
O(1 ⁱ)	88.73 (9)	2.0003 (19)				
O(1 ⁱⁱ)	88.73 (9)	88.73 (9)	2.0003 (19)			
O(2)	91.39 (5)	91.39 (5)	179.83 (10)	2.0165 (17)		
O(2 ⁱ)	179.83 (10)	91.39 (5)	91.39 (5)	88.49 (8)	2.0165 (17)	
O(2 ⁱⁱ)	91.39 (5)	179.83 (10)	91.39 (5)	88.49 (8)	88.49 (8)	2.0165 (17)

P(1)					
O(1)	1.5151 (19)				
O(1 ⁱⁱⁱ)	113.60 (7)	1.5151 (19)			
O(1 ^{iv})	113.60 (7)	113.60 (7)	1.5151 (19)		
H(1)	104.94 (9)	104.94 (9)	104.94 (9)	1.29 (5)	

P(2)					
O(2)	1.5355 (16)				
O(2 ^v)	110.22 (7)	1.5355 (16)			
O(2 ^{vi})	110.22 (7)	110.22 (7)	1.5355 (16)		
H(2)	108.71 (8)	108.71 (8)	108.71 (8)	1.36 (4)	

Codes de symétrie(i) $-x+y+1, -x+1, z$ (iv) $-y+1, x-y+1, z$ (ii) $-y+1, x-y, z$ (v) $-y+2, x-y+1, z$ (iii) $-x+y, -x+1, z$ (vi) $-x+y+1, -x+2, z$

Tableau III-6 : Principales distances (Å) et angles (°) dans les polyèdres de Rb[V(HPO₃)₂]

V(1)						
O(1 ⁱ)	2.011 (2)					
O(1 ⁱⁱ)	89.45 (11)	2.011 (2)				
O(1 ⁱⁱⁱ)	89.45 (11)	89.45 (11)	2.011 (2)			
O(2 ^{iv})	179.94 (13)	90.61 (8)	90.61 (8)	2.007 (2)		
O(2 ^v)	90.61 (8)	90.61 (8)	179.94 (13)	89.33 (12)	2.007 (2)	
O(2 ^{vi})	90.61 (8)	179.94 (13)	90.61 (8)	89.33 (12)	89.33 (12)	2.007 (2)

P(1)				
O(1 ^{vii})	1.533 (2)			
O(1 ^{viii})	110.30 (11)	1.533 (2)		
O(1 ^{ix})	110.30 (11)	110.30 (11)	1.533 (2)	
H(1)	108.63 (11)	108.63 (11)	108.63 (11)	1.21 (11)

P(2)				
O(2 ^v)	1.513 (2)			
O(2 ^x)	113.10 (10)	1.513 (2)		
O(2 ^{xi})	113.10 (10)	113.10 (10)	1.513 (2)	
H(2 ^v)	105.59 (9)	105.59 (9)	105.59 (9)	1.49 (10)

Codes de symétrie

- | | | |
|---------------------------|-----------------------|--------------------------|
| (i) $-x+y-2, -x-1, z$ | (ii) $-y-1, x-y, z$ | (iii) $x-1, y-1, z$ |
| (iv) $y-1, -x+y-1, z-1/2$ | (v) $x-y-1, x, z-1/2$ | (vi) $-x-2, -y-1, z-1/2$ |
| (vii) $x+2, y+1, z$ | (viii) $-x+y, -x, z$ | (ix) $-y+1, x-y+2, z$ |

Tableau III-7 : Principales distances (Å) et angles (°) dans les polyèdres de K[Fe(HPO₃)₂]

Fe(1)						
O(1 ⁱ)	2.018 (2)					
O(1 ⁱⁱ)	88.58 (10)	2.018 (2)				
O(1 ⁱⁱⁱ)	88.58 (10)	88.58 (10)	2.018 (2)			
O(2 ^{iv})	91.39 (7)	91.39 (7)	179.95 (14)	1.997 (2)		
O(2 ^v)	91.39 (7)	179.95 (12)	91.39 (7)	88.64 (12)	1.997 (2)	
O(2 ^{vi})	179.95 (12)	91.39 (7)	91.39 (7)	88.64 (12)	88.64 (12)	1.997 (2)

P(1)				
O(1 ⁱ)	1.529 (2)			
O(1 ^{vii})	110.17 (10)	1.529 (2)		
O(1 ^{viii})	110.17 (10)	110.17 (10)	1.529 (2)	
H(1 ^v)	108.76 (9)	108.76 (9)	108.76 (9)	1.409 (2)

P(2)				
O(2 ^v)	1.519 (2)			
O(2 ^{ix})	113.15 (10)	1.519 (2)		
O(2 ^x)	113.15 (10)	113.15 (10)	1.519 (2)	
H(2 ^v)	105.44 (9)	105.44 (9)	105.44 (9)	1.20 (13)

Codes de symétrie

- | | | |
|---------------------------|--------------------------|--------------------------|
| (i) $-y+1, x-y, z$ | (ii) $x+1, y+1, z$ | (iii) $-x+y+2, -x+1, z$ |
| (iv) $y+1, -x+y+1, z+1/2$ | (v) $x-y+1, x, z+1/2$ | (vi) $-x+2, -y+1, z+1/2$ |
| (vii) $x, y+1, z$ | (viii) $-x+y+2, -x+2, z$ | (ix) $y, -x+y, z+1/2$ |

Tableau III-8 : Principales distances (Å) et angles (°) dans les polyèdres de NH₄[Fe(HPO₃)₂]

Fe(1)						
O(1)	1.997 (4)					
O(1 ⁱ)	88.77 (18)	1.997 (4)				
O(1 ⁱⁱ)	88.77 (18)	88.77 (18)	1.997 (4)			
O(2)	91.36 (10)	91.36 (10)	179.82 (19)	2.016 (4)		
O(2 ⁱ)	179.8 (2)	91.36 (10)	91.36 (10)	88.51 (15)	2.016 (4)	
O(2 ⁱⁱ)	91.36 (10)	179.8 (2)	91.36 (10)	88.51 (15)	88.51 (15)	2.016 (4)

P(1)					
O(1)	1.513 (4)				
O(1 ⁱⁱⁱ)	113.38 (15)	1.513 (4)			
O(1 ^{iv})	113.38 (15)	113.38 (15)	1.513 (4)		
H(1)	105.21 (19)	105.21 (19)	105.21 (19)	1.29 (12)	

P(2)					
O(2)	1.526 (4)				
O(2 ^v)	110.58 (15)	1.526 (4)			
O(2 ^{vi})	110.58 (15)	110.58 (15)	1.526 (4)		
H(2)	108.34 (16)	108.34 (16)	108.34 (15)	1.30 (5)	

Codes de symétrie(i) $-x+y+1, -x+1, z$ (iv) $-y+1, x-y+1, z$ (ii) $-y+1, x-y, z$ (v) $-y+2, x-y+1, z$ (iii) $-x+y, -x+1, z$ (vi) $-x+y+1, -x+2, z$

Tableau III-9 : Principales distances (Å) et angles (°) dans les polyèdres de Rb[Fe(HPO₃)₂]

Fe(1)						
O(1)	2.0031 (16)					
O(1 ⁱ)	88.93 (8)	2.0031 (16)				
O(1 ⁱⁱ)	88.93 (8)	88.93 (8)	2.0031 (16)			
O(2 ⁱⁱⁱ)	90.94 (5)	90.94 (5)	179.83 (8)	2.0119 (15)		
O(2 ^{iv})	179.83 (8)	90.94 (5)	90.94 (5)	89.18 (7)	2.0119 (15)	
O(2 ^v)	90.94 (5)	179.83 (8)	90.94 (5)	89.18 (7)	89.18 (7)	2.0119 (15)

P(1)				
O(1)	1.5163 (16)			
O(1 ^{vi})	113.28 (7)	1.5163 (16)		
O(1 ^{vii})	113.28 (7)	113.28 (7)	1.5163 (16)	
H(1)	105.33 (8)	105.33 (8)	105.33 (8)	1.22 (6)

P(2)				
O(2)	1.5321 (14)			
O(2 ^{viii})	110.29 (7)	1.5321 (14)		
O(2 ^{ix})	110.29 (7)	110.29 (7)	1.5321 (14)	
H(2)	108.64 (7)	108.64 (7)	108.64 (7)	1.21 (6)

Codes de symétrie

(i) -y+2, x-y+2, z

(iv) -x+y, -x+1, z

(vii) -x+y, -x+1, z

(ii) -x+y, -x+2, z

(v) y, -x+y+1, z+1/2

(viii) -x+y, -x, z

(iii) x-y+1, x+1, z+1/2

(vi) -y+1, x-y+1, z

(ix) -y, x-y, z

Les géométries des polyèdres MO_6 et HPO_3 sont similaires à celles observées dans les composés de la même famille.

Dans le cas des trois phases au vanadium, les octaèdres VO_6 présentent des distances $V-O$ variant de 1.994 (4) à 2.0165 (17) Å tandis que les angles cis et trans se situent respectivement dans les intervalles $88.3(2)$ - $91.43(12)^\circ$ et $179.6(2)$ - $179.94(13)^\circ$.

Pour les phases au fer, les distances $Fe-O$ varient de 1.997 (4) à 2.018 (2) Å et les angles cis et trans sont compris respectivement dans les intervalles $88.51(15)$ - $91.39(7)^\circ$ et $179.8(2)$ - $179.95(12)^\circ$.

Ces valeurs sont typiques pour le $V(III)$ et le $Fe(III)$ dans un environnement octaédrique. Les distances $V(III)-O$ observées sont très proches de celles de $Fe(III)-O$, en accord avec les rayons ioniques des cations trivalents de vanadium et de fer ($r_i(V^{3+})=0.640$ Å ; $r_i(Fe^{3+})=0.645$ Å) [4]. Chaque octaèdre MO_6 partage ses six sommets avec des groupements phosphites. Réciproquement, chaque pseudo-tétraèdre HPO_3 partage lui aussi ses trois atomes d'oxygène avec trois centres métalliques différents, menant ainsi à la formation de couches qui se développent dans le plan ab (Fig. III-7).

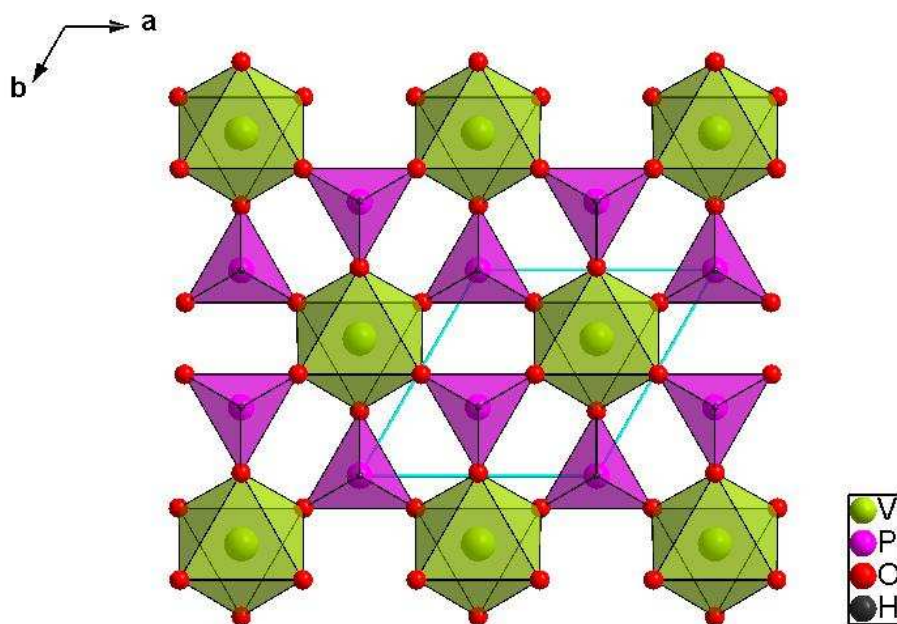


Figure III-7 : Projection de la structure de $K[V(HPO_3)_2]$ selon la direction $[001]$

Il en résulte des pseudo-tétraèdres HPO_3 qui présentent trois distances P–O identiques, correspondants aux liaisons P–O–M et une courte distance, correspondant à la liaison P–H. Dans les trois composés au vanadium, les liaisons P–O et P–H présentent respectivement des distances variant de 1.513 (2) à 1.5355 (16) Å et 1.20 (11) à 1.49 (10) Å.

Concernant les phases au fer, les distances P–O et P–H se situent respectivement dans les intervalles 1.513 (4)-1.5321 (14) Å et 1.20 (13)-1.409 (2) Å. Les angles O–P–O et H–P–O présentent des valeurs habituellement rencontrées dans les composés phosphites.

L'association des polyèdres MO_6 et HPO_3 conduit donc à une structure en feuillets formée par des couches anioniques $[\text{M}(\text{HPO}_3)_2]^-$ empilées le long de l'axe c (Fig.III-8).

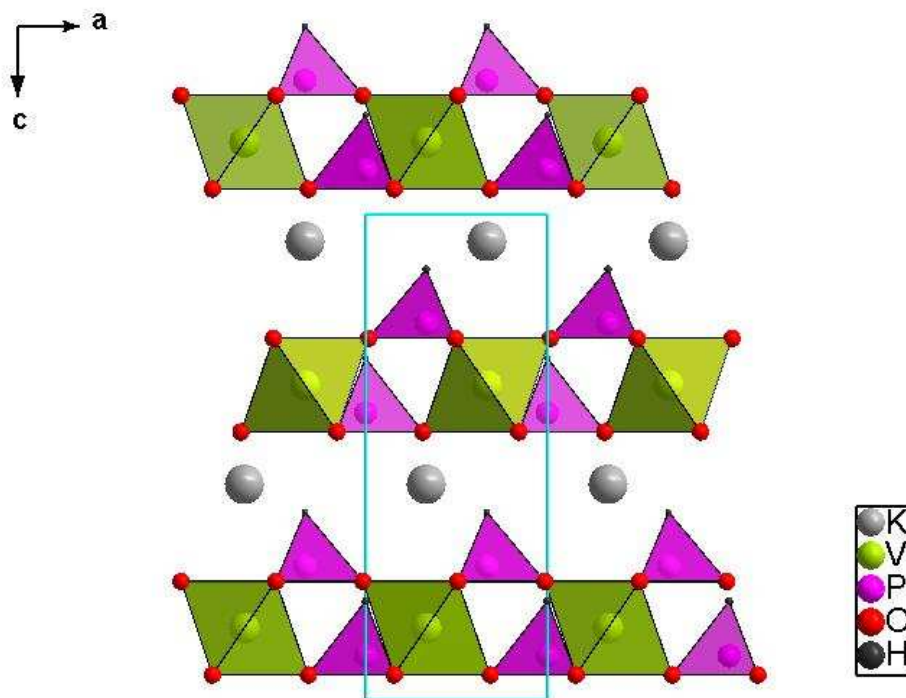


Figure III-8 : Projection de la structure de $\text{K}[\text{V}(\text{HPO}_3)_2]$ selon la direction $[010]$

Les cations alcalins, dans les phosphites **1**, **3**, **4** et **6**, sont localisés entre ces couches anioniques où ils occupent un seul type de site et présentent une coordinence de neuf en formant des liaisons de type ionique avec les atomes d'oxygène de la charpente. Chaque ion K^+ se trouve ainsi lié à trois proches voisins d'une couche et à six autres plus éloignés, appartenant à une couche adjacente (Fig. III-9). Chaque ion Rb^+ est quant à lui coordonné à six proches voisins d'une couche et à trois autres plus éloignés, appartenant à une couche adjacente. Les tableaux III-10 à III-13 regroupent les distances A–O dans les polyèdres de coordination des ions alcalins.

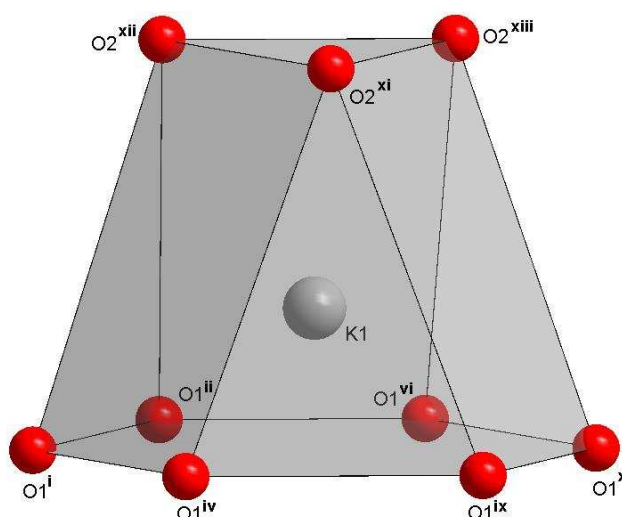


Figure III-9 : Environnement de l'ion potassium dans le composé $K[V(HPO_3)_2]$. [Codes de symétrie : (i) $x, y-1, z$; (ii) $-y-1, x-y+1, z$; (iv) $-x+y-2, -x-2, z$; (vi) $-x+y-2, -x-1, z$; (ix) $x-y, x+1, z+1/2$; (x) $-x-2, -y-1, z+1/2$; (xi) $y, -x+y-1, z+1/2$; (xii) $-y, x-y+1, z$; (xiii) $x+1, y, z$]

Tableau III-10 : Distances K–O (Å) dans le polyèdre de coordination de l'ion K⁺ dans le composé K[V(HPO₃)₂]

K(1)–O(2 ^{ix})	2.937 (5)
K(1)–O(2 ^x)	2.937 (5)
K(1)–O(2 ^{xi})	2.937 (5)
K(1)–O(1 ⁱ)	2.979 (2)
K(1)–O(1 ⁱⁱ)	2.979 (2)
K(1)–O(1 ^{iv})	2.979 (2)
K(1)–O(1 ^{vi})	2.979 (2)
K(1)–O(1 ^{xii})	2.979 (2)
K(1)–O(1 ^{xiii})	2.979 (2)

Codes de symétrie

- | | | |
|-----------------------|----------------------|-----------------------|
| (i) x, y-1, z | (ii) -y-1, x-y+1, z | (iv) -x+y-2, -x-2, z |
| (vi) -x+y-2, -x-1, z | (ix) x-y, x+1, z+1/2 | (x) -x-2, -y-1, z+1/2 |
| (xi) y, -x+y-1, z+1/2 | (xii) -y, x-y+1, z | (xiii) x+1, y, z |

Tableau III-11 : Distances Rb–O (Å) dans le polyèdre de coordination de l'ion Rb⁺ dans le composé Rb[V(HPO₃)₂]

Rb(1)–O(1)	3.0314 (13)
Rb(1)–O(1 ⁱ)	3.0314 (13)
Rb(1)–O(1 ⁱⁱ)	3.0314 (13)
Rb(1)–O(1 ^{xii})	3.0314 (13)
Rb(1)–O(1 ^{xiii})	3.0314 (13)
Rb(1)–O(1 ^{ix})	3.0314 (13)
Rb(1)–O(2)	3.044 (3)
Rb(1)–O(2 ⁱⁱ)	3.044 (3)
Rb(1)–O(2 ^{xiv})	3.044 (3)

Codes de symétrie

- | | | |
|---------------------|-----------------------|--------------------|
| (i) -x+y-2, -x-1, z | (ii) -y-1, x-y, z | (xii) -y, x-y+1, z |
| (xiii) x, y-1, z | (xiv) -x+y-1, -x-1, z | |

Tableau III-12 : Distances K–O (Å) dans le polyèdre de coordination de l'ion K⁺ dans le composé K[Fe(HPO₃)₂]

K(1)–O(2)	2.934 (3)
K(1)–O(2 ⁱ)	2.934 (3)
K(1)–O(2 ^{xi})	2.934 (3)
K(1)–O(1)	2.9611 (11)
K(1)–O(1 ⁱ)	2.9611 (11)
K(1)–O(1 ⁱⁱⁱ)	2.9611 (11)
K(1)–O(1 ^{vii})	2.9611 (11)
K(1)–O(1 ^{xi})	2.9611 (11)
K(1)–O(1 ^{xii})	2.9611 (11)

Codes de symétrie

(i) -y+1, x-y, z

(xii) -x+y+1, -x+1, z

(iii) -x+y+2, -x+1, z

(xii) -y, x-y-1, z

(vii) x, y+1, z

Tableau III-13 : Distances Rb–O (Å) dans le polyèdre de coordination de l'ion Rb⁺ dans le composé Rb[Fe(HPO₃)₂]

Rb(1)–O(2)	3.0235 (8)
Rb(1)–O(2 ^{vi})	3.0235 (8)
Rb(1)–O(2 ^{viii})	3.0235 (8)
Rb(1)–O(2 ^x)	3.0235 (8)
Rb(1)–O(2 ^{xi})	3.0235 (8)
Rb(1)–O(2 ^{xiii})	3.0235 (8)
Rb(1)–O(1 ^{vii})	3.0409 (19)
Rb(1)–O(1 ^{xiii})	3.0409 (19)
Rb(1)–O(1 ^{xiv})	3.0409 (19)

Codes de symétrie

(vi) -y+1, x-y+1, z

(x) -y+1, x-y, z

(xiii) -y+2, x-y+1, z

(vii) -x+y, -x+1, z

(xi) -x+y+1, -x+1, z

(xiv) x, y-1, z

(viii) -x+y, -x, z

(xii) x+1, y, z

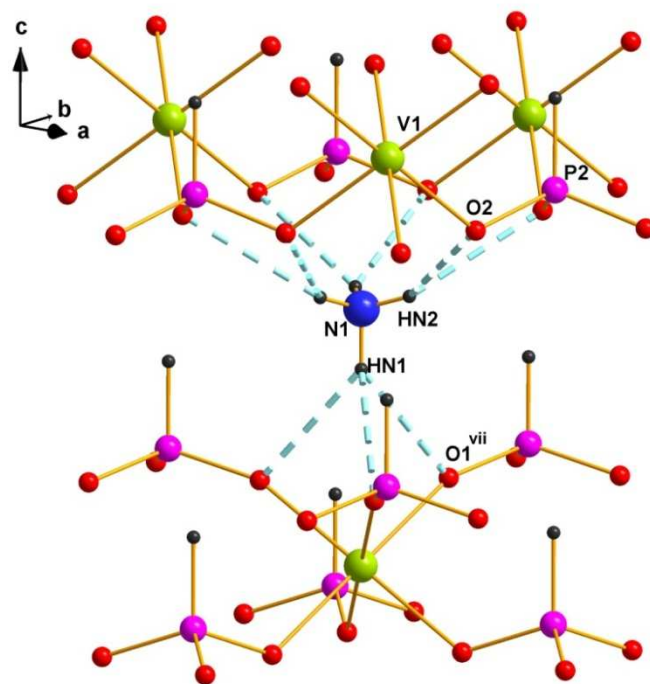
Dans les phosphites **1**, **3**, **4** et **6**, les longueurs de liaison A–O présentent, respectivement, des valeurs moyennes de 2.965 (3), 3.036 (2), 2.952 (2) et 3.029 (1) Å. Ces valeurs sont proches de celles déjà observées pour d'autres phosphites ou phosphates tels que $K_2Co(HPO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (2.789 (2) Å) [5], $K_2Zn_3(HPO_3)_4$ (2.861 (7) Å) [6] et $\alpha\text{-Rb}[V(HPO_4)_2]$ (3.05 (1) Å) [7].

Probablement en raison de sa taille, l'ion rubidium présente des distances Rb–O plus homogènes que celles de K–O.

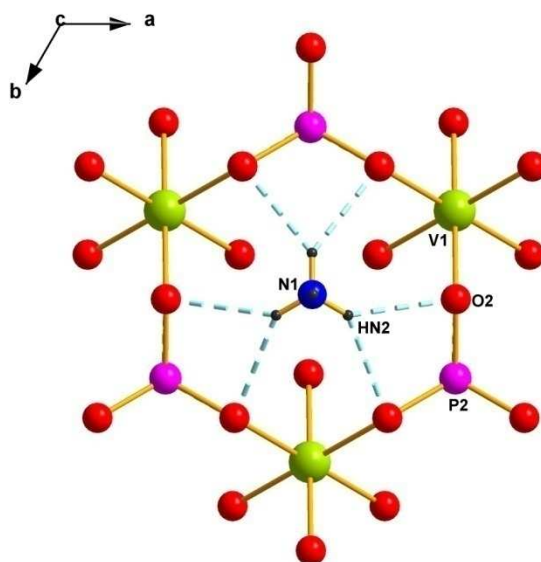
Les environnements adoptés par les ions alcalins sont en accord avec les résultats des calculs BVS menés à partir des formules de Brown et Altermatt. En effet, ces calculs conduisent, respectivement, dans le cas des composés **1**, **3**, **4** et **6** aux valeurs de 0.94, 1.11, 0.98 et 1.13 v.u. pour les alcalins ce qui confirme leur caractère monovalent.

Comme les cations alcalins, les ions ammonium quaternaires NH_4^+ sont localisés entre les couches $[M(HPO_3)_2]^-$ du réseau hôte. Ils présentent des distances N–H habituellement rencontrées pour ce cation et les angles H–N–H sont similaires à ceux correspondant à une hybridation sp^3 . Ainsi, dans le cas des composés **2** et **5**, les couches anioniques de la charpente sont maintenues ensemble grâce aux liaisons hydrogènes formées entre les ions NH_4^+ et les atomes d'oxygène de la charpente. Cet arrangement de liaisons hydrogène est illustré sur la figure III-10-a qui montre que l'ion ammonium est fermement fixé dans la structure au moyen de neuf liaisons hydrogènes N–H \cdots O. Les cations ammonium se trouvent ainsi localisés aux centres de fenêtres délimitées par six polyèdres (trois octaèdres et trois pyramides trigonales) de la couche supérieure (Fig. III-10-b).

Le tableau III-14 regroupe les détails des distances et des angles des liaisons hydrogène. Les calculs BVS effectués pour les cations NH_4^+ ont respectivement donné les valeurs de 0.96 et 0.98 v.u. pour les composés **2** et **5**. Ces résultats indiquent que l'environnement de liaisons hydrogène décrit est en accord avec la valence de l'ion ammonium. Ce type d'environnement a également été observé dans le phosphite de cobalt $(NH_4)_2[Co_2(HPO_3)_3]$ [8].



(a)



(b)

Figure III-10 : Formation des liaisons hydrogène dans le composé $\text{NH}_4[\text{V}(\text{HPO}_3)_2]$
 (a) Arrangement des liaisons hydrogène entre les ions NH_4^+ et le réseau hôte
 (b) Vue du cation NH_4^+ centré dans la fenêtre délimitée par six polyèdres

Tableau III-14 : Détails des distances (Å) et des angles (°) des liaisons hydrogène dans les composés $\text{NH}_4[\text{V}(\text{HPO}_3)_2]$ et $\text{NH}_4[\text{Fe}(\text{HPO}_3)_2]$

D–H···A	D–H (Å)	H···A (Å)	D···A (Å)	D–H···A (°)
<i>NH₄[V(HPO₃)₂]</i>				
N(1) – HN(1)···O(1) ^{vii}	0.89 (5)	2.37 (3)	3.086 (4)	137.1 (8)
N(1) – HN(2)···O(2)	0.7949 (12)	2.36	3.029 (2)	142.20 (15)
<i>NH₄[Fe(HPO₃)₂]</i>				
N(1) – HN(1)···O(1) ^{vii}	1.02 (5)	2.29 (4)	3.101 (9)	135.2 (9)
N(1) – HN(2)···O(2)	0.788 (3)	2.3558 (18)	3.013 (5)	141.5 (4)

Code de symétrie : (vii) y, -x+y+1, z-1/2

Concernant le phosphore, les valences électrostatiques sont calculées en considérant les groupements $(\text{PH})^{4+}$. Pour les phases au vanadium, les résultats sont respectivement, $(\text{P}(1)\text{H})^{4+}$: 3.88, 4.05, 3.86 v.u. et $(\text{P}(2)\text{H})^{4+}$: 3.96, 3.83, 4.07 v.u., pour les composés **1**, **2** et **3**. Pour les phases au fer, les calculs ont respectivement donné, $(\text{P}(1)\text{H})^{4+}$: 3.90, 4.07, 4.04 v.u. et $(\text{P}(2)\text{H})^{4+}$: 4.00, 3.93, 3.87 v.u. pour les composés **4**, **5** et **6**. Tous ces résultats sont en accord avec le degré d'oxydation du groupement $(\text{PH})^{4+}$.

L'utilisation du pentoxyde de vanadium(V) comme source de vanadium et l'obtention d'un phosphite de V(III) en fin de réaction indiquent la réduction du métal de transition au cours de la synthèse. La valence du vanadium dans notre composé a donc été vérifiée en utilisant les calculs BVS. Les valeurs trouvées sont, respectivement, de 2.98, 2.93 et 2.92 v.u. pour les composés **1**, **2** et **3**. Ces résultats confirment le caractère trivalent de cet élément dans les phosphites obtenus.

Une parenté structurale de nos phosphites avec la yavapaiite de formule $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2$ [9] et avec un composé mixte sélénate-sélénite $\text{RbFe}(\text{SeO}_4)(\text{SeO}_3)$ [10] peut être relevée. Le tableau III-15 regroupe les caractéristiques structurales essentielles de ces deux derniers composés ainsi que celles du phosphite $\text{K}[\text{V}(\text{HPO}_3)_2]$.

Tableau III-15 : Caractéristiques structurales de $\text{K}[\text{V}(\text{HPO}_3)_2]$, $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2$ et $\text{RbFe}(\text{SeO}_4)(\text{SeO}_3)$

Formule	$\text{K}[\text{V}(\text{HPO}_3)_2]$	$\text{KFe}(\text{SO}_4)_2$	$\text{RbFe}(\text{SeO}_4)(\text{SeO}_3)$
Système cristallin	Hexagonal	Monoclinique	Trigonal
Groupe d'espace	$P6_3mc$ (n°186)	$C2/m$ (n°12)	$R\bar{3}m$ (n°166)
Paramètres de maille	a=5.3294 (2) Å c=12.3130 (5) Å	a=8.152 (5) Å b=5.153 (4) Å c=7.877(5) Å $\beta = 94.90$ (7)°	a=5.339 (1) Å c=41.206 (8) Å
Volume	302.87 (2) Å ³	329.7 Å ³	1040.2 (3) Å ³
Z	2	2	6

Il est à noter que l'absence de l'axe d'ordre six dans la yavapaiite conduit à un abaissement de symétrie, d'hexagonale pour les structures de nos composés à monoclinique. Une autre différence remarquable entre $\text{K}[\text{V}(\text{HPO}_3)_2]$ et $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2$ concerne la construction des couches anioniques. Dans la structure du sulfate alun, les atomes d'oxygène non partagés des tétraèdres SO_4 sont orientés vers l'extérieur de la couche alors que dans les structures phosphites, tous les atomes d'hydrogène des pseudo-tétraèdres HPO_3 pointent dans la direction [00-1] (Fig. III-11-a et b).

Il est intéressant de mentionner que des structures de type yavapaiite ont déjà été observées dans certains phosphates de métaux de transition tels que $\text{BaTi}(\text{PO}_4)_2$ [11] et $\text{BaMo}(\text{PO}_4)_2$ [12] alors qu'à notre connaissance les six phases $\text{A}[\text{M}(\text{HPO}_3)_2]$ isolées sont les premiers phosphites de métaux de transition à adopter un type structural apparenté à celui de la yavapaiite.

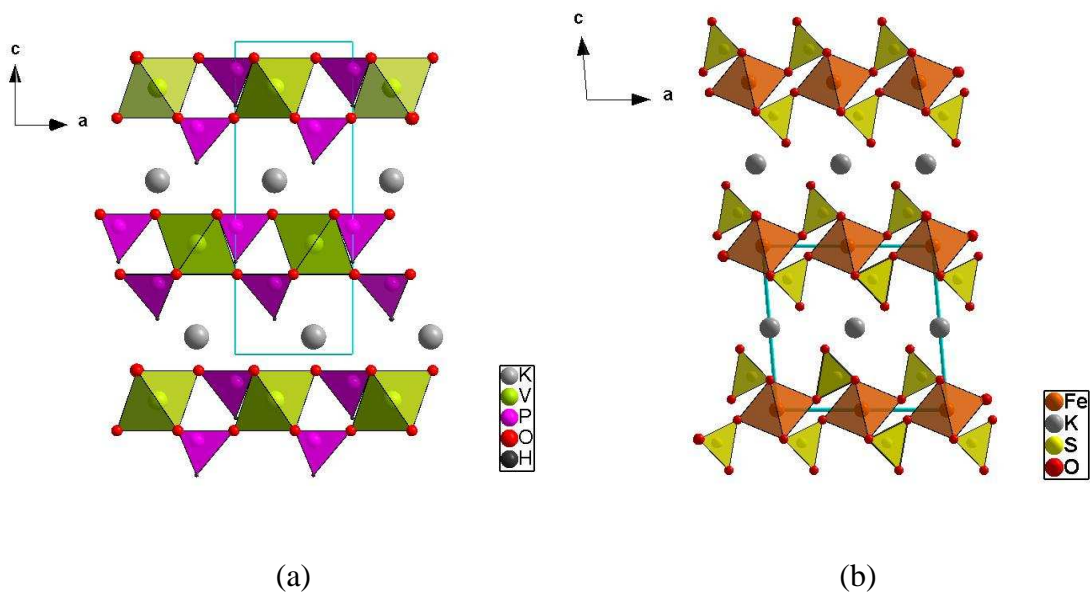


Figure III-11 : Projection selon la direction [010] des structures de
 (a) $\text{K}[\text{V}(\text{HPO}_3)_2]$ et (b) $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2$

Dans la structure du composé $\text{RbFe}(\text{SeO}_4)(\text{SeO}_3)$, les unités phosphites sont remplacées par les groupements sélénite $(\text{SeO}_3)^{2-}$ et sélénate $(\text{SeO}_4)^{2-}$; les atomes d'oxygène non partagés des groupements sélénate sont orientés vers l'espace interlamellaire, comme observé dans $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2$, mais contrairement au sulfate alun, le doublet libre du groupement sélénite s'oriente également vers la couche (Fig. III-12). Ceci résulte d'un arrangement similaire des pseudo-tétraèdres dans $\text{RbFe}(\text{SeO}_4)(\text{SeO}_3)$ et dans les six phosphites.

En raison de l'absence d'atomes d'oxygène terminaux orientés vers l'espace interlamellaire dans le cas des composés phosphites, les sites cationiques occupés par les ions monovalents (K^+ , NH_4^+ et Rb^+) sont définis par les atomes d'oxygène communs aux atomes de phosphore et aux métaux de transition : six atomes d'oxygène appartenant à une couche et trois autres appartenant à une couche adjacente. Lorsque les groupements sulfate et sélénate sont présents, six atomes d'oxygène de deux couches adjacentes et six atomes d'oxygène non partagés, définissent le site cationique.

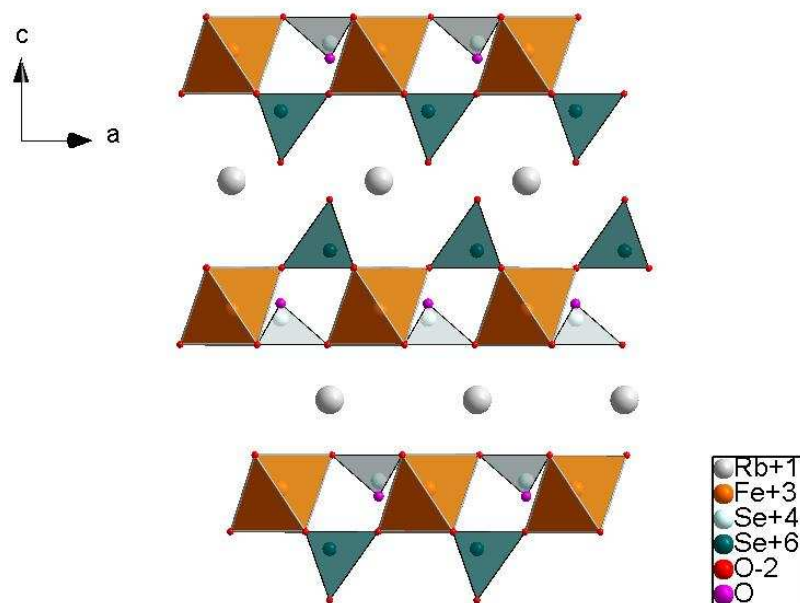


Figure III-12 : Projection selon la direction [010] de la structures de $\text{RbFe}(\text{SeO}_4)(\text{SeO}_3)$

Une différence entre les groupements sélénite et phosphite peut également être relevée : le site du rubidium défini entre deux couches sélénite est construit d'une façon très symétrique à partir de douze atomes d'oxygène alors que le site « 6+3 », relevé dans les composés phosphites, peut être observé dans le composé mixte sélénate-sélénite par un déplacement relatif de $2/3 a$, $1/3 b$ d'une couche par rapport à l'autre.

Enfin, il est intéressant de signaler que tout récemment, un nouveau phosphite d'indium $(\text{H}_3\text{O})[\text{In}(\text{HPO}_3)_2]$ [13], isotype de nos six composés a été isolé et caractérisé par une équipe de recherche chinoise.

IV. Analyses par spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouge des composés $K[V(HPO_3)_2]$ et $NH_4[V(HPO_3)_2]$ sont représentés respectivement sur les figures III-13 et III-14. À partir des données bibliographiques, nous avons pu effectuer une attribution des différentes bandes observées.

Le tableau III-16 regroupe les nombres d'onde des principales bandes observées dans les six composés étudiés. Nous relevons la présence de plusieurs bandes d'absorption caractéristiques des anions phosphites HPO_3^{2-} . Les bandes situées vers $2400-2500\text{ cm}^{-1}$ sont attribuées aux vibrations ν de la liaison P-H. Celles observées aux environs de 1100 cm^{-1} correspondent au mode d'élongation $\nu_{as}(PO_3)$ et les bandes relevées vers 1050 cm^{-1} sont attribuées au mode d'élongation $\nu_s(PO_3)$. Les bandes de déformation dans le plan (δ) des groupements PO_3 apparaissent entre 450 et 570 cm^{-1} . De ce fait, nous avons attribué les bandes observées vers $450-530\text{ cm}^{-1}$ au mode de déformation asymétrique dans le plan δ_{as} , alors que le mode de déformation symétrique δ_s apparaît vers $560-570\text{ cm}^{-1}$.

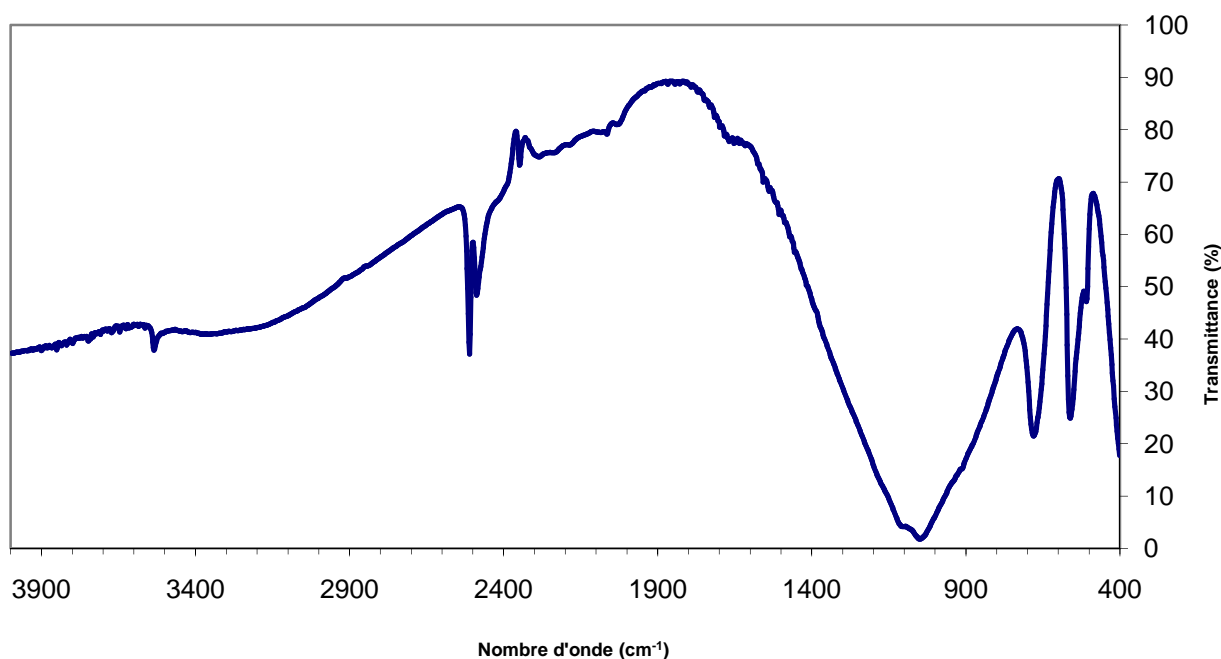


Figure III-13 : Spectre infrarouge de $K[V(HPO_3)_2]$

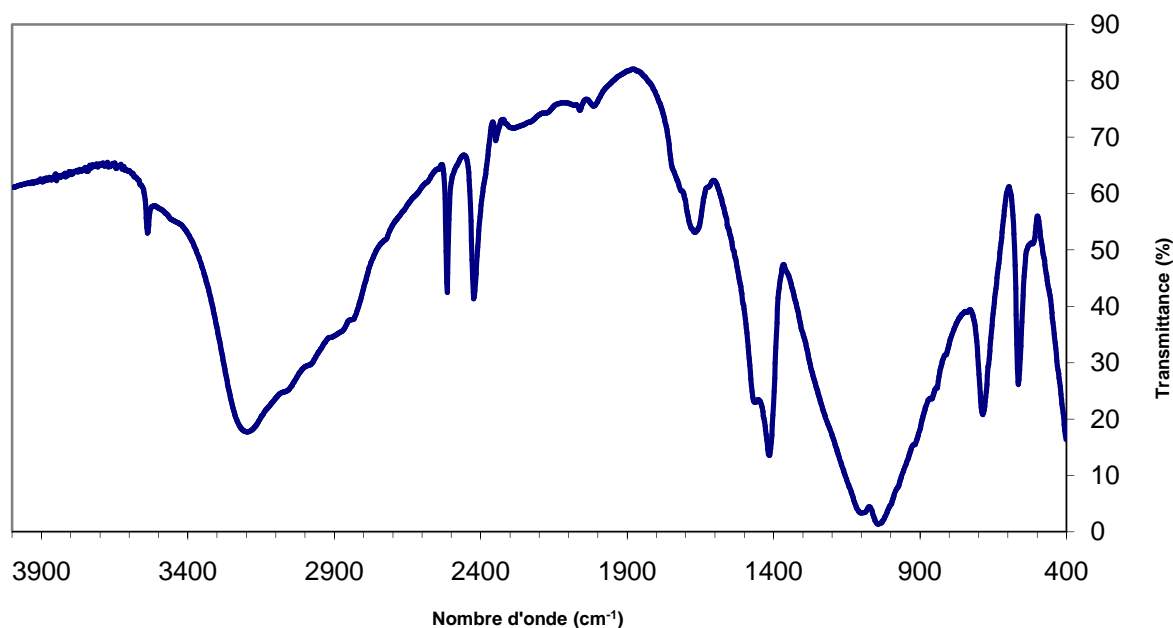


Figure III-14: Spectre infrarouge de $\text{NH}_4[\text{V}(\text{HPO}_3)_2]$

Les nombres d'onde relevés ici sont proches de ceux observés dans les composés présentant des liaisons analogues. L'existence de deux bandes correspondant à la liaison P – H est en accord avec la présence de deux sites cristallographiques indépendants pour les atomes de phosphore.

Tableau III-16 : Positions et attribution des principales bandes d'absorption dans les composés $\text{A}[\text{M}(\text{HPO}_3)_2]$

Position des bandes (cm^{-1})						Attribution
$\text{K}[\text{V}(\text{HPO}_3)_2]$	$\text{NH}_4[\text{V}(\text{HPO}_3)_2]$	$\text{Rb}[\text{V}(\text{HPO}_3)_2]$	$\text{K}[\text{Fe}(\text{HPO}_3)_2]$	$\text{NH}_4[\text{Fe}(\text{HPO}_3)_2]$	$\text{Rb}[\text{Fe}(\text{HPO}_3)_2]$	
2510	2514	2508	2514	2518	2512	$\nu(\text{PH})$
2489	2424	2422	2483	2420	2416	
1118	1114	1120	1089	1086	1093	$\nu_{\text{as}}(\text{PO}_3)$
1062	1053	1066	1049	1047	1057	$\nu_{\text{s}}(\text{PO}_3)$
565	565	563	567	567	563	$\delta_{\text{s}}(\text{PO}_3)$
524	528	509	455	492	455	$\delta_{\text{as}}(\text{PO}_3)$

Des bandes d'absorption supplémentaires sont observées dans les spectres des deux phosphites à l'ammonium. Elles sont liées à la présence des groupements NH_4^+ et se situent aux environs de 3200, 1470 et 1417 cm^{-1} .

V. Analyses thermiques

Les six composés $A[M(\text{HPO}_3)_2]$ isolés ont fait l'objet d'analyses thermogravimétriques. Celles-ci ont été effectuées dans des creusets en alumine sous air puis sous azote U jusqu'à 1073 K.

Les variations de masse enregistrées au cours de ces analyses sont rassemblées dans le tableau III-17. Les produits obtenus après traitement thermique ont été caractérisés par diffraction des rayons X sur poudre ; les informations recueillies sont également rapportées dans ce tableau.

Tableau III-17 : Résultats des caractérisations par diffraction X sur poudre et variations de masse expérimentale et théorique après analyse ATG pour les six phosphites

Phosphite	Sous air			Sous azote		
	Résultat XRD	Variation de masse		Résultat XRD	Variation de masse	
		calculée	observée		calculée	observée
$\text{K}[\text{V}(\text{HPO}_3)_2]$	$\text{K}_2\text{V}_3\text{P}_4\text{O}_{17}$ + phase(s) non identifiée(s)	/	+7.9 %	KVP_2O_7	+5.6 %	-1.6 %
$\text{Rb}[\text{V}(\text{HPO}_3)_2]$	$\text{Rb}_2\text{V}_3\text{P}_4\text{O}_{17}$ + phase(s) non identifiée(s)	/	+6.2 %	RbVP_2O_7	+4.7 %	-1.4 %
$\text{K}[\text{Fe}(\text{HPO}_3)_2]$	KFeP_2O_7	+5.5 %	+4.4 %	Phase(s) non identifiée(s)	/	-2.6 %
$\text{Rb}[\text{Fe}(\text{HPO}_3)_2]$	RbFeP_2O_7	+4.6 %	+3.8 %	Produit amorphe	/	-1.9 %
$\text{NH}_4[\text{V}(\text{HPO}_3)_2]$	Mélange de phases monoclinique et quadratique de $\text{VO}(\text{P}_2\text{O}_6)$	-1.8 %	-4.6 %	Produit amorphe	/	-9.1 %
$\text{NH}_4[\text{Fe}(\text{HPO}_3)_2]$	phase(s) non identifiée(s)	/	-7 %	$\text{Fe}(\text{PO}_3)_2$	-8.6 %	-15.9 %

De façon générale, la décomposition d'un matériau phosphite peut entraîner un départ de gaz hydrogène H_2 et/ou de phosphine PH_3 et/ou de molécules d'eau. Ceci explique les difficultés à établir un processus de décomposition.

Sous air, les six composés présentent une stabilité thermique allant en moyenne jusqu'à 600 K et suivant la nature de l'élément A, deux comportements distincts sont observés : un comportement assez similaire est relevé pour les quatre phosphites comportant un alcalin et un autre pour les deux phosphites à l'ammonium.

Pour les phosphites au potassium et au rubidium, une très légère perte de masse est d'abord observée, suivie d'un faible gain de masse jusqu'à la température finale d'analyse (Figs. III-15 et III-16).

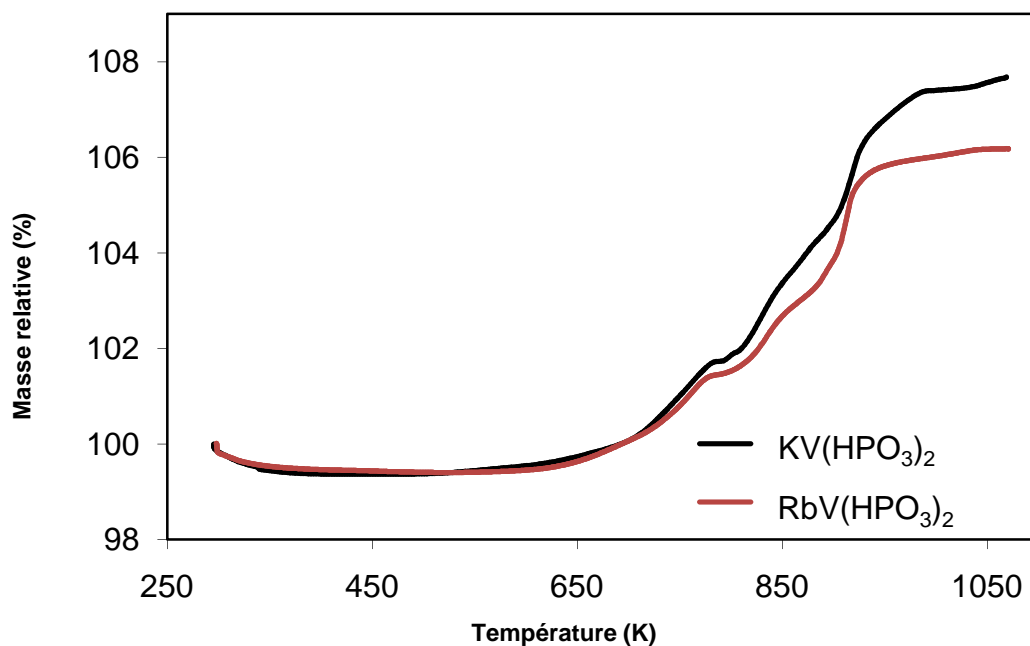


Figure III-15 : Thermogrammes sous air des composés $A[V(HPO_3)_2]$ ($A=K, Rb$)

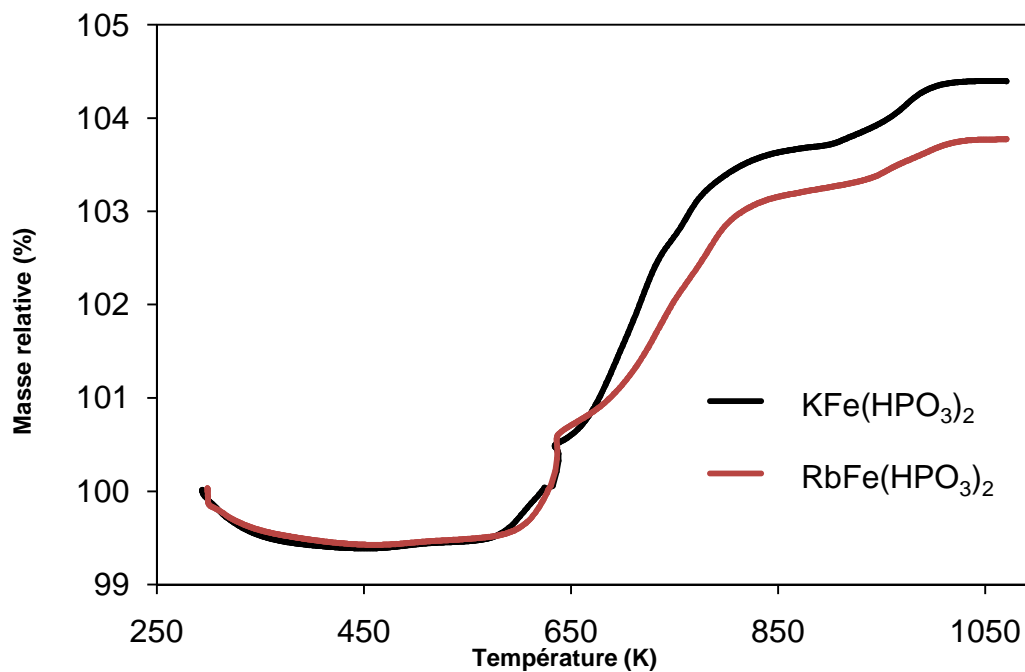


Figure III-16 : Thermogrammes sous air des composés $A[Fe(HPO_3)_2]$ ($A=K, Rb$)

La caractérisation des produits finaux, par diffraction des rayons X, révèle la formation de AFeP_2O_7 [14, 15] pour les composés au fer et $\text{A}_2\text{V}_3\text{P}_4\text{O}_{17}$ [16, 17] pour les composés au vanadium avec $\text{A}=\text{K}$ ou Rb . Ces résultats indiquent l'oxydation des groupements phosphites en pyrophosphates probablement suivant la réaction suivante : $2 \text{HPO}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{P}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$. Le vanadium voit son degré d'oxydation passer de +3 à +4.

Un mécanisme de décomposition simple peut être proposé pour la décomposition des deux phosphites alcalins de fer : $\text{A}[\text{Fe}(\text{HPO}_3)_2] + \text{O}_2 \rightarrow \text{AFeP}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ avec, $\text{A}=\text{K}$ ou Rb . Tenant compte de ce mécanisme, les gains de masse théoriques sont en accord avec les valeurs expérimentales. L'explication de la décomposition totale des phosphites de vanadium nécessite quant à elle la présence d'une (de) phase(s) supplémentaire(s).

Pour les composés à l'ammonium, le comportement est sensiblement différent : une légère perte de masse est d'abord observée suivie d'une diminution plus importante, notamment dans le cas du fer, et ce jusqu'à la température finale d'analyse (Fig. III-17). Ce comportement peut être associé à un départ de molécules d'ammoniac NH_3 suivi par une élimination de molécules d'eau menant ainsi à la formation de phosphates condensés.

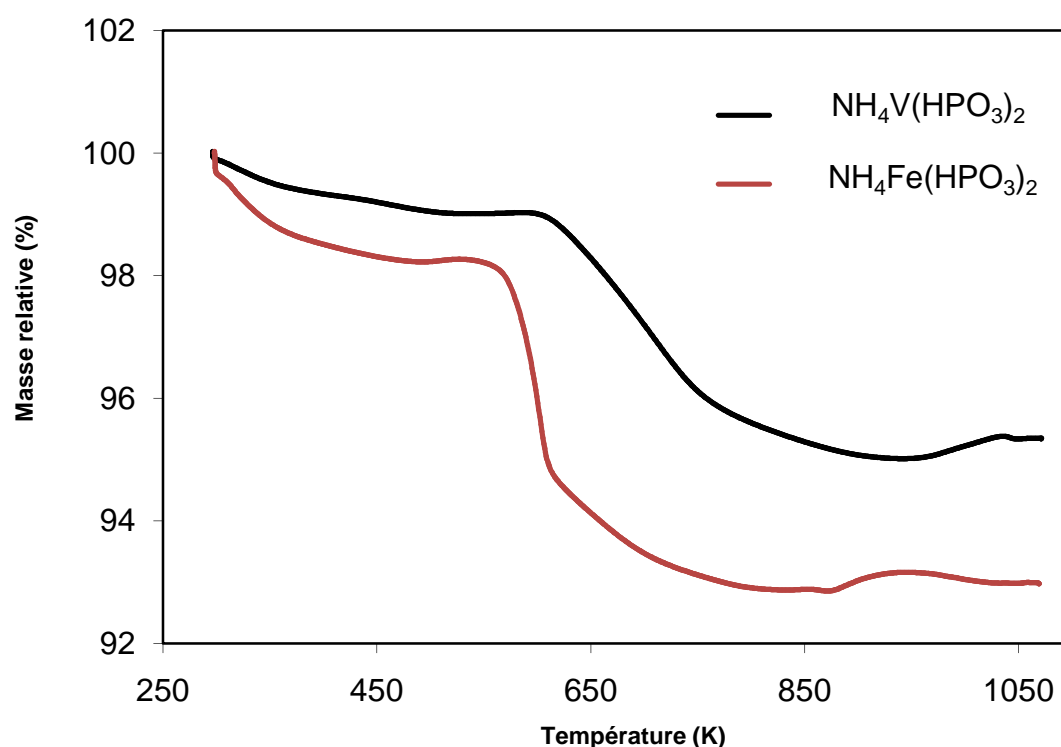


Figure III-17: Thermogrammes sous air des composés $\text{NH}_4[\text{M}(\text{HPO}_3)_2]$ ($\text{M}=\text{V}$, Fe)

L'étude du diffractogramme du résidu obtenu après ATG du phosphite NH_4/V , révèle la présence simultanée des phases quadratique et monoclinique du composé $\text{VO}(\text{P}_2\text{O}_6)$ [18, 19] alors que la structure du solide récupéré après analyse thermique du phosphite NH_4/Fe reste quant à elle non élucidée.

Sous azote, des pertes de masse sont enregistrées pour l'ensemble des six composés (Figs. III-18, III-19 et III-20) et ce sont les phosphites $\text{A}[\text{V}(\text{HPO}_3)_2]$ avec $\text{A}=\text{K}, \text{Rb}$ qui se distinguent par le plus large domaine de stabilité avec un début de décomposition aux environs de 840 K. Après traitement thermique de ces deux phosphites alcalins de vanadium, la diffraction des rayons X révèle la présence de la phase AVP_2O_7 avec $\text{A}=\text{K}$ ou Rb [20, 21]. Cependant, les pertes de masse calculée et expérimentale ne sont pas en accord. Pour les composés alcalins de fer, le produit final n'a pas pu être identifié dans le cas du potassium alors qu'il s'est avéré amorphe pour celui du rubidium. Dans le cas des deux phosphites avec l'ammonium, la diffraction des rayons X révèle la présence d'un produit amorphe pour le composé au vanadium alors que la phase $\text{Fe}(\text{PO}_3)_2$ [22] est obtenue pour le composé au fer. Mais là encore, le processus de décomposition est difficile à établir.

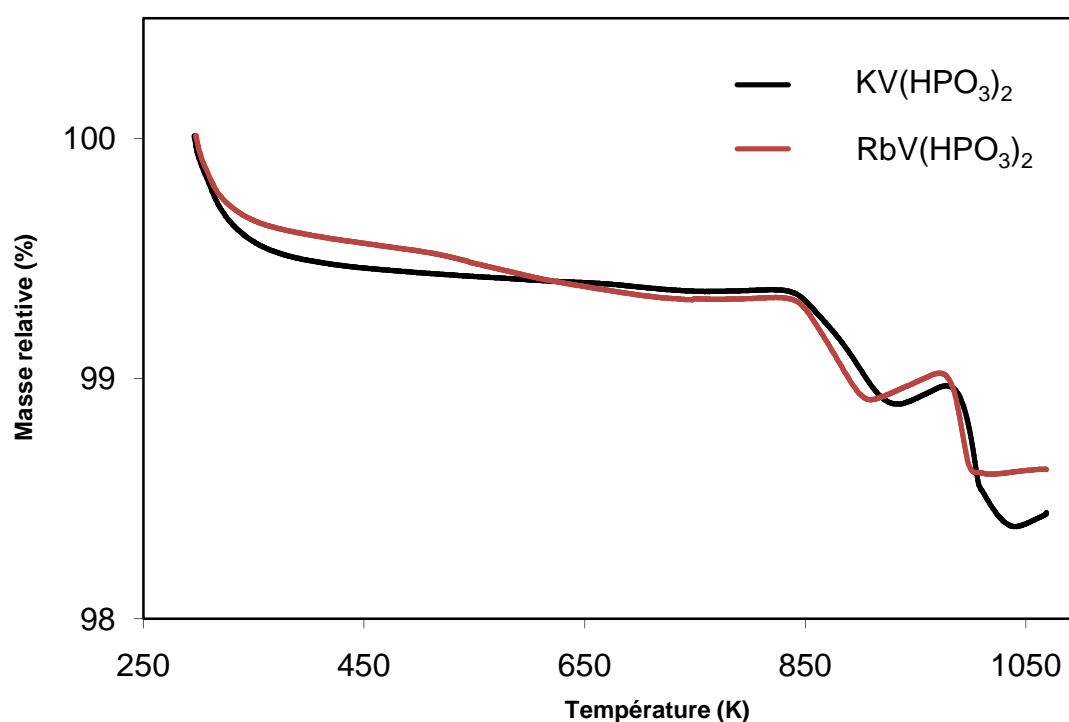


Figure III-18 : Thermogrammes sous azote des composés $\text{A}[\text{V}(\text{HPO}_3)_2]$ ($\text{A}=\text{K}, \text{Rb}$)

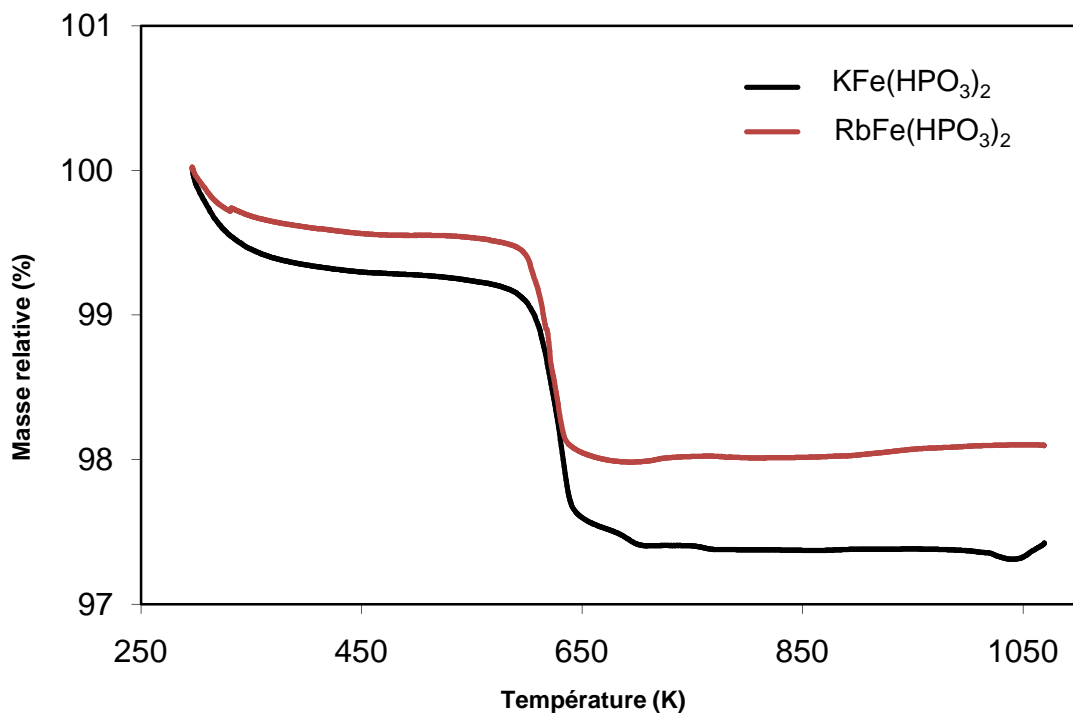


Figure III-19 : Thermogrammes sous azote des composés $\text{A}[\text{Fe}(\text{HPO}_3)_2]$ ($\text{A}=\text{K}, \text{Rb}$)

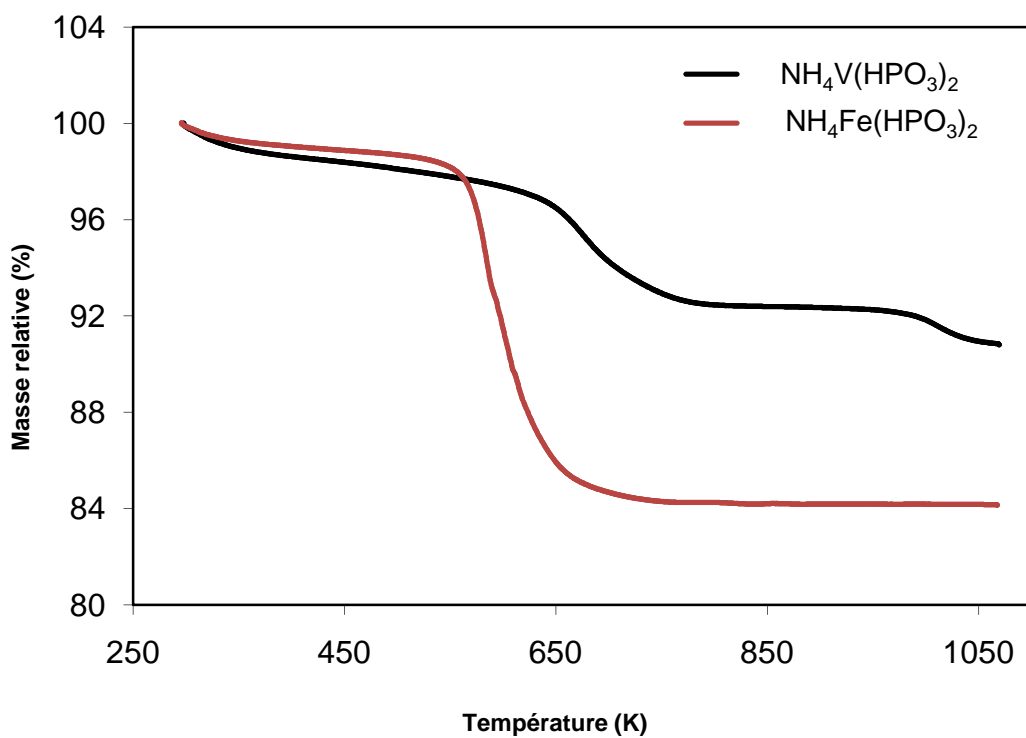


Figure III-20: Thermogrammes sous azote des composés $\text{NH}_4[\text{M}(\text{HPO}_3)_2]$ ($\text{M}=\text{V}, \text{Fe}$)

Les analyses DSC ont été réalisées jusqu'à 773 K.

Les courbes obtenues pour les vanadophosphites alcalins $K[V(HPO_3)_2]$ et $Rb[V(HPO_3)_2]$ (Figs. III-21 et III-22) sont en accord avec les résultats TG et confirment la stabilité thermique de ces deux composés jusqu'à la température finale d'analyse. La courbe DSC de $NH_4[V(HPO_3)_2]$ (Fig. III-23) est également en accord avec son thermogramme TG. En effet, la présence d'un large pic endothermique aux environs de 700 K coïncide avec la première étape de sa décomposition thermique.

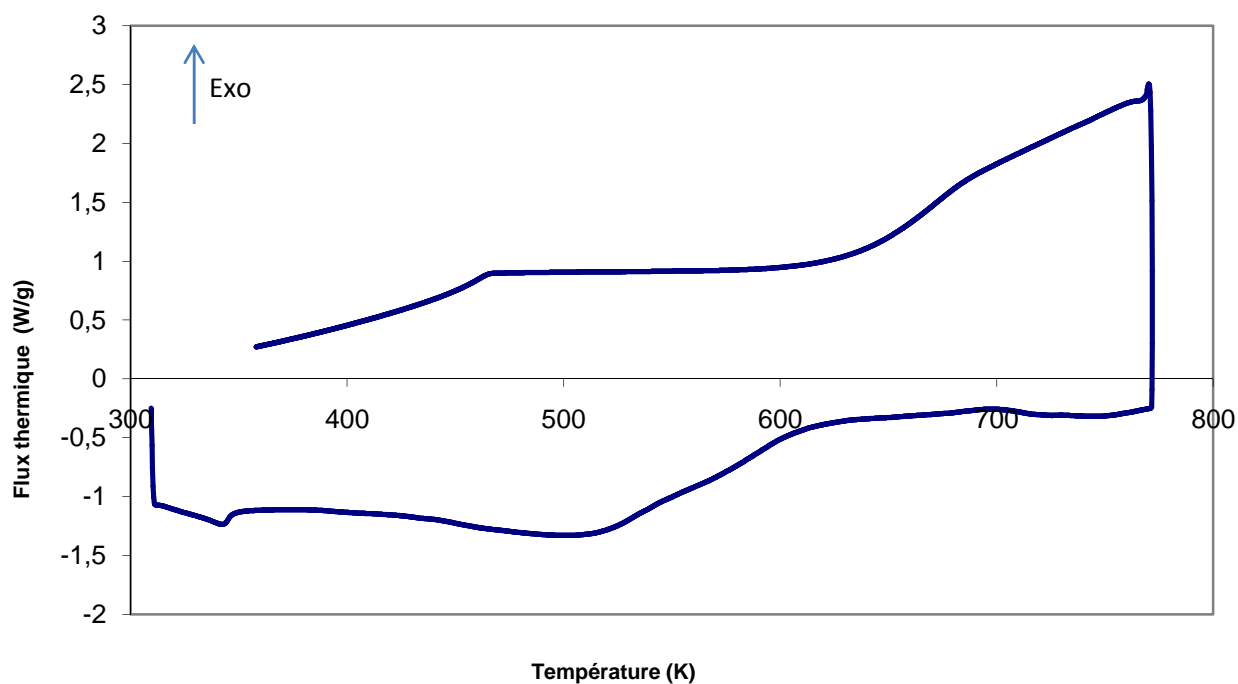


Figure III-21 : Courbe DSC de $K[V(HPO_3)_2]$

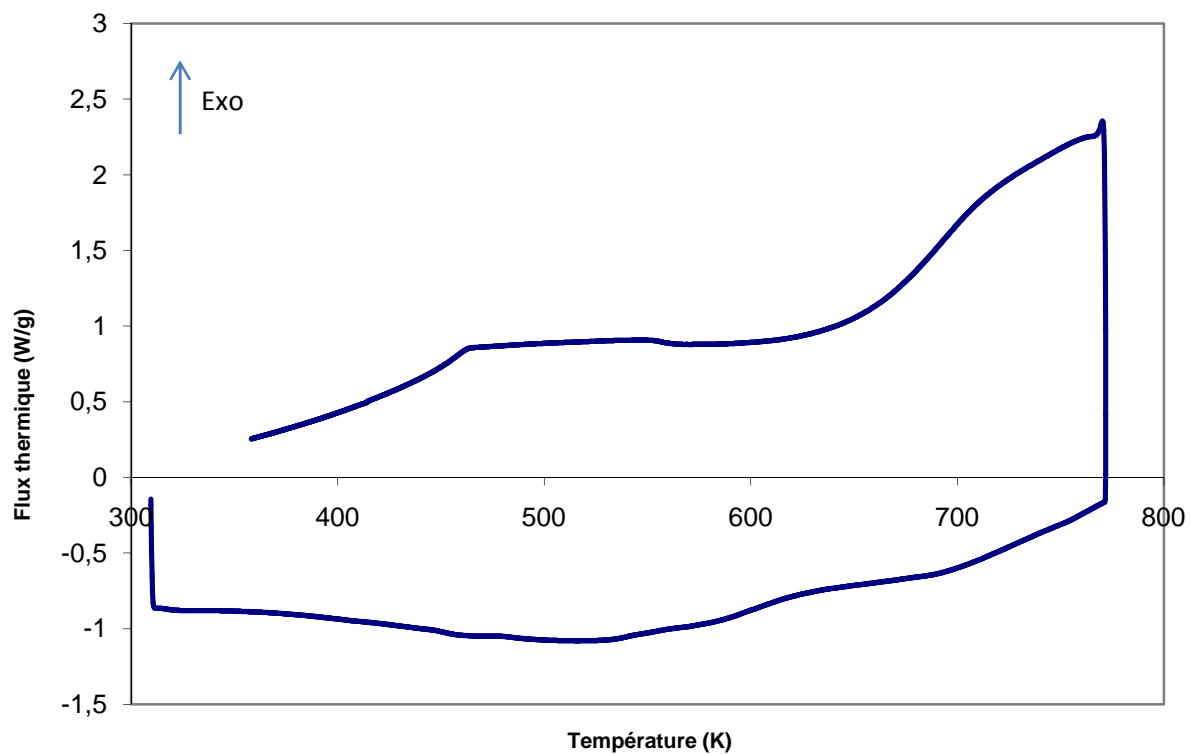


Figure III-22 : Courbe DSC de $\text{Rb}[\text{V}(\text{HPO}_3)_2]$

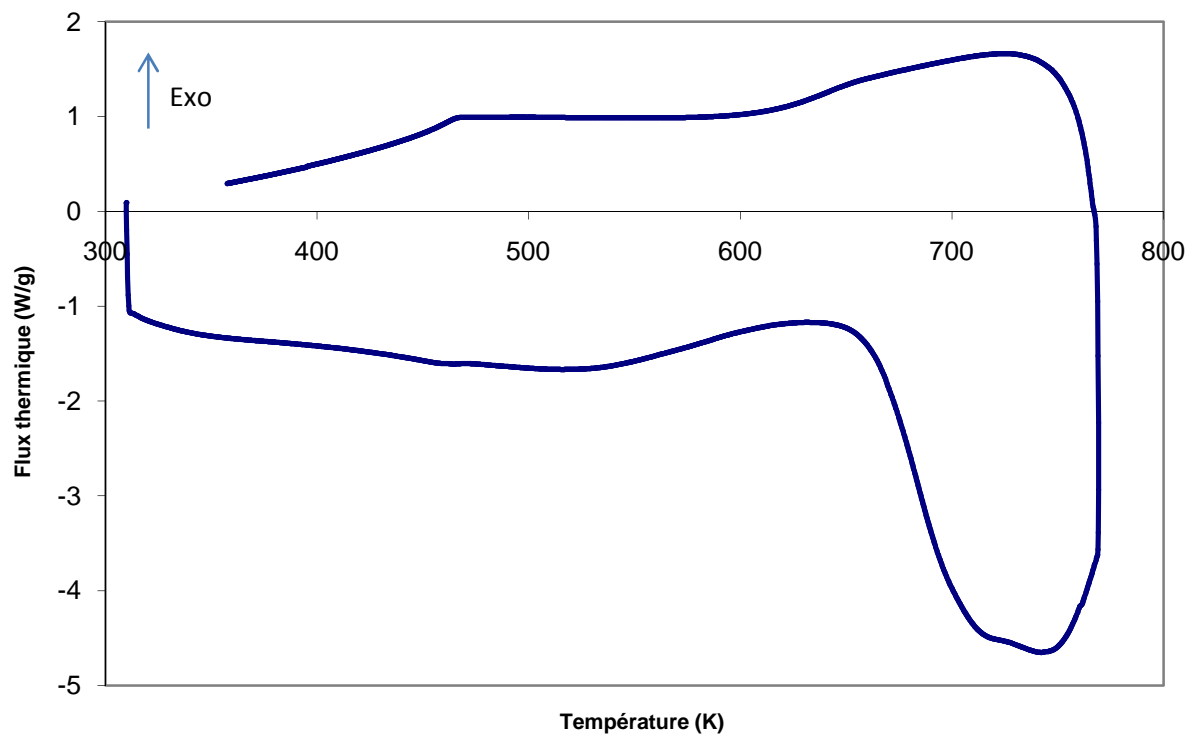


Figure III-23 : Courbe DSC de $\text{NH}_4[\text{V}(\text{HPO}_3)_2]$

Les courbes DSC des deux phosphites alcalins de fer $K[Fe(HPO_3)_2]$ et $Rb[Fe(HPO_3)_2]$ (Figs. III-24 et III-25) présentent quant à elles des pics endothermique et exothermique. Aux températures de ces pics correspondent les pertes de masse observées au cours de l'analyse thermogravimétrique de ces deux composés.

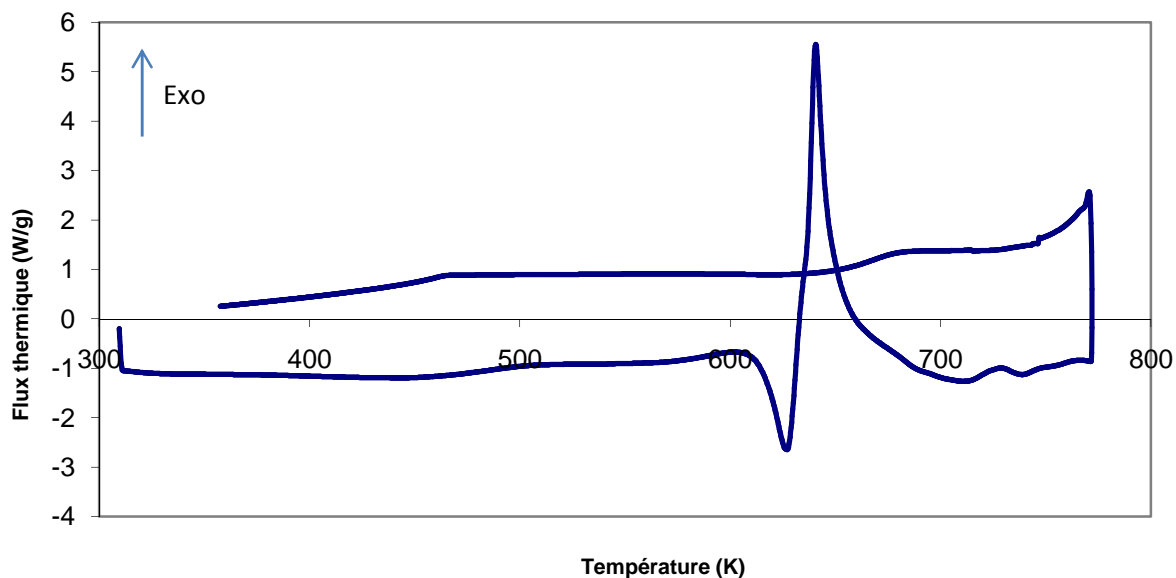


Figure III-24: Courbe DSC de $K[Fe(HPO_3)_2]$

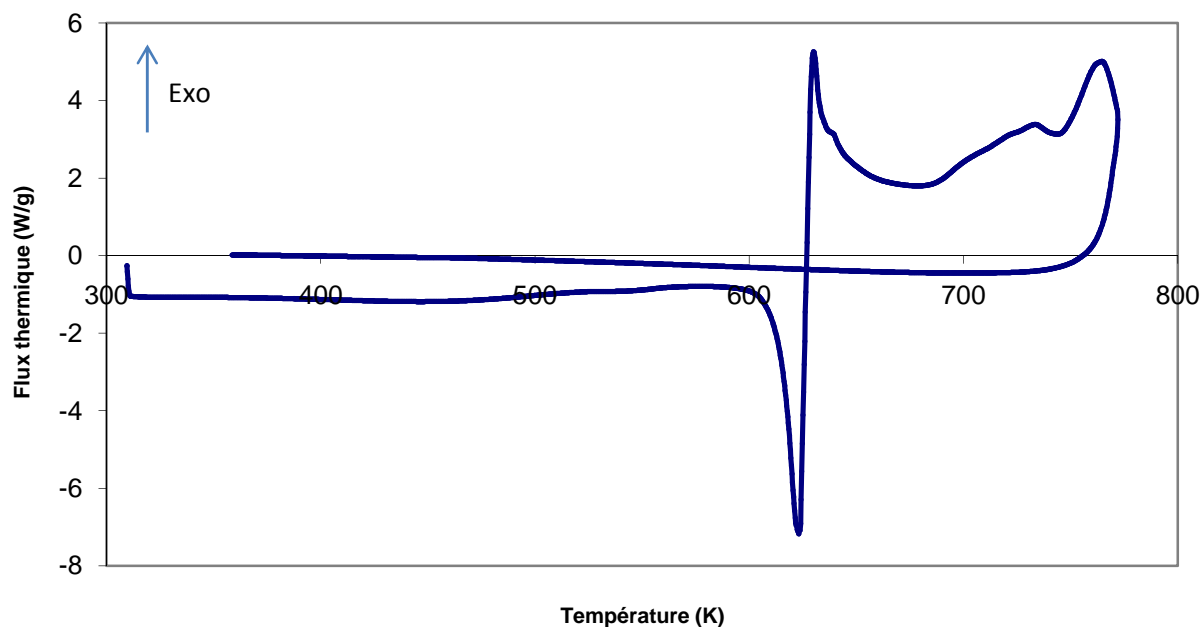


Figure III-25 : Courbe DSC de $Rb[Fe(HPO_3)_2]$

Deux pics endothermiques sont relevés sur la courbe DSC de $\text{NH}_4[\text{Fe}(\text{HPO}_3)_2]$ (Fig. III-26). La présence de ces pics suggère que le processus de décomposition de ce phosphite se déroule en deux étapes au minimum. De plus, le tracé de la courbe DTG - thermogravimétrique différentielle : $\frac{d\Delta m}{dT} = f(T)$ - de ce composé (Fig. III-27) révèle la présence d'un premier pic bien défini suivi d'une succession de petits pics. Ceci nous amène à penser que la formation de la phase $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{PO}_3)_2$, identifiée à la fin de l'analyse thermogravimétrique, se déroule selon un processus complexe mettant en jeu plusieurs étapes. Des départs de NH_3 et de H_2 peuvent être d'abord vraisemblablement envisagés, suivis d'une réduction du fer(III) en fer(II) et d'une oxydation du P(III) en P(V). Un réarrangement des atomes de la structure conduirait alors à la formation de la charpente tridimensionnelle du phosphate de fer(II).

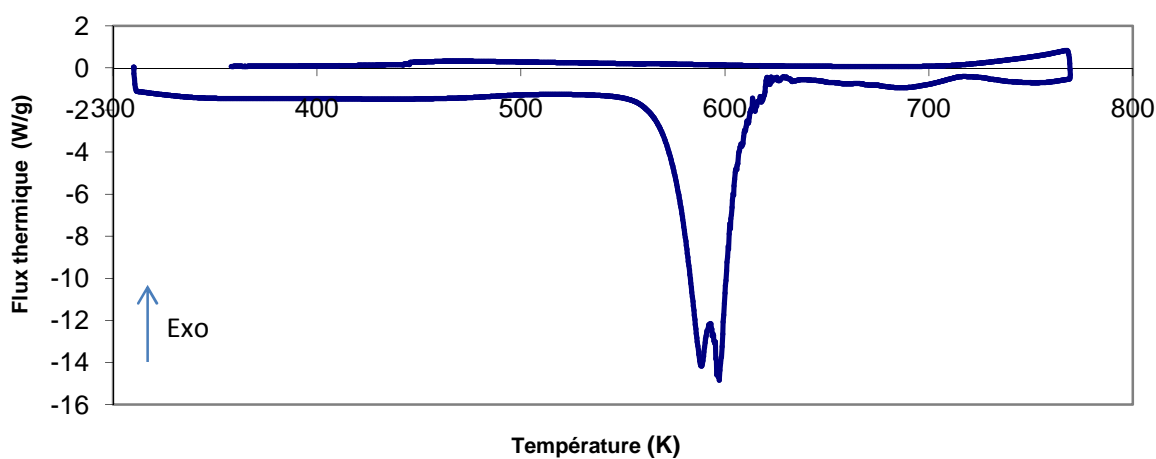


Figure III-26 : Courbe DSC de $\text{NH}_4[\text{Fe}(\text{HPO}_3)_2]$

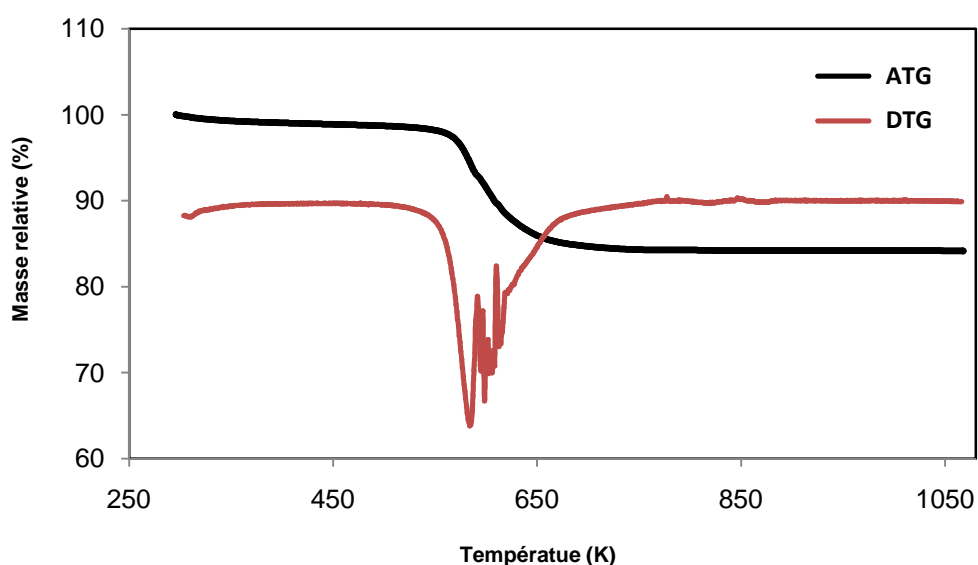


Figure III-27 : Données thermogravimétriques du composé $\text{NH}_4[\text{Fe}(\text{HPO}_3)_2]$

VI. Études magnétiques

Pour chacun des six phosphites $A[M(HPO_3)_2]$, les mesures magnétiques ont été effectuées entre 2 et 300 K sous un champ de 5 kOe. Les masses utilisées sont regroupées dans le tableau III-18. Les données expérimentales ont été corrigées des contributions diamagnétiques des différents ions.

Tableau III-18 : Masse des échantillons utilisés pour les mesures magnétiques

Phosphite A/M	K/V	NH ₄ /V	Rb/V	K/Fe	NH ₄ /Fe	Rb/Fe
Masse (mg)	26.0	35.3	19.4	71.6	19.9	47.0

Les courbes de la susceptibilité magnétique molaire résultante en fonction de la température « $\chi=f(T)$ » sont reportées sur les figures III-28 et III-29 et les tracés représentant la variation thermique de l'inverse de la susceptibilité molaire « $1/\chi=f(T)$ » sont donnés sur les figures III-30 et III-31, respectivement pour les phases au vanadium et au fer.

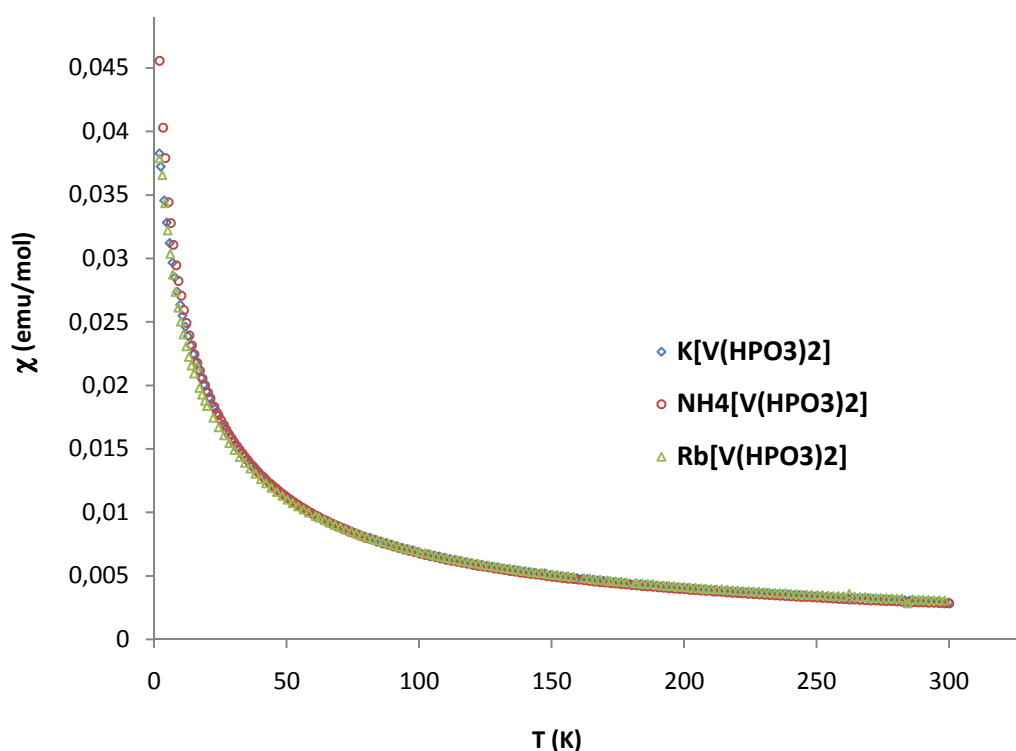


Figure III-28: Susceptibilité molaire en fonction de la température : $\chi=f(T)$ pour les phosphites $A[V(HPO_3)_2]$

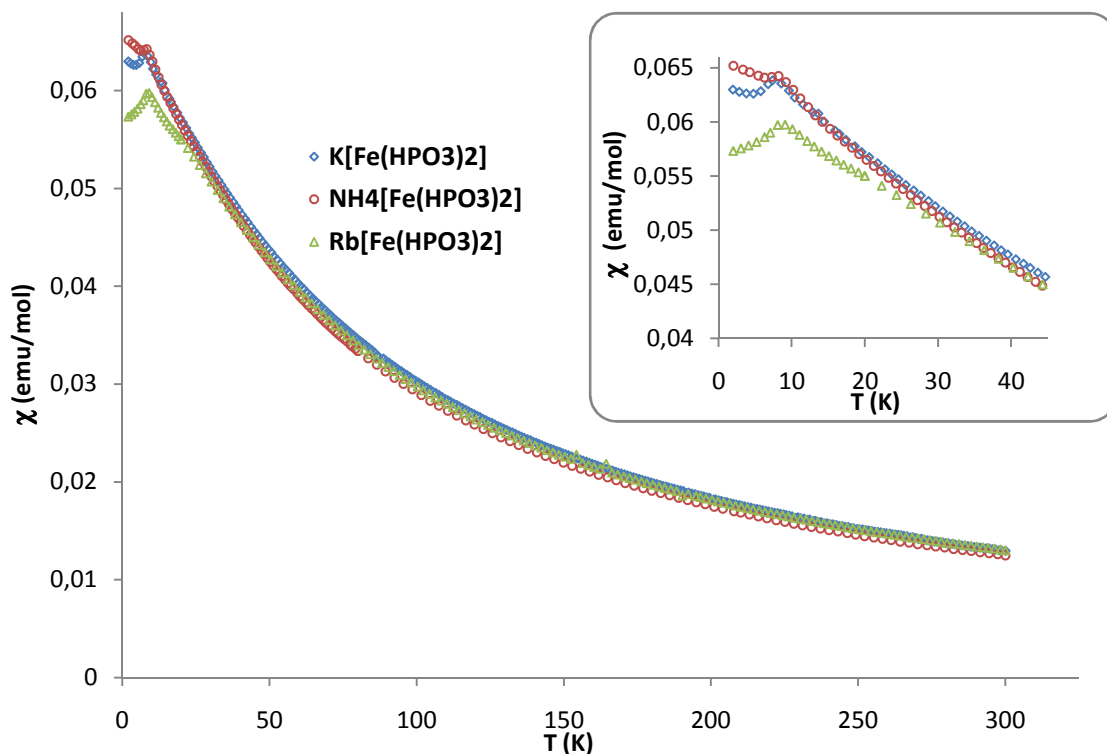


Figure III-29: Susceptibilité molaire en fonction de la température : $\chi=f(T)$ pour les phosphites $\text{A}[\text{Fe}(\text{HPO}_3)_2]$. La partie basse température est représentée en insert.

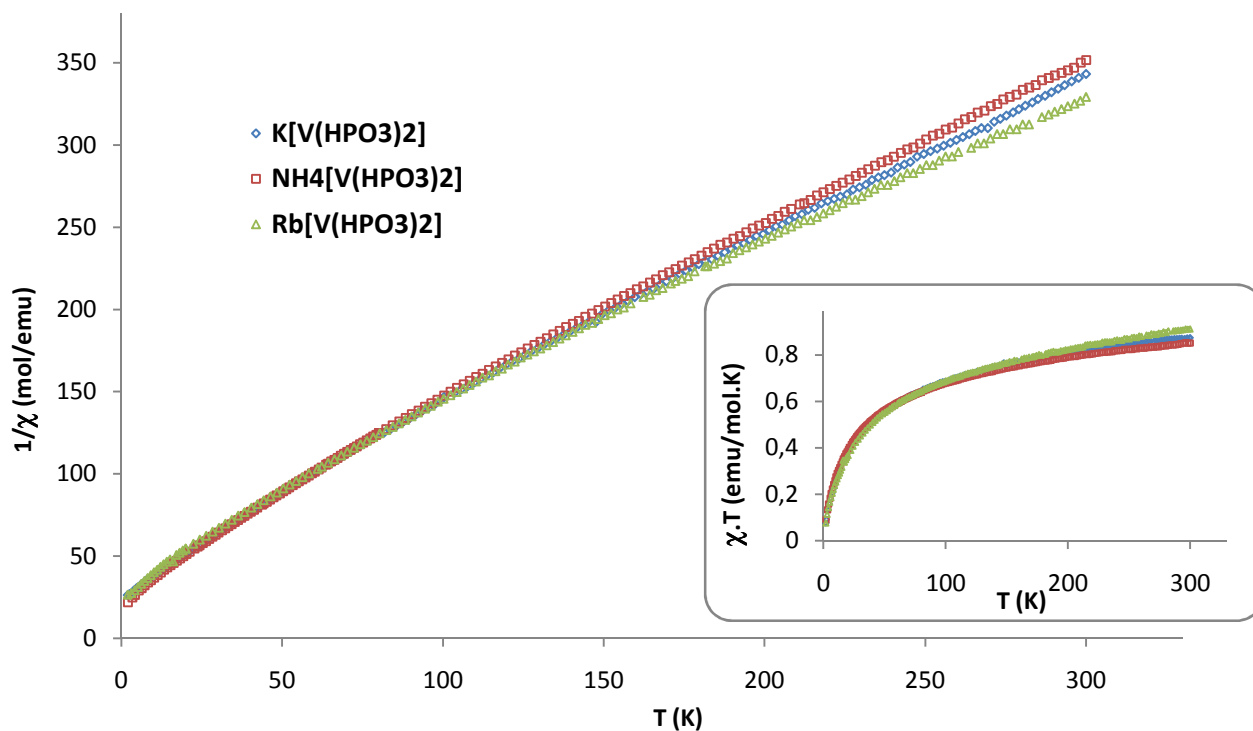


Figure III-30 : Inverse de la susceptibilité molaire en fonction de la température : $1/\chi=f(T)$ pour les phosphites $\text{A}[\text{V}(\text{HPO}_3)_2]$. Les courbes $\chi \cdot T=f(T)$ sont données en insert.

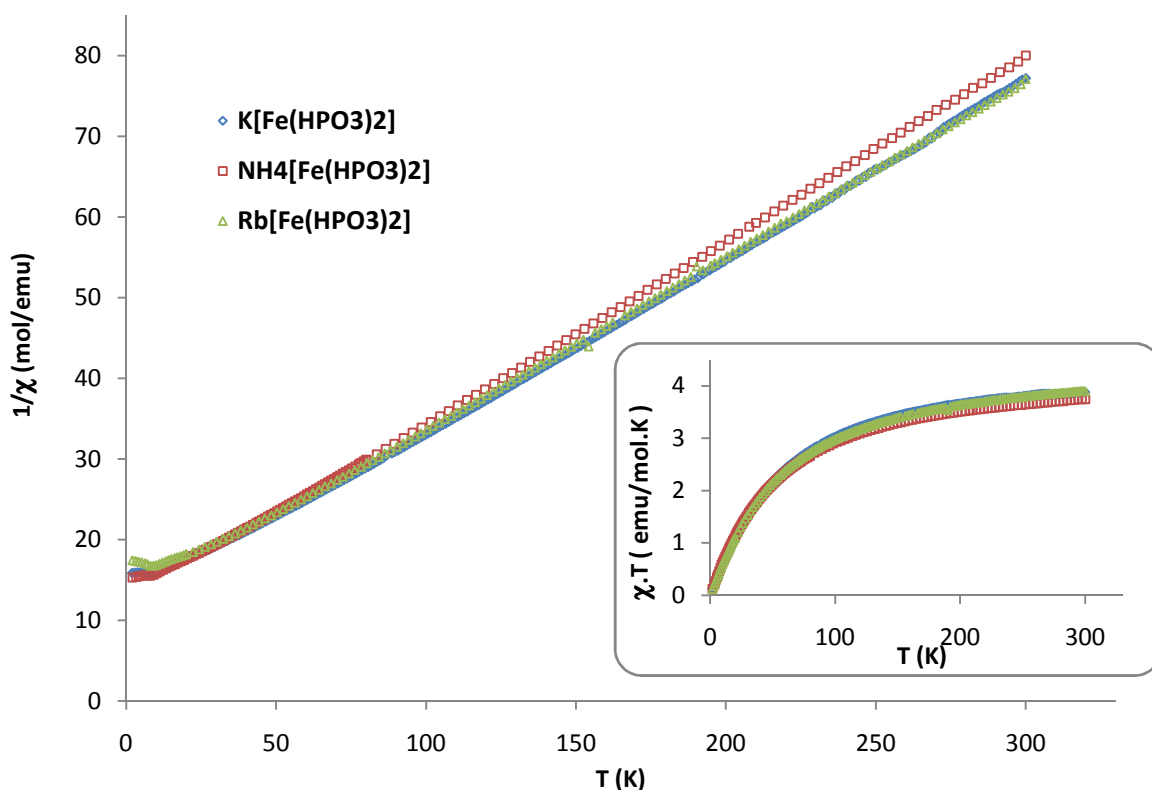


Figure III-31: Inverse de la susceptibilité molaire en fonction de la température : $1/\chi=f(T)$ pour les phosphites $A[Fe(HPO_3)_2]$. Les courbes $\chi.T=f(T)$ sont données en insert.

Pour l'ensemble des composés et jusqu'à basse température, l'évolution de la susceptibilité magnétique traduit un comportement paramagnétique de type Curie-Weiss d'équation : $\chi = \frac{C}{T-\theta}$ où C est la constante de Curie et θ la constante de Weiss. De la constante de Curie est déduite la valeur du moment magnétique expérimental par la formule : $\mu_{\text{exp}} = \sqrt{8C}$. Le moment magnétique théorique est quant à lui calculé à partir de la relation : $\mu_{\text{théo}} = \sqrt{n(n+2)}$ où n représente le nombre d'électrons célibataires du métal de transition.

Les valeurs de C , de θ , de μ_{exp} et de $\mu_{\text{théo}}$ sont rassemblées dans le tableau III.19. Pour l'ensemble des phosphites, la comparaison des valeurs expérimentales et calculées des moments magnétiques permet de confirmer le degré d'oxydation « +3 » des centres métalliques. En outre, les valeurs négatives extrapolées de θ suggèrent la présence d'interactions à caractère antiferromagnétique à basse température. Cette observation est confirmée par la descente brutale des courbes $\chi.T=f(T)$, présentées en insert, sur les figures III-30 et III-31.

Tableau III-19 : Données magnétiques des phosphites $A[M(HPO_3)_2]$

Phosphite	C	θ	μ_{exp}	$\mu_{\text{théo}}$	T_N (K)
$K[Fe(HPO_3)_2]$	4.48	-46.2	5.98	5.92	7
$Rb[Fe(HPO_3)_2]$	4.51	-52.5	6.00	5.92	9
$NH_4[Fe(HPO_3)_2]$	4.34	-47.5	5.98	5.92	8
$K[V(HPO_3)_2]$	1.02	-51.9	2.86	2.83	/
$Rb[V(HPO_3)_2]$	1.13	-72.0	3.00	2.83	/
$NH_4[V(HPO_3)_2]$	0.98	-47.5	2.80	2.83	/

À basse température, les courbes $\chi=f(T)$ des phosphites de fer passent par un maximum à une température T_N ; la présence de ces maxima suggère une mise en ordre des moments magnétiques. Les températures de Néel de ces trois composés sont indiquées dans le tableau précédent.

Du point de vue structural, les interactions magnétiques se développent très vraisemblablement au sein de chaque feuillet, entre ions métalliques au travers des ponts phosphite. Si l'on s'intéresse à l'arrangement de ces ions, on peut noter la formation d'un réseau triangulaire équilatéral présenté figure III-32.

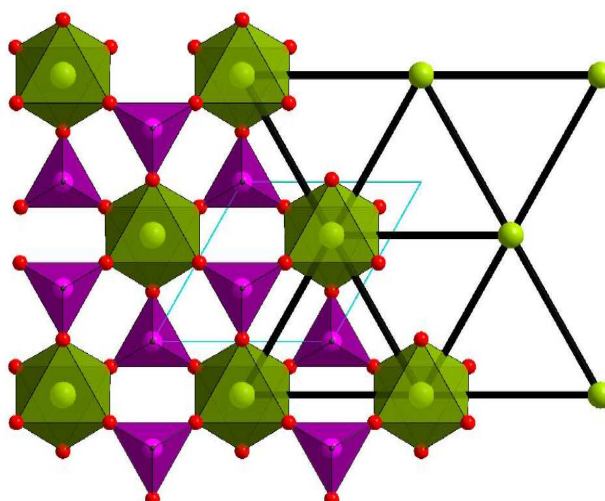


Figure III-32: Réseau triangulaire dans les structures des phosphites $A[M(HPO_3)_2]$

Afin de comprendre les interactions magnétiques nous pouvons extraire un fragment de la structure en considérant trois ions métalliques aux sommets d'un triangle équilatéral (Fig. III-33). Si l'on considère des interactions antiferromagnétiques, il apparaît que si les deux premiers spins peuvent être orientés afin de satisfaire ce couplage, aucune solution ne permet d'orienter le troisième antiparallèlement aux deux premiers.

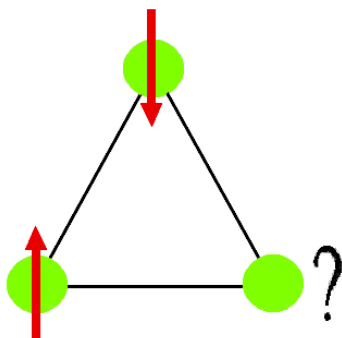


Figure III-33: Trois spins en interaction antiferromagnétique sur un triangle

Toutes les interactions entre paires de moments magnétiques ne pouvant être simultanément satisfaites, cette situation est appelée «frustration de spin». Le système ne pouvant minimiser toutes les énergies d'interaction locale, il va trouver un moyen pour minimiser l'énergie globale. Dans le cas du triangle considéré, les trois spins vont alors s'orienter à 120 degrés les uns des autres.

Le réseau triangulaire observé dans les six composés isotypes et formé par les ions métalliques M^{3+} suggère donc la présence d'une frustration de spin, due aux interactions de nature antiferromagnétique. La présence de ce type de système frustré a déjà été relevée dans de nombreux composés lamellaires de formulation générale $AMXO_4$ (A=alcalin, M=métal de transition et X=S, Mo) [23].

Notons pour finir que les investigations expérimentales et théoriques se poursuivent pour une étude plus exhaustive des propriétés magnétiques de nos six composés phosphites.

Références bibliographiques

- [1] G. Bonavia, J. DeBord, R. C. Haushalter, D. Rose, J. Zubieta, *Chem. Mater.* 1995, 7, 1995
- [2] T. Rojo, J. L. Mesa, J. Lago, B. Bazan, J. L. Pizarro, M. I. Arriortua, *J. Mater. Chem.*, 2009, 19, 3793.
- [3] F. Hamchaoui, V. Alonzo, D. Venegas-Yazigi, H. Rebbah, E. Le Fur, *J. Solid State Chem.* 2013, 198, 295.
- [4] R. D. Shannon, *Acta Cryst.*, 1976, A32, 751.
- [5] R. Ouarsal, R. Essehli, M. Lachkar, M. Zenkouar, M. Dusek, K. Fejfarova, B. El Bali, *Acta Cryst.*, 2004, E60, i66.
- [6] C. Y. Ortiz-Avila, P. J. Squattrito, M. Shieh, A. Clearfield, *Inorg. Chem.*, 1989, 28, 2608.
- [7] R. C. Haushalter, Z. Wang, M. E. Thompson, J. Zubieta, *Inorg. Chim. Acta*, 1995, 232, 83.
- [8] C.-C. Cheng, W.-K. Chang, R.-K. Chiang, S. -L. Wang, *J. Solid State Chem.*, 2010, 183, 304.
- [9] E. J. Graeber, A. Rosenzweig, *The American Mineralogist*, 1971, 56, 1917.
- [10] G. Giester, *J. Alloys and Compounds*, 2000, 308, 71.
- [11] R. Masse, A. Durif, *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér.*, 1972, C274, 1692.
- [12] A. Leclaire, M. M. Borel, J. Chardon, B. Raveau, *J. Solid State Chem.*, 1995, 116, 364.
- [13] H. Li, L. Zhang, Q. Huo, Y. Liu, *J. Solid State Chem.*, 2013, 197, 75.
- [14] D. Riou, P. Labbe, M. Goreaud, *Eur. J. Solid state Inorg. Chem.*, 1988, 25, 215.
- [15] J. M. M. Millet, B. F. Mentzen, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1991, 28, 493.
- [16] K. -H. Lii, H. -J. Tsai, S. -L. Wang, *J. Solid State Chem.*, 1990, 87, 2, 396.
- [17] K. -H. Lii, Y. P. Wang, C. -Y. Cheng, S. -L. Wang, H. C. Ku, *J. Chin. Chem. Soc. (Taipei)*, 1990, 37, 141.
- [18] V. V. Krasnikov, Z. A. Konstant, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Neorg. Mater.*, 1979, 15, 2164.
- [19] E. V. Murashova, N. N. Chudinova, *Kristallografia*, 1994, 39, 145.
- [20] L. Benhamada, A. Grandin, M. M. Borel, A. Leclaire, B. Raveau, *Acta Cryst.*, 1991, C47, 424.
- [21] U. Floerke, *Z. Kristallogr.*, 1990, 191, 137.
- [22] A. G. Nord, T. Ericsson, P. E. Werner, *Zeitschrift für Kristallogr.*, 1990, 192, 83.
- [23] H. Serrano-Gonzales, S. T. Bramwell, K. D. M. Harris, B. M. Kariuki, L. Nixon, I. P. Parkin, C. Ritter, *Phys. Rev.*, 1999, B 59, 14451.

Chapitre IV : Étude du composé lamellaire $K_2[Mn_3^{II}(HPO_3)_4]$

Au cours de ces dernières années, la famille des phosphites de métaux de transition s'est rapidement agrandie, mais par comparaison aux phosphates, peu de phosphites avec le manganèse sont connus. À notre connaissance, seuls quatre phosphites de manganèse ont été isolés et caractérisés. Il s'agit de deux phosphites lamellaires $(C_2H_{10}N_2)[Mn_3(HPO_3)_4]$ [1] et $(C_3H_{12}N_2)[Mn_3(HPO_3)_4]$ [2] et de deux autres phosphites à structure tridimensionnelle $Mn_{11}(HPO_3)_8(OH)_6$ [3]) et $Mn(HPO_3)$ [4].

Il nous a donc semblé intéressant d'entreprendre des investigations dans le système chimique K-Mn-P-O-H. Cette étude a permis d'obtenir un nouveau phosphite de manganèse(II) $K_2[Mn_3(HPO_3)_4]$ [5]. Nous présentons dans ce chapitre la synthèse de ce composé, la résolution et la description de sa structure ainsi que les relations avec d'autres structures existantes.

I. Synthèse et analyse semi-quantitative

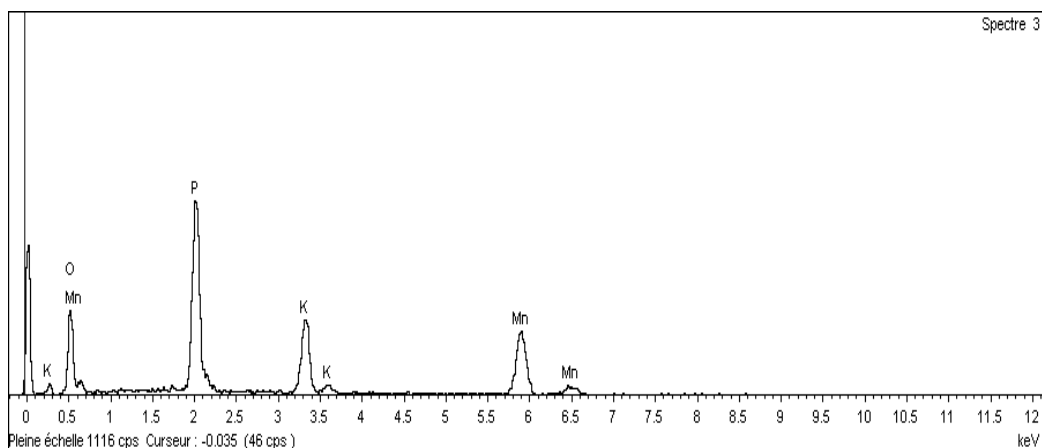
$K_2[Mn_3(HPO_3)_4]$ a été obtenu par traitement hydrothermal d'un mélange constitué de l'acétate de manganèse(III) dihydraté $(C_2H_3O_2)_3Mn \cdot 2H_2O$, de l'acide phosphoreux H_3PO_3 , du carbonate de potassium K_2CO_3 et de l'eau déionisée. Ces précurseurs sont introduits dans le creuset en téflon, respectivement, dans les proportions molaires de 0.2 : 1.5 : 0.8 : 28. La durée de réaction est d'environ 72 heures et la température de chauffage est de l'ordre de 443 K. Ces conditions de synthèse ont permis d'isoler des monocristaux (Fig. IV-1) de qualité suffisante pour effectuer la résolution et l'affinement de la structure.



Figure IV-1 : Monocristal de $K_2[Mn_3(HPO_3)_4]$

L'analyse semi-quantitative EDX de certains cristaux extraits de la préparation a révélé la présence des éléments K, Mn et P dans les proportions atomiques 2/ 3/ 4.8 (Fig. IV-2) proches de la composition déduite de la résolution structurale sur monocristal.

Sur le diffractogramme du composé synthétisé, nous avons remarqué la présence de quelques raies appartenant à une impureté que nous n'avons pas réussi à identifier. En vue d'analyses supplémentaires du nouveau phosphite de Mn(II) isolé, nous avons effectué de nombreux essais pour obtenir un échantillon monophasé. Ces tentatives n'ont pas abouti bien que nous ayons fait varier différents paramètres (source de manganèse, quantité des précurseurs, durée de synthèse et température de chauffage).



Élément	%Masse	%Atomique
O	34.85	57.25
P	24.53	20.82
K	12.94	8.70
Mn	27.67	13.24
Totaux	100.00	

Figure IV-2 : Spectre de l'analyse EDX de $K_2[Mn_3(HPO_3)_4]$

IV. Étude structurale sur monocristal

Un cristal de couleur rose clair et de dimensions $0.14 \times 0.11 \times 0.10 \text{ mm}^3$ a été sélectionné pour la résolution de structure. Les conditions d'enregistrement et de résolution de ce composé sont consignées dans le tableau IV-1. Les coordonnées atomiques et les paramètres de déplacements isotropes ou équivalents de la structure du phosphite de manganèse (II) isolé sont rassemblés dans le tableau IV-2.

La résolution de la structure a permis de déterminer les positions des atomes de manganèse, de phosphore et d'oxygène. L'affinement a ensuite permis de localiser les atomes d'hydrogène par Fourier différence. Les paramètres de déplacements atomiques anisotropes sont indiqués dans le tableau IV-3 et le diffractogramme simulé de ce composé est représenté sur la figure IV-3.

Tableau IV-1 : Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et d'affinement du composé $K_2[Mn_3(HPO_3)_4]$

Données cristallographiques	
Formule Chimique	$H_4K_2O_{12}P_4Mn_3$
Couleur, forme	Rose clair, prisme
Système cristallin	Trigonal
Groupe d'espace	$R\bar{3}m$ (n°166)
Paramètres de maille	$a=5.4489$ (1) Å $c=35.4321$ (9) Å
Volume	911.05 (3) Å ³
Z	3
Masse molaire	$562,93$ g.mol ⁻¹
Masse volumique	3.078 g.cm ⁻³
Coefficient d'absorption linéaire	4.34 mm ⁻¹
Mesure des intensités	
Diffractomètre	Nonius KappaCCD
Température d'enregistrement	293 K
Longueur d'onde	Radiation K_α Mo $\lambda=0.71073$ Å
Limites d'enregistrement	
Domaine angulaire	$4.4^\circ \leq \theta \leq 42.0^\circ$
h, k, l	-5, 10 ; -10, 8 ; -66, 63
Correction de l'absorption	Méthode multi-scan (SADABS Bruker) $T_{\min}=0.544$; $T_{\max}=0.647$
Nombre de réflexions mesurées	5846
Nombre de réflexions indépendantes	864
Nombre de réflexions avec $I > 2\sigma(I)$	761
R_{int}	0.024
Affinement	
Facteurs d'accord	$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]=0.023$; $R_w(F^2)=0.063$
Schéma de pondération	$w=1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0304 P)^2 + 1.4276P]$ avec $P=(F_o^2 + 2 F_c^2) / 3$
Goodness of fit	$S=1.17$
Nombre de paramètres affinés	30
Pics résiduels ($\bar{e} \cdot \text{Å}^{-3}$)	$\Delta\rho_{\max}=1.76$; $\Delta\rho_{\min}=-1.06$

Tableau IV-2 : Paramètres atomiques de $K_2[Mn_3(HPO_3)_4]$

	x	y	z	$U_{iso}^* / U_{\acute{e}q}(\text{\AA}^2)$
Mn(1)	0	0	0	0.01057 (9)
Mn(2)	0	0	0.084653 (10)	0.01053 (8)
P(1)	0.3333	0.6667	0.107906 (17)	0.00954 (10)
P(2)	0.6667	0.3333	0.029499 (16)	0.00867 (10)
O(1)	0.3539 (2)	0.17694 (10)	0.04098 (3)	0.01311 (16)
O(2)	0.17917 (11)	0.3583 (2)	0.12068 (3)	0.01484 (17)
K(1)	0.6667	0.3333	0.147069 (17)	0.01778 (11)
H(1)	0.3333	0.6667	0.0679 (15)	0.021 [*]
H(2)	0.6667	0.3333	- 0.0077 (13)	0.021 [*]

Tableau IV-3 : Paramètres de déplacements atomiques anisotropes de $K_2[Mn_3(HPO_3)_4]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Mn1	0.01039 (12)	0.01039 (12)	0.01092 (18)	0.00520 (6)	0	0
Mn2	0.01011 (10)	0.01011 (10)	0.01137 (14)	0.00506 (5)	0	0
P1	0.00850 (13)	0.00850 (13)	0.0116 (2)	0.00425 (7)	0	0
P2	0.00742 (13)	0.00742 (13)	0.0112 (2)	0.00371 (7)	0	0
O1	0.0072 (3)	0.0132 (3)	0.0169 (4)	0.00362 (17)	0.0008 (3)	0.00039 (4)
O2	0.0163 (3)	0.0082 (3)	0.0173 (4)	0.00411(17)	-0.00008 (15)	-0.0002 (3)
K1	0.01614 (14)	0.01614 (14)	0.0211 (2)	0.00411 (17)	0	0

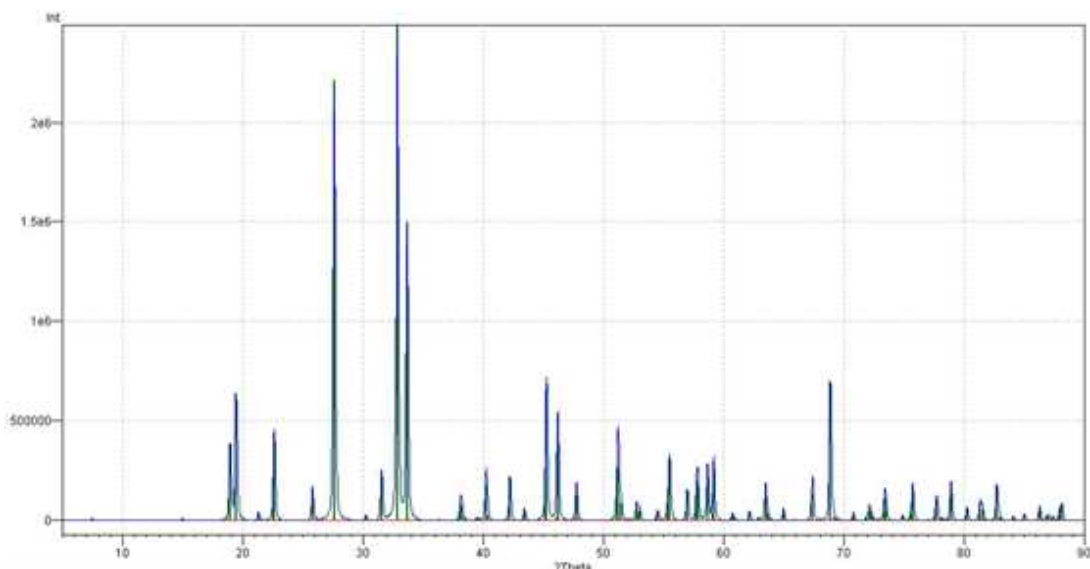


Figure IV-3 : Diffractogramme simulé de $K_2[Mn_3(HPO_3)_4]$

V. Description et relations structurales

La structure de $K_2[Mn_3(HPO_3)_4]$ est constituée d'une charpente bidimensionnelle formée d'octaèdres MnO_6 et de groupements HPO_3^{2-} . Comme illustré dans l'unité asymétrique (Fig IV-4), nous relevons la présence de deux sites indépendants pour les atomes de Mn et de P, ce qui conduit respectivement à deux types d'octaèdres et de pseudo-tétraèdres.

Les distances et les angles de ces différents polyèdres sont rassemblés dans le tableau IV-4.

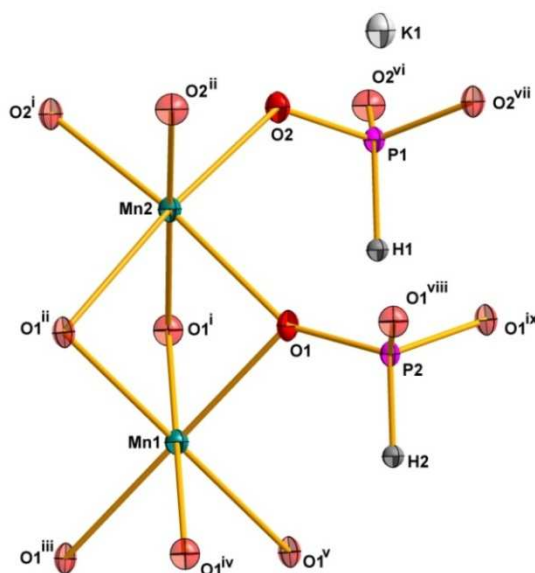


Figure IV-4 : Unité asymétrique de $K_2[Mn_3(HPO_3)_4]$. [Codes de symétrie : (i) $-y, x-y, z$; (ii) $-x+y, -x, z$; (iii) $-x, -y, -z$; (iv) $y, -x+y, -z$; (v) $x-y, x, -z$; (vi) $-x+y, -x+1, z$; (vii) $-y+1, x-y+1, z$; (viii) $-y+1, x-y, z$; (ix) $-x+y+1, -x+1, z$]

Tableau IV-4 : Principales distances (Å) et angles (°) dans les polyèdres du composé $K_2[Mn_3(HPO_3)_4]$

Mn(1)						
O(1)	2.2129 (10)					
O(1 ⁱ)	81.62 (4)	2.2129 (10)				
O(1 ⁱⁱ)	81.62 (4)	81.62 (4)	2.2129 (10)			
O(1 ⁱⁱⁱ)	180.00 (5)	98.38 (4)	98.38 (4)	2.2129 (10)		
O(1 ^{iv})	98.38 (4)	180.00 (4)	98.38 (4)	81.62 (4)	2.2129 (10)	
O(1 ^v)	98.38 (4)	98.38 (4)	180.00 (4)	81.62 (4)	81.62 (4)	2.2129 (10)

Mn(2)						
O(2)	2.1186(11)					
O(2 ⁱ)	87.45(4)	2.1186(11)				
O(2 ⁱⁱ)	87.45(4)	87.45(4)	2.1186(11)			
O(1)	96.71 (3)	174.23 (4)	96.71 (3)	2.2766(10)		
O(1 ⁱ)	96.71 (3)	96.71 (3)	174.23 (4)	78.87 (4)	2.2766(10)	
O(1 ⁱⁱ)	174.23 (4)	96.71 (3)	96.71 (3)	78.87 (4)	78.87 (4)	2.2766(10)

P(1)				
O(2)	1.5237 (10)			
O(2 ^{vi})	111.57 (4)	1.5237 (10)		
O(2 ^{vii})	111.57 (4)	111.57 (4)	1.5237 (10)	
H(1)	107.28 (5)	107.28 (5)	107.28 (5)	1.42 (5)

P(2)				
O(1)	1.5311 (10)			
O(1 ^{viii})	113.21 (4)	1.5311 (10)		
O(1 ^{ix})	113.21 (4)	113.21 (4)	1.5311 (10)	
H(2)	105.41 (4)	105.41 (4)	105.41(4)	1.32 (5)

Codes de symétrie

- | | | | | | |
|-------|----------------|--------|--------------|-------|-----------------|
| (i) | -y, x-y, z | (ii) | -x+y, -x, z | (iii) | -x, -y, -z |
| (iv) | y, -x+y, -z | (v) | x-y, x, -z | (vi) | -x+y, -x+1, z |
| (vii) | -y+1, x-y+1, z | (viii) | -y+1, x-y, z | (ix) | -x+y+1, -x+1, z |

Les octaèdres MnO_6 se lient entre eux par mise en commun de faces, ce qui conduit à la formation d'une unité trimérique linéaire Mn_3O_{12} (Fig.IV-5), où l'atome Mn(1) se trouve localisé au centre et l'atome Mn(2) aux extrémités.

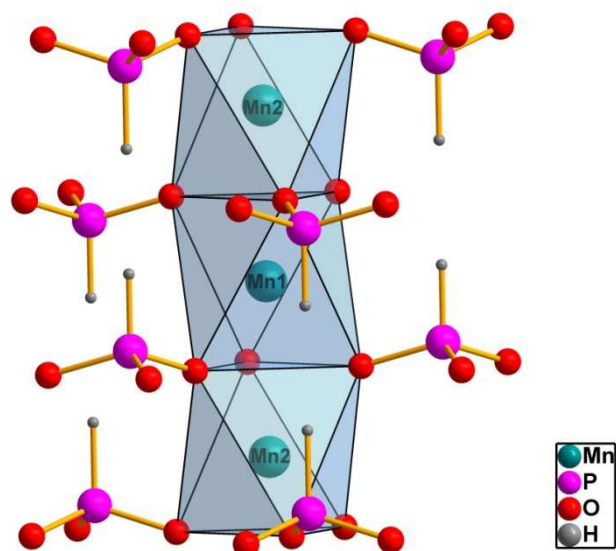


Figure IV-5 : Unité trimérique linéaire Mn_3O_{12} dans $\text{K}_2[\text{Mn}_3(\text{HPO}_3)_4]$

Dans l'octaèdre $\text{Mn}(1)\text{O}_6$, les distances Mn-O sont identiques et les angles trans O-Mn(1)-O sont de 180° et ce en raison de l'entourage de l'ion Mn(1) par six oxygènes O1. L'octaèdre $\text{Mn}(2)\text{O}_6$ présente quant à lui trois courtes distances Mn-O et trois autres plus longues, conduisant ainsi à une distance moyenne Mn-O de 2.1976 (11) Å. Les angles trans O-Mn(2)-O dévient de la valeur idéalement attendue d'environ 6° . Enfin, les angles cis et trans O-Mn-O dans MnO_6 indiquent une topologie proche de celle des octaèdres.

La géométrie des pyramides trigonales HPO_3 est comparable à celle souvent observée dans les composés phosphites. Les liaisons P-O et P-H relevées présentent respectivement des valeurs moyennes de 1.5274 (10) et 1.37 (5) Å.

Les deux groupements phosphites indépendants lient les entités trimériques *via* les atomes d'oxygène, menant ainsi à la formation de couches qui se développent dans le plan ab (Fig. IV-6).

Au final, l'association des polyèdres MO_6 et HPO_3 conduit à une structure en feuillets formée par des couches anioniques $[\text{Mn}_3(\text{HPO}_3)_4]^{2-}$ empilées le long de l'axe c (Fig. IV-7). La distance interfeuillets est estimée à environ 3.3 Å.

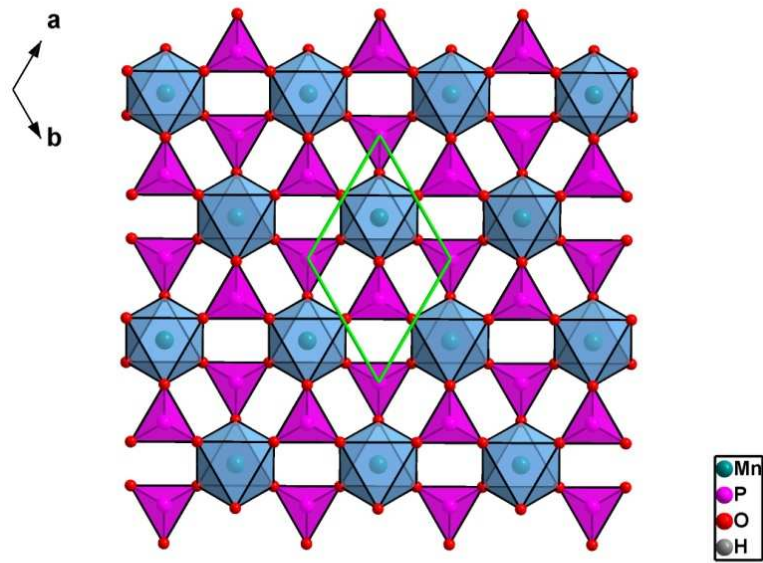


Figure IV-6 : Projection de la structure de $K_2[Mn_3(HPO_3)_4]$ selon la direction $[001]$

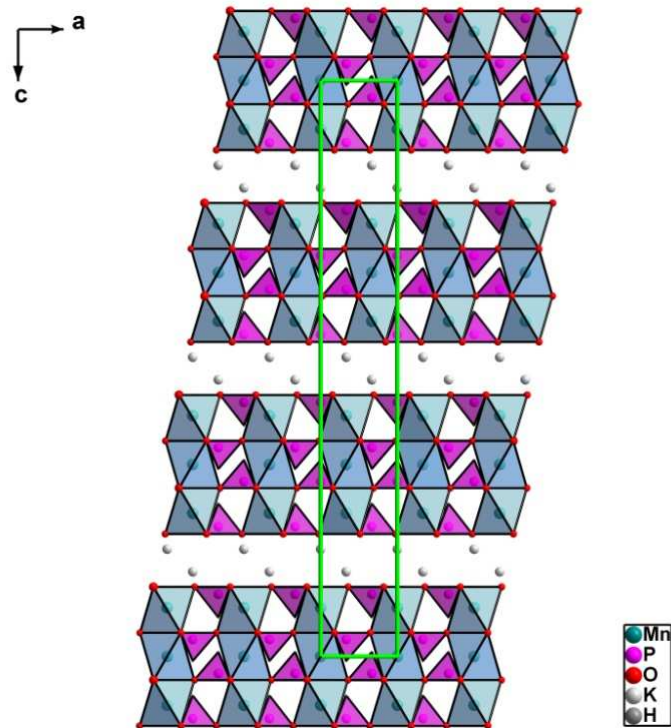


Figure IV-7 : Projection de la structure de $K_2[Mn_3(HPO_3)_4]$ selon la direction $[010]$

Les cations potassium occupent un seul type de site. Compensant la charge négative des couches de la structure, ils sont localisés entre les feuillets anioniques décrits et présentent une coordination de neuf (Fig. IV-8). Chaque ion K^+ se trouve ainsi lié à trois proches voisins d'une couche anionique et à six autres atomes d'oxygènes, plus éloignés, appartenant à une couche adjacente (Tableau IV-5).

Les longueurs de liaison K-O présentent une distance moyenne de 2.880 (1) Å. Cette valeur est proche de celles déjà observées pour d'autres phosphites telles que $K_2Co(HPO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (2.789 (2) Å) [6] et $K_2Zn_3(HPO_3)_4$ (2.861 (7) Å) [7].

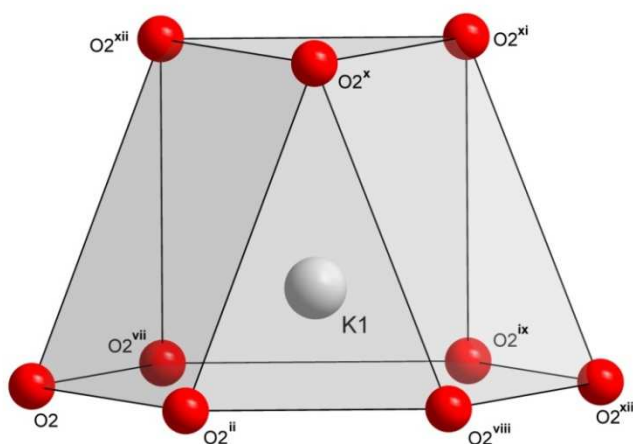


Figure IV-8 : Environnement de l'ion potassium dans le composé $K_2[Mn_3(HPO_3)_4]$. [Codes de symétrie : (ii) $-x+y, -x, z$; (vii) $-y+1, x-y+1, z$; (viii) $-y+1, x-y, z$; (ix) $-x+y+1, -x+1, z$; (x) $-x+2/3, -y+1/3, -z+1/3$; (xi) $y+2/3, -x+y+1/3, -z+1/3$; (xii) $x-y+2/3, x+1/3, -z+1/3$; (xiii) $x+1, y, z$]

Tableau IV-5 : Distances K-O (Å) dans le polyèdre de coordination de l'ion K^+ dans le composé $K_2[Mn_3(HPO_3)_4]$

K(1)-O(2 ^x)	2.8740 (12)
K(1)-O(2 ^{xi})	2.8740 (12)
K(1)-O(2 ^{xii})	2.8741(12)
K(1)-O(2)	2.8829 (9)
K(1)-O(2 ⁱⁱ)	2.8829 (9)
K(1)-O(2 ^{vii})	2.8829 (11)
K(1)-O(2 ^{viii})	2.8829 (11)
K(1)-O(2 ^{ix})	2.8829 (9)
K(1)-O(2 ^{xiii})	2.8829 (9)

L'environnement adopté par le potassium est en accord avec les résultats du calcul BVS mené à partir des formules de Brown et Altermatt et qui conduit à une valence de 1.19 v.u. pour cet alcalin.

Concernant le phosphore, les valences électrostatiques calculées, en considérant les groupements $(\text{PH})^{4+}$, ont conduit aux valeurs de 3.96 v.u. pour P(1) et 3.88 pour P(2). Ces résultats sont en accord avec les valeurs attendues. L'utilisation de l'acétate de manganèse(III) dihydraté comme source du manganèse et l'obtention d'un phosphite de manganèse(II) en fin de réaction indiquent la réduction du métal de transition au cours de la synthèse. Le caractère divalent du manganèse dans notre composé a été vérifié en utilisant les calculs BVS. Les valeurs trouvées, 1.91 v.u. pour Mn(1) et 2.04 v.u. pour Mn (2), sont en bon accord avec la formulation $\text{K}_2[\text{Mn}_3(\text{HPO}_3)_4]$ et confirment donc les résultats obtenus à partir de la détermination structurale sur monocristal.

Alors que la charpente anionique $[\text{Mn}_3(\text{HPO}_3)_4]^{2-}$ est déjà connue, $\text{K}_2[\text{Mn}_3(\text{HPO}_3)_4]$ constitue le premier exemple de structure obtenue avec la présence d'un ion alcalin comme contre partie cationique. Le tableau IV-6 regroupe les caractéristiques structurales essentielles de $\text{K}_2[\text{Mn}_3(\text{HPO}_3)_4]$ ainsi que celles des deux phosphites présentant la même charpente anionique et ayant comme cations des sels d'ammonium.

Tableau IV-6 : Caractéristiques structurales des trois phosphites de manganèse(II) à charpente commune

Formule	$\text{K}_2[\text{Mn}_3(\text{HPO}_3)_4]$	$(\text{C}_3\text{H}_{12}\text{N}_2) [\text{Mn}_3(\text{HPO}_3)_4]$	$(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{Mn}_3(\text{HPO}_3)_4]$
Système cristallin	Trigonal	Monoclinique	Triclinique
Groupe d'espace	$R\bar{3}m$ (n°166)	$C2/m$ (n°12)	$P-1$ (n°2)
Paramètres de maille	a=5.4489 (1) Å c=35.4321 (9) Å	a=9.502 (1) Å b=5.472 (1) Å c=14.523 (4) Å $\beta=95.01$ (3)°	a=5.459 (1) Å b=5.460 (2) Å c=14.194 (5) Å $\alpha=80.65$ (2)° $\beta=85.41$ (1)° $\gamma=60.04$ (2)°
Volume	911.05 (3) Å ³	752.2 (3) Å ³	361.7 (2) Å ³
Z	3	2	1

Les deux phosphites $(C_3H_{12}N_2)[Mn_3(HPO_3)_4]$ et $(C_2H_{10}N_2)[Mn_3(HPO_3)_4]$ cristallisent respectivement dans les groupes d'espace $C2/m$ et $P-1$. L'absence de l'axe d'ordre trois dans ces deux phosphites, due à la géométrie des cations intercalés dans l'espace interfeuillet, conduit à de basses symétries comparativement à la symétrie trigonale obtenue avec la présence des cations K^+ dans la structure. Les distances Mn-O et P-O et les angles observés dans $K_2[Mn_3(HPO_3)_4]$ sont tout à fait comparables à ceux rapportés pour les deux phosphites de manganèse(II) précédemment cités.

Il est intéressant de remarquer que l'effet de la nature des entités intercalées sur la distance interfeuillet était attendu et prévisible. En effet, cette distance est d'environ 3.3 Å pour le composé au potassium alors qu'elle est estimée respectivement à approximativement 5.5 et 6 Å pour les phases à l'éthylènediammonium et au propanediammonium.

L'étude bibliographique menée sur le thème des phosphites des métaux de transition montre que la charpente $[M_3(HPO_3)_4]^{2-}$ a également été stabilisée pour deux autres métaux de transition à savoir le cobalt et le fer. Les composés correspondants sont $(C_2H_{10}N_2)[Co_3(HPO_3)_4]$ [8] et $(C_2H_{10}N_2)[Fe_3(HPO_3)_4]$ [9] ; leurs structures sont isotypes de celle de $(C_2H_{10}N_2)[Mn_3(HPO_3)_4]$.

Dans le cas de notre composé, des essais de substitution du manganèse par le fer et le cobalt ont conduit à de nouveaux phosphites qui présentent d'étroites relations structurales avec notre phase au manganèse. L'étude de ces composés est en cours.

Notons pour finir que les tentatives de substitution de l'ion potassium par d'autres ions alcalins et par l'ion ammonium n'ont quant à elles pas abouti à des résultats concluants pour le moment. Des investigations se poursuivent qui permettraient de relier la stabilité de ce type structural à la taille et à la nature du cation intercalé entre les feuillets.

Références bibliographiques

- [1] S. Fernandez, J. L. Mesa, J. L., Pizarro, L. Lezama, M. I. Arriortua, R. Olazcuaga, T Rojo, *Chem. Mater.*, 2000, 12, 2092.
- [2] S. Fernandez, J. L. Pizarro, J. L. Mesa, L. Lezama, M. I., Arriortua, R. Olazcuaga, T. Rojo, *Inorg Chem.*, 2001, 40, 3476.
- [3] M. P. Attfield, R. E. Morris, A. K. Cheetham, *Acta Cryst.*, 1994, C50, 981.
- [4] U.-C. Chung, J. L. Mesa, J. L. Pizarro, V. Jubera, L. Lezama, M. I. Arriortua, T. Rojo, *J. Solid State Chem.*, 2005, 178, 2913.
- [5] F. Hamchaoui, V. Alonzo, T. Roisnel, H. Rebbah, E. Le Fur, *Acta Cryst.*, 2009, C65, i33.
- [6] R. Ouarsal, R. Essehli, M. Lachkar, M. Zenkouar, M. Dusek, K. Fejfarova, B. El Bali, *Acta Cryst .*, 2004, E60, i66.
- [7] C. Y. Ortiz-Avila, P. J. Squattrito, M. Shieh, A. Clearfield, *Inorg. Chem.*, 1989, 28, 2608.
- [8] S. Fernandez, J. L. Pizarro, J. L. Mesa, L. Lezama, M. I., Arriortua, T. Rojo, *Int. J. Inorg. Mater*, 2001, 3, 331.
- [9] U.-C. Chung, J. L. Mesa, J. L. Pizarro, L. Lezama, J. S. Garitaonandia, J. P. Chapman, M. I. Arriortua, *J. Solid State Chem.*, 2004, 177, 2705.

Conclusion

Les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse ont permis de synthétiser par voie hydrothermale de nouvelles phases dans le système A-M-P-O-H avec A, ion monovalent et M, métal de transition 3d. Les déterminations structurales ont été réalisées à partir de données de diffraction des rayons X sur monocristal et les composés obtenus purs ont fait l'objet d'analyses par spectroscopie infrarouge, d'analyses thermiques et d'études magnétiques.

L'étude du système (K, NH₄, Rb)-(V, Fe)-P-O-H a permis d'isoler six nouvelles phases isotopes de formulation A^I[M^{III}(HPO₃)₂]. Les structures de ces composés sont basées sur un empilement de feuillets [M^{III}(HPO₃)₂]⁻ entre lesquels se localisent les ions monovalents. Alors que des phosphates de métaux de transition à structure yavapaiite sont déjà connus, ces six composés sont à notre connaissance les premiers phosphites de métaux de transition à adopter un type structural apparenté à celui de la yavapaiite. Une comparaison structurale avec un composé mixte sélénate-sélénite a également été menée. Les analyses réalisées par spectroscopie infrarouge ont permis de vérifier la présence des bandes d'absorption caractéristiques des groupements phosphites. Les études thermiques, effectuées sous air, révèlent une stabilité des phosphites jusqu'aux environs de 600 K. Pour les composés comportant un alcalin, le traitement thermique conduit à la formation des phases A₂V₃P₄O₁₇ et AFeP₂O₇ (A=K, Rb) indiquant une oxydation des groupements phosphites en phosphates et du V³⁺ en V⁴⁺ pour les phases au vanadium. Alors que la présence d'une (de) phase(s) supplémentaire(s) s'avère nécessaire pour expliquer la décomposition totale des phosphites alcalins de vanadium, un mécanisme de décomposition simple peut être proposé dans le cas des deux phosphites alcalins de fer : $A[\text{Fe}(\text{HPO}_3)_2] + \text{O}_2 \rightarrow \text{AFeP}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$. Concernant les deux phosphites NH₄[M(HPO₃)₂], seule la structure du solide, récupéré après analyse thermique du phosphite de fer, a pu être élucidée ; il s'agit d'un mélange de phases monoclinique et quadratique du composé VO(P₂O₆) dans lequel le vanadium est à l'état +4. Sous azote, les analyses thermiques révèlent un large domaine de stabilité pour les phosphites comportant un alcalin avec un début de décomposition allant de 550 K à 840 K pour les plus stables d'entre eux. Les phosphites alcalins de vanadium se décomposent alors en AVP₂O₇ et les phosphites de fer conduisent quant à eux à un produit non identifié avec le potassium et à un produit amorphe avec le rubidium. Un produit également amorphe est récupéré en fin de traitement du phosphite NH₄/V alors que la phase Fe(PO₃)₂ est caractérisée après chauffage

du phosphite NH_4/Fe . Pour l'ensemble des six composés, les mesures de la susceptibilité magnétique ont permis de confirmer les degrés d'oxydation des métaux de transition et de relever un comportement paramagnétique de type Curie-Weiss ainsi que la présence d'interactions antiferromagnétiques, entre ions métalliques d'une même couche, à basse température. La présence, au sein des structures cristallines, de réseaux triangulaires M^{3+} associée aux interactions antiferromagnétiques permet de suggérer une frustration de spin.

Dans le système K-Mn-P-O-H, une nouvelle phase de formulation $\text{K}_2[\text{Mn}_3(\text{HPO}_3)_4]$ a été isolée. Ce composé présente une structure lamellaire basée sur un empilement de feuillets $[\text{Mn}_3(\text{HPO}_3)_4]^{2-}$ entre lesquels s'intercalent les cations K^+ . Alors que cette charpente anionique est déjà connue, notre phosphite représente le premier exemple de composé obtenu avec la présence d'un ion alcalin comme contre partie cationique. La présence de l'ion alcalin conduit à la symétrie la plus élevée et à la plus petite distance interfeuillets par comparaison aux deux phosphites hybrides de Mn(II) présentant la même architecture en couches et ayant comme cations des cations de sels d'ammonium.

Les calculs des valences électrostatiques ont permis de confirmer les degrés d'oxydation des métaux de transition, des groupements $(\text{PH})^{4+}$ et des ions en intercalation dans chacun des composés isolés.

Le travail réalisé et les résultats obtenus ouvrent de nouvelles perspectives de recherche. Des tentatives de substitution partielle des cations magnétiques par des cations non magnétiques ont été initiées pour une étude plus exhaustive des propriétés magnétiques des phosphites $\text{A}[\text{M}(\text{HPO}_3)_2]$. Des caractérisations supplémentaires des phases étudiées pourraient être entreprises. Ainsi, il serait intéressant d'examiner le comportement en optique non linéaire des composés $\text{A}[\text{M}(\text{HPO}_3)_2]$ dont les cristaux sont transparents et les structures non-centrosymétriques. De même, des études de mobilité ionique dans les phases isolées peuvent être envisagées.

Des recherches aussi bien expérimentales que théoriques vont se poursuivre pour isoler de nouvelles phases et caractériser les propriétés physiques de ces matériaux.

Annexe

Tableau A-1 : Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et d'affinement du composé $\text{NH}_4[\text{V}(\text{HPO}_3)_2]$

Données cristallographiques	
Formule Chimique	$\text{H}_6\text{NO}_6\text{P}_2\text{V}$
Couleur, forme	vert clair, plat
Système cristallin	Hexagonal
Groupe d'espace	$P6_3mc$ (n°186)
Dimensions	0.11 x 0.08 x 0.07 mm
Paramètres de maille	$a=5.3330$ (2) Å $c=12.8760$ (4) Å
Volume	317.143 (19) Å ³
Z	2
Masse molaire	228.94 g.mol ⁻¹
Masse volumique	2.397 g.cm ⁻³
Coefficient d'absorption linéaire	2.04 mm ⁻¹
Mesure des intensités	
Diffractomètre	Nonius KappaCCD
Température d'enregistrement	293 (2) K
Longueur d'onde	Radiation K_α Mo $\lambda=0.71073$ Å
Limites d'enregistrement	
Domaine angulaire	$4.4^\circ \leq \theta \leq 42$
h, k, l	-9, 10 ; -10, 9 ; -19, 24
Correction de l'absorption	Méthode multi-scan (SADABS Bruker) $T_{\min}=0.799$; $T_{\max}=0.867$
Nombre de réflexions mesurées	6671
Nombre de réflexions indépendantes	813
Nombre de réflexions avec $I > 2\sigma(I)$	730
R_{int}	0.033
Affinement	
Facteurs d'accord	$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]=0.029$; $R_w(F^2)=0.072$
Schéma de pondération	$w=1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0336 P)^2 + 0.1415 P]$ avec $P=(F_o^2 + 2 F_c^2) / 3$
Goodness of fit	$S=1.21$
Nombre de paramètres affinés	29
Pics résiduels ($\bar{e} \cdot \text{Å}^{-3}$)	$\Delta\rho_{\max}=1.49$; $\Delta\rho_{\min}=-0.84$

Tableau A-2 : Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et d'affinement du composé Rb[V(HPO₃)₂]

Données cristallographiques	
Formule Chimique	H ₂ RbO ₆ P ₂ V
Couleur, forme	vert clair, plat
Système cristallin	Hexagonal
Groupe d'espace	<i>P6₃mc</i> (n°186)
Dimensions	0.05 x 0.04 x 0.03 mm
Paramètres de maille	a=5.3459 (2) Å c=12.6850 (8) Å
Volume	313.95 (3) Å ³
Z	2
Masse molaire	296.37 g.mol ⁻¹
Masse volumique	3.135 g.cm ⁻³
Coefficient d'absorption linéaire	9.76 mm ⁻¹
Mesure des intensités	
Diffractomètre	Nonius KappaCCD
Température d'enregistrement	293 (2) K
Longueur d'onde	Radiation K _α Mo λ=0.71073 Å
Limites d'enregistrement	
Domaine angulaire	4.4° ≤ θ ≤ 32.0
h, k, l	-7, 7 ; -7, 6 ; -17, 18
Correction de l'absorption	Méthode multi-scan (SADABS Bruker) T _{min} = 0.614 ; T _{max} =0.746
Nombre de réflexions mesurées	3303
Nombre de réflexions indépendantes	449
Nombre de réflexions avec I > 2σ(I)	392
R _{int}	0.046
Affinement	
Facteurs d'accord	R[F ² > 2σ(F ²)]=0.024 ; Rw(F ²)=0.044
Schéma de pondération	w=1 / [σ ² (F _o ²) + (0. P) ² + 0.1298 P] avec P=(F _o ² + 2 F _c ²) / 3
Goodness of fit	S=0.99
Nombre de paramètres affinés	28
Pics résiduels (ē.Å ⁻³)	Δρ _{max} =0.73 ; Δρ _{min} = -0.40

Tableau A-3 : Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et d'affinement du composé $K[Fe(HPO_3)_2]$

Données cristallographiques	
Formule Chimique	$H_2KO_6P_2Fe$
Couleur, forme	incolore, plat
Système cristallin	Hexagonal
Groupe d'espace	$P6_3mc$ (n°186)
Dimensions	0.07 x 0.05 x 0.04 mm
Paramètres de maille	a=5.3256 (1) Å c=12.2362 (3) Å
Volume	300.548 (11) Å ³
Z	2
Masse molaire	254.91 g.mol ⁻¹
Masse volumique	2.817 g.cm ⁻³
Coefficient d'absorption linéaire	3.7 mm ⁻¹
Mesure des intensités	
Diffractomètre	Bruker AXS ApexII CCD
Température d'enregistrement	293 (2) K
Longueur d'onde	Radiation K_α Mo $\lambda=0.71073$ Å
Limites d'enregistrement	
Domaine angulaire	$3.3^\circ \leq \theta \leq 27.2$
h, k, l	-6, 6 ; -6, 6 ; -15, 14
Correction de l'absorption	Méthode multi-scan (SADABS Bruker) $T_{\min}=0.772$; $T_{\max}=0.862$
Nombre de réflexions mesurées	2809
Nombre de réflexions indépendantes	285
Nombre de réflexions avec $I > 2\sigma(I)$	282
R_{int}	0.030
Affinement	
Facteurs d'accord	$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]=0.016$; $R_w(F^2)=0.040$
Schéma de pondération	$w=1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0128 P)^2 + 0.3042 P]$ avec $P=(F_o^2 + 2 F_c^2) / 3$
Goodness of fit	S=1.16
Nombre de paramètres affinés	27
Pics résiduels ($\bar{e} \cdot \text{Å}^{-3}$)	$\Delta\rho_{\max}=0.21$; $\Delta\rho_{\min}=-0.23$

Tableau A-4 : Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et d'affinement du composé $\text{NH}_4[\text{Fe}(\text{HPO}_3)_2]$

Données cristallographiques	
Formule Chimique	$\text{H}_6\text{NO}_6\text{P}_2\text{Fe}$
Couleur, forme	incolore, plat
Système cristallin	Hexagonal
Groupe d'espace	$P6_3mc$ (n°186)
Dimensions	0.06 x 0.06 x 0.05 mm
Paramètres de maille	$a=5.3229$ (2) Å $c=12.8562$ (4) Å
Volume	315.457 (19) Å ³
Z	2
Masse molaire	233.85 g.mol ⁻¹
Masse volumique	2.462 g.cm ⁻³
Coefficient d'absorption linéaire	2.87 mm ⁻¹
Mesure des intensités	
Diffractomètre	Bruker AXS ApexII CCD
Température d'enregistrement	293 (2) K
Longueur d'onde	Radiation K_α Mo $\lambda=0.71073$ Å
Limites d'enregistrement	
Domaine angulaire	$3.2^\circ \leq \theta \leq 27.5$
h, k, l	-6, 6 ; -6, 6 ; -15, 16
Correction de l'absorption	Méthode multi-scan (SADABS Bruker) $T_{\min}=0.842$; $T_{\max}=0.866$
Nombre de réflexions mesurées	4328
Nombre de réflexions indépendantes	315
Nombre de réflexions avec $I > 2\sigma(I)$	314
R_{int}	0.047
Affinement	
Facteurs d'accord	$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]=0.029$; $R_w(F^2)=0.066$
Schéma de pondération	$w=1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0143 P)^2 + 0.9508 P]$ avec $P=(F_o^2 + 2 F_c^2) / 3$
Goodness of fit	$S=1.33$
Nombre de paramètres affinés	28
Pics résiduels ($\bar{e} \cdot \text{Å}^{-3}$)	$\Delta\rho_{\max}=0.40$; $\Delta\rho_{\min}=-0.46$

Tableau A-5 : Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et d'affinement du composé Rb[Fe(HPO₃)₂]

Données cristallographiques	
Formule Chimique	H ₂ RbO ₆ P ₂ Fe
Couleur, forme	incolore, plat
Système cristallin	Hexagonal
Groupe d'espace	<i>P6₃mc</i> (n°186)
Dimensions	0.09 x 0.08 x 0.07 mm
Paramètres de maille	a=5.3393 (2) Å c=12.6913 (5) Å
Volume	313.33 (2) Å ³
Z	2
Masse molaire	301.28 g.mol ⁻¹
Masse volumique	3.193 g.cm ⁻³
Coefficient d'absorption linéaire	10.60 mm ⁻¹
Mesure des intensités	
Diffractomètre	Nonius KappaCCD
Température d'enregistrement	293 (2) K
Longueur d'onde	Radiation K _α Mo λ=0.71073 Å
Limites d'enregistrement	
Domaine angulaire	4.4° ≤ θ ≤ 39.8
h, k, l	-9, 7 ; -9, 9 ; -22, 18
Correction de l'absorption	Méthode multi-scan (SADABS Bruker) T _{min} = 0.385 ; T _{max} =0.476
Nombre de réflexions mesurées	5629
Nombre de réflexions indépendantes	678
Nombre de réflexions avec I > 2σ(I)	597
R _{int}	0.039
Affinement	
Facteurs d'accord	R[F ² > 2σ(F ²)]=0.021 ; Rw(F ²)=0.038
Schéma de pondération	w=1 / [σ ² (F _o ²) + (0.0032 P) ² + 0.0657 P] avec P=(F _o ² + 2 F _c ²) / 3
Goodness of fit	S=1.16
Nombre de paramètres affinés	28
Pics résiduels (ē.Å ⁻³)	Δρ _{max} =0.42 ; Δρ _{min} = -0.42

Tableau A-6 : Paramètres atomiques du composé NH₄[V(HPO₃)₂]

	x	y	z	U _{iso} [*] / U _{éq} (Å ²)
V(1)	0.6667	0.3333	0.40786 (4)	0.00908 (11)
P(1)	0.3333	0.6667	0.52985 (7)	0.00864 (16)
P(2)	1	1	0.35334 (8)	0.01026 (16)
O(1)	0.4918 (2)	0.5082 (2)	0.49951 (16)	0.0183 (3)
O(2)	0.84255 (17)	0.6851 (3)	0.31509 (14)	0.0151 (3)
N(1)	0.3333	0.6667	0.2037 (3)	0.0218 (8)
H(1)	0.3333	0.6667	0.630 (4)	0.026 [*]
H(2)	1	1	0.459 (3)	0.026 [*]
HN1	0.3333	0.6667	0.134(4)	0.026 [*]
HN2	0.4985	0.7492	0.2211	0.026 [*]

Tableau A-7 : Paramètres de déplacements atomiques anisotropes de NH₄[V(HPO₃)₂]

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
V(1)	0.00644 (13)	0.00644 (13)	0.0144 (2)	0.00322 (6)	0.000	0.000
P(1)	0.0073 (2)	0.0073 (2)	0.0113 (4)	0.00366 (11)	0.000	0.000
P(2)	0.0082 (2)	0.0082 (2)	0.0143 (4)	0.00412 (10)	0.000	0.000
O(1)	0.0157 (5)	0.0157 (5)	0.0277 (9)	0.0111 (5)	0.0023 (3)	- 0.0023 (3)
O(2)	0.0167(5)	0.0071 (5)	0.0182 (6)	0.0036 (3)	0.0004 (3)	0.0009 (6)
N(1)	0.0207 (9)	0.0207 (9)	0.024 (2)	0.0104 (5)	0.000	0.000

Tableau A-8 : Paramètres atomiques du composé Rb[V(HPO₃)₂]

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^* / U_{\text{éq}}(\text{Å}^2)$
V(1)	- 1.3333	-0.6667	-0.64836 (8)	0.0088 (2)
P(1)	1	1	- 0.59459 (14)	0.0109 (3)
P(2)	-0.6667	- 0.3333	- 0.77271 (10)	0.0086 (4)
O(1)	- 0.6862 (4)	0.1569 (2)	- 0.5560 (2)	0.0138 (5)
O(2)	- 0.4908 (2)	- 0.5092 (2)	- 0.2408 (2)	0.0163 (5)
Rb(1)	-0.6667	- 0.3333	- 0.44348 (3)	0.01713 (17)
H(1)	1	1	- 0.690 (8)	0.050 [*]
H(2)	- 0.3333	- 0.6667	- 0.388 (8)	0.050 [*]

Tableau A-9 : Paramètres de déplacements atomiques anisotropes de Rb[V(HPO₃)₂]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
V(1)	0.0052 (3)	0.0052 (3)	0.0161 (5)	0.00258 (16)	0.000	0.000
P(1)	0.0080 (4)	0.0080 (4)	0.0166 (8)	0.00399 (18)	0.000	0.000
P(2)	0.0071 (4)	0.0071 (4)	0.0118 (10)	0.00354 (18)	0.000	0.000
O(1)	0.0093 (11)	0.0136 (8)	0.0171 (12)	0.0046 (5)	- 0.0001 (10)	0.0000 (5)
O(2)	0.0127 (8)	0.0127 (8)	0.0268 (12)	0.0089 (10)	0.0021 (6)	- 0.0021 (6)
Rb(1)	0.017 (2)	0.0176 (2)	0.0162 (4)	0.00879 (11)	0.000	0.000

Tableau A-10 : Paramètres atomiques du composé K[Fe(HPO₃)₂]

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^* / U_{\text{éq}} (\text{Å}^2)$
Fe(1)	1.3333	0.6667	0.64692 (6)	0.0087 (2)
P(1)	1	1	0.58953 (13)	0.0087 (3)
P(2)	0.6667	0.3333	0.77649 (12)	0.0077 (3)
O(1)	0.6862 (5)	- 0.1569 (2)	0.54935 (19)	0.0134 (5)
O(2)	0.4920 (3)	0.5080 (3)	0.2434 (2)	0.0175 (5)
K(1)	0.6667	0.3333	0.44374 (11)	0.0189 (4)
H(1)	1	1	0.2047 (12)	0.050 [*]
H(2)	0.3333	0.6667	0.375 (10)	0.050 [*]

Tableau A-11 : Paramètres de déplacements atomiques anisotropes de K[Fe(HPO₃)₂]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Fe(1)	0.0058 (3)	0.0058 (3)	0.0145 (4)	0.00291 (13)	0.000	0.000
P(1)	0.0072 (4)	0.0072 (4)	0.0118 (7)	0.0036 (2)	0.000	0.000
P(2)	0.0063 (4)	0.0063 (4)	0.0106 (8)	0.0032 (2)	0.000	0.000
O(1)	0.0072 (11)	0.0149 (9)	0.0157 (13)	0.0036 (6)	- 0.0008 (10)	- 0.0004 (5)
O(2)	0.0132 (9)	0.0132 (9)	0.0296 (13)	0.0093 (10)	0.0033 (6)	- 0.0033 (6)
K(1)	0.0187(4)	0.0187 (4)	0.0193 (10)	0.0093 (2)	0.000	0.000

Tableau A-12 : Paramètres atomiques du composé $\text{NH}_4[\text{Fe}(\text{HPO}_3)_2]$

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^* / U_{\text{éq}}(\text{Å}^2)$
Fe(1)	0.6667	0.3333	0.40786 (8)	0.0077 (3)
P(1)	0.3333	0.6667	0.53032 (18)	0.0085 (5)
P(2)	1	1	0.35233 (19)	0.0077 (5)
O(1)	0.4917 (15)	0.5083 (5)	0.4994 (3)	0.0160 (9)
O(2)	0.8429 (4)	0.6858 (9)	0.3150 (3)	0.0135 (8)
N(1)	0.3333	0.6667	0.2054 (8)	0.019 (2)
H(1)	0.3333	0.6667	0.631 (10)	0.023 [*]
H(2)	1	1	0.453 (4)	0.023 [*]
HN1	0.3333	0.6667	0.126 (4)	0.023 [*]
HN2	0.4985	0.7492	0.2211	0.023 [*]

Tableau A-13 : Paramètres de déplacements atomiques anisotropes de $\text{NH}_4[\text{Fe}(\text{HPO}_3)_2]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Fe(1)	0.0053 (4)	0.0053 (4)	0.0126 (6)	0.00265 (18)	0.000	0.000
P(1)	0.0088 (7)	0.0088 (7)	0.0080 (11)	0.0044(4)	0.000	0.000
P(2)	0.0076 (7)	0.0076 (7)	0.0080 (10)	0.0038 (3)	0.000	0.000
O(1)	0.0109 (14)	0.0109 (14)	0.030 (2)	0.0082 (15)	0.0028 (12)	- 0.0028 (12)
O(2)	0.0163 (15)	0.0084 (18)	0.0134 (17)	0.0042 (9)	- 0.0002 (9)	- 0.0005 (18)
N(1)	0.016 (2)	0.016 (2)	0.027 (6)	0.0078 (12)	0.000	0.000

Tableau A-14 : Paramètres atomiques du composé Rb[Fe(HPO₃)₂]

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^* / U_{\text{éq}} (\text{Å}^2)$
Fe(1)	0.6667	1.3333	1.14224 (4)	0.00741 (10)
P(1)	0.3333	0.6667	1.01785 (7)	0.00662 (14)
P(2)	0	0	0.69648 (7)	0.00702 (15)
O(1)	0.49147 (16)	0.9829 (15)	1.04943 (15)	0.0144 (3)
O(2)	0.15698 (14)	0.3140 (3)	0.73506 (13)	0.0111 (3)
Rb(1)	0.6667	0.3333	0.84667 (2)	0.01488 (10)
H(1)	0.3333	0.6667	0.921 (5)	0.020 [*]
H(2)	0	0	0.601 (5)	0.020 [*]

Tableau A-15 : Paramètres de déplacements atomiques anisotropes de Rb[Fe(HPO₃)₂]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Fe(1)	0.00514 (14)	0.00514 (14)	0.0119 (2)	0.00257 (7)	0.000	0.000
P(1)	0.00567 (19)	0.00567 (19)	0.0085 (3)	0.00284 (10)	0.000	0.000
P(2)	0.00559 (18)	0.00559 (18)	0.0099 (5)	0.00280 (9)	0.000	0.000
O(1)	0.0125 (5)	0.0068 (6)	0.0220 (7)	0.0034 (3)	- 0.0023 (3)	- 0.0045 (6)
O(2)	0.0121 (5)	0.0058 (5)	0.0134 (6)	0.0029 (3)	0.0001 (3)	0.0003 (5)
Rb(1)	0.01509 (13)	0.01509 (13)	0.0145 (2)	0.00754 (6)	0.000	0.000