

N° d'ordre : 18/2005-M/CH

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE D'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE

« HOUARI BOUMEDIENE »

FACULTE DE CHIMIE



Mémoire présenté pour l'obtention du diplôme de

**MAGISTER**

En : **Chimie**

Spécialité : **Chimie et Physique des Matériaux Inorganiques**

Par

**M<sup>elle</sup> DJEHNI SAMIA**

Thème

***SYNTHESE ET CRISTALLOCHIMIE DE  
COMPLEXES DE METAUX DE TRANSITION ET  
D'ALCALINO- TERREUX AVEC DES ACIDES  
DICARBOXYLIQUES AROMATIQUES***

Soutenu le **08/11/2005**, devant le jury composé de :

<b>M<sup>me</sup> R. KESRI</b>	Professeur	USTHB	<b>Président</b>
<b>M<sup>me</sup> F. BALEGROUNE</b>	Professeur	USTHB	<b>Directeur de Thèse</b>
<b>M<sup>r</sup> O. BENALI-BAITICH</b>	Professeur	USTHB	<b>Examineur</b>
<b>M<sup>r</sup> D. MEZAOUI</b>	Maître de Conférences	USTHB	<b>Examineur</b>

A la mémoire de mon père

A ma très chère mère

A mes frères et mes sœurs

Ainsi qu'à toute ma famille et mes ami(e)s

## **REMERCIEMENTS**

*Le travail présenté dans ce manuscrit a été réalisé au Laboratoire de Cristallographie-Thermodynamique de l'Université des Sciences et de la Technologie **Houari Boumédiène** d'Alger sous la direction de Madame **F. Balegroune**, Professeur.*

*Je prie Madame le Professeur **A. Guehria-Laidoudi**, Directrice du laboratoire de Cristallographie-Thermodynamique de trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour l'accueil qu'elle m'a réservé et la confiance qu'elle m'a témoignée.*

*Madame **F. Balegroune** a dirigé mon travail avec beaucoup de rigueur et d'efficacité. Qu'elle veuille bien trouver ici l'expression de ma reconnaissance pour les conseils qu'elle m'a prodigués, l'enthousiasme et la motivation qu'elle a su me communiquer et la confiance qu'elle m'a toujours témoignée.*

*J'adresse mes plus vifs remerciements à Madame **R. Kesri**, Professeur à l'USTHB, qui malgré ses lourdes responsabilités, a bien voulu me faire l'honneur de présider le jury de cette thèse.*

*Monsieur **O. Benali-Baitich**, Professeur à l'USTHB et Monsieur **D. Mezaoui**, Maître de Conférences à L'USTHB me font un grand honneur en acceptant de juger ce travail. Qu'ils acceptent l'expression de ma profonde gratitude.*

*Mes remerciements s'adressent également à Monsieur **C. Lecomte**, Monsieur **S. Dahaoui** et Monsieur **E. Wenger** du Laboratoire LCM<sup>3</sup>B de l'Université Henri Poincaré de Nancy I pour nous avoir permis l'accès aux appareillages de diffraction X.*

*J'exprime ma respectueuse gratitude à Monsieur **A. Akroune**, Madame **Z. Atik**, Madame **M. Hamadène** et Monsieur **K. Taibi**, Professeurs à l'USTHB pour leur assistance et leurs conseils bienveillants durant les trois années de mon stage.*

*Mes remerciements les plus vifs s'adressent également à mes camarades du Laboratoire CRI-THER pour l'esprit d'entraide et d'amicale coopération. Je cite Madame **C. Abdellaoui**, Mesdemoiselles **N. Zidi**, **A. Djeghri**, **K. Aliouane**, **N. Rahahlia**, Messieurs **B. Benmerad** et **A. Kerfah**.*

*Enfin ce travail n'a été possible que grâce au soutien et à l'aide de ma famille et de mes amis. Je leur en suis profondément reconnaissante.*

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>1</b>
Références de l'introduction générale.....	3
<b>Chapitre I : MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE.....</b>	<b>5</b>
Introduction .....	6
<b>A. Généralités.....</b>	<b>6</b>
<b>I. Généralités sur la liaison hydrogène .....</b>	<b>6</b>
I.1 Définitions.....	6
<b>II. Les acides carboxyliques.....</b>	<b>8</b>
II.1 Structure des acides carboxyliques .....	8
II.1.1 Les différents dérivés des acides carboxyliques .....	8
II.1.2 Réactivité de la fonction carboxyle .....	8
II.1.3 Propriétés physiques des acides carboxyliques.....	9
<b>B. Mise au point bibliographique.....</b>	<b>12</b>
<b>I. Acide diphénique.....</b>	<b>12</b>
I.1 Structure moléculaire et cristalline de l'acide diphénique.....	12
I.2 Différents modes de coordination de l'acide diphénique .....	14
<b>II. Complexes synthétisés et caractérisés par DRX .....</b>	<b>16</b>
II.1 Complexes obtenus dans la série des métaux de transition .....	16
II.1.1 Complexes contenant le seul ligand diphénate .....	16
II.1.2 Complexes contenant deux types de ligands.....	18
II.2 Complexes obtenus dans la série des terres rares.....	19
II.2.1 Complexes contenant le seul ligand diphénate.....	19
II.2.2 Complexes contenant deux types de ligands .....	20
II.3 Complexes avec d'autres métaux .....	21
Références du chapitre I.....	23

**Chapitre II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....24**

<b>I. Synthèse des composés.....</b>	<b>25</b>
I.1 Synthèse des complexes.....	25
<b>II. Analyse et caractérisation .....</b>	<b>25</b>
II.1 Analyse élémentaire .....	25
II.2 Analyse thermogravimétrique .....	26
II.3 Spectrophotométrie IR.....	26
II.4 Sélection de monocristaux.....	27
II.5 Diffraction RX.....	27
II.5.1 Sur poudres .....	27
II.5.2 Sur monocristal .....	28
II.5.2.1 Enregistrement des données .....	28
II.5.2.2 Détermination et affinement des structures....	30
II.6 Représentations graphiques .....	31
Références du chapitre II .....	32

**CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS.....33**

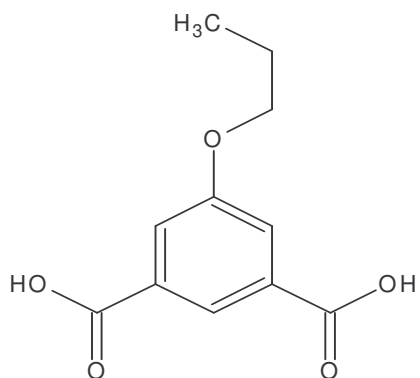
<b>I. Mise en évidence du sel <math>K_2[Ni(H_2O)_6](SO_4)_2</math>.....</b>	<b>34</b>
I. 1 Synthèse .....	34
I.2 Caractérisation .....	34
I.2.1 Analyse élémentaire .....	34
I.2.2 Spectrophotométrie IR .....	34
I.2.3 Analyse thermogravimétrique .....	36
I.2.4 Diffraction RX .....	37
I.2.4.1 Sur poudres .....	37
I.2.4.2 Sur monocristal .....	40

<b>II. Mise en évidence du complexe [Ba(HOOC-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-COO)<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]</b> .....	47
II.1 Synthèse.....	47
II.2 Caractérisation .....	47
II.2.1 Analyse élémentaire .....	47
II.2.2 Spectrophotométrie IR .....	47
II.2.3 Analyse thermogravimétrique.....	51
II.2.4 Diffraction RX .....	52
II.2.4.1 Sur poudres .....	52
II.2.4.2 Sur monocristal.....	55
Références du chapitre III .....	77
 <b>CONCLUSION GENERALE</b> .....	79
 <b>ANNEXES</b> .....	82
<b>ANNEXE 1</b> .....	83
Liste des tableaux .....	84
<b>ANNEXE 2</b> .....	85
Liste des figures.....	86

# **INTRODUCTION GENERALE**

Beaucoup d'efforts sont actuellement consacrés au choix de ligands susceptibles de posséder un certain nombre de propriétés spécifiques telles la flexibilité, un mode de coordination versatile, de fortes interactions  $\pi$ - $\pi$ , la capacité à former des liaisons hydrogène, conduisant ainsi à la formation de composés à structure très diverses. Les ligands polycarboxylate ont prouvé qu'ils étaient d'excellents candidats pour la construction de polymères de coordination et d'édifices supramoléculaires multidimensionnels. C'est le cas des acides  $\alpha,\omega$  dicarboxyliques dont les deux fonctions acides soit totalement, soit partiellement déprotonées, ont permis d'obtenir des édifices polymériques très variés comme en témoignent le nombre de travaux publiés [voir par exemple références 1-25]. Cependant, peu de composés, résultant de synthèses avec leurs homologues aromatiques ont été reportés. Ils sont à base de métaux de transition notamment [26-37].

Nous nous sommes proposés dans le présent travail de réaliser la synthèse et la caractérisation de nouveaux composés issus de réactions entre sels de métaux de transition et/ou d'alcalino-terreux et de deux acides dicarboxyliques aromatiques : l'acide 5 propoxyisophtalique et l'acide 2,2' biphenyldicarboxylique, plus connu sous le nom d'acide diphénique



Acide 5 propoxyisophtalique



Acide diphénique

Le premier chapitre rappellera tout d'abord dans un premier paragraphe quelques généralités sur la liaison hydrogène et sur les propriétés physiques et la réactivité des acides carboxyliques. La seconde partie sera une mise au point bibliographique quant aux résultats publiés pour les deux ligands étudiés.

Le second chapitre présentera la synthèse et les différentes méthodes de caractérisation des matériaux obtenus.

Le dernier chapitre rassemblera tous les résultats obtenus, leur exploitation et leur comparaison à des composés similaires.

## Références :

- 1- A. Djeghri, F. Balegroune, A. Guehria-Laidoudi, L. Toupet., *J. Chem. Crystallogr.*, 35, 8, **2005**, 611.
- 2- A. Djeghri, F. Balegroune, A. Guehria-Laidoudi, T. Roisnel, *Z. Kristallogr., NCS*, 219, **2004**, 471.
- 3- B. Benmerad, A. Guehria-Laidoudi, S. Dahaoui, C. Lecomte, *Acta Cryst.*, C60, **2004**, m119.
- 4- B. Benmerad, A. Guehria-Laidoudi, S. Dahaoui, C. Lecomte, *Acta Cryst.*, C60, **2004**, m407.
- 5- F. S. Delgado, M. Hernandez-Molina, J. Sanchiz, C. Ruis-Perez, Y. Rodriguez-Martin, T. Lopez, F. Lloret, M. Julve, *CrystEngComm.*, 6, **2004**, 106.
- 6- F. S. Delgado, J. Sanchiz, C. Ruis-Perez, F. Lloret, M. Julve, *CrystEngComm.*, 6, **2004**, 449.
- 7- J. S. Kim, H. Kim, M. Kee, *Chem. Mat.*, 16, **2004**, 2981.
- 8- Y. Q. Zheng, J. L. Lin, Z. P. Kong, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 357, **2003**, 629.
- 9- Y. H. Xue, Y. Liu, D. J. Xu, *Acta Cryst.*, E59, **2003**, m750.
- 10- D. D. Lin, Y. Liu, D. J. XU, *Acta Cryst.*, E59, **2003**, m771.
- 11- T. H. Liu, H. L. Sun, S. Gao, S. W. Zhang, T. C. Lau, *Inorg. Chem.*, 42, **2003**, 4792.
- 12- T. K. Maji, S. Sain, G. Mostafa, T. H. Lu, J. Ribas, M. Monfort, N. R. Chaudhuri, *Inorg. Chem.*, 42, **2003**, 709.
- 13- R. Vaidhyanathan, S. J. Natarajan, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2003**, 1459.
- 14- R. Cejudo, G. Alzuet, J. Borrás, M. Liu-González, F. Sanz-Ruiz, *Polyhedron*, 21, **2002**, 1057.
- 15- D. Mikloš, M. Palicová, P. Segl'a, M. Melnik, M. Korabik, T. Gloviak, J. Z. Mrozinski, *Anorg. Allg. Chem.*, 628, **2002**, 2862.
- 16- M. Krimi-Ammar, F. Ben Amor, T. Jouini, *J. Chem. Cryst.*, 32, **2002**, 87.
- 17- B. K. Das, R. K. Barman, *Acta Cryst.*, C57, **2001**, 1025.
- 18- N. Lah, G. Giester, P. Šegedin, A. Murn, K. Podlipnik, I. Leban, *Acta Cryst.*, C57, **2001**, 546.
- 19- E. Lee, D. Y. Jung, *Chem. Mat.*, 13, **2001**, 2684.
- 20- Y. Q. Zheng, J. L. Lin, J. Sun, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1993, **2001**, 627.
- 21- C. Livage, C. Egger, G. Férey. *Chem. Mat.*, 13, **2001**, 410.

- 22- B. Benmerad, A. Guehria-Laidoudi, G. Bernardinelli, F. Balegroune, *Acta Cryst.*, C56, **2000**, 321
- 23- B. Benmerad, A. Guehria-Laidoudi, F. Balegroune, H. Birkedal, G. Chapuis, *Acta Cryst.*, C56, **2000**, 789
- 24- A. Doyle, J. Felcman, M.T. Prado Gambardella, C. N. Verani, M. L. Bragança Tristão, *Polyhedron*, 19, **2000**, 2621.
- 25- M. Goto, Y. Kani, M. Tsuchimoto, S. Ohba, H. Matsuchima, T. Tokii, *Acta Cryst.*, C56, **2000**, 7.
- 26- Y. Li, N. Hao, Y. Lu, E. Wang, Z. Kang, C. Hu, *Inorg. Chem.*, 42, **2003**, 3119.
- 27- K. Barthelet, D. Riou, M. Nogues, G. Férey, *Inorg. Chem.*, 42, **2003**, 1739.
- 28- Y. Li, H. Zhang, E. Wang, N. Hao, C. Hu, Y. Yan D. Hall, *New. J. Chem.*, 26, **2002**, 1619.
- 29- D. Cheng, M. A. Khan, R. P. Houser, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 4555.
- 30- R. Gao, Q. Shi, D. Sun, M. Hong, W. Bi, Y. Zhao, *Inorg. Chem.*, 41, **2002**, 6161.
- 31- J. C. Kim, A. J. Lough, H. Kim, *Inorg. Chem. Comm.*, 5, **2002**, 771.
- 32- H. Kumagai, C.J. Kepert et M. Kurmoo, *Inorg. Chem.*, 41, **2002**, 3410.
- 33- R. Murugavel, D. Krishnamurthy, M. Sathiyendican, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 34.
- 34- Q. Shi, R. Cao, D. F. Sun, M. C. Hong, Y. C. Liang, *Polyhedron*, 20, **2001**, 3287.
- 35- D. Sun, R. Cao, J. Weng, M. Hong, Y. Liang, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 291.
- 36- F. D. Rochan, G. Massarweh, *Inorg. Chim. Acta*, 304, **2001**, 190.
- 37- F. D. Rochan, G. Massarweh, *Inorg. Chim. Acta*, 314, **2001**, 163.

# **Chapitre I**

**Mise au point bibliographique sur les complexes  
métalliques issus de l'acide 2,2'-biphenyldicarboxylique**

## Introduction

Les chercheurs et plus particulièrement les chimistes continuent de porter un vif intérêt aux matériaux micro et mésoporeux, en égard à leurs variétés structurales, leurs nombreuses propriétés (magnétiques, électriques, optiques) et à leurs diverses applications en catalyse, en chimie biomimétique etc...

Le récent développement de l'ingénierie cristalline et de la chimie supramoléculaire permet la synthèse d'édifices supramoléculaires basés sur des liaisons covalentes de coordination, des interactions non-covalentes (liaisons hydrogène, interactions  $\pi$ - $\pi$ ) ou encore la combinaison des deux types d'interactions. La stratégie la plus simple pour aboutir à la formation de tels arrangements réside dans le choix et l'usage de ligands multidentate possédant des atomes donneurs (O ou N). C'est le cas des acides di ou polycarboxyliques aliphatiques ou aromatiques. L'acide 2,2' diphenyldicarboxylique peut par exemple par l'une de ses fonctions carboxylate être coordonné à un centre métallique alors que la deuxième fonction est engagée dans une liaison hydrogène.

## A. Généralités

### I. Généralités sur la liaison hydrogène

#### I.1 Définitions

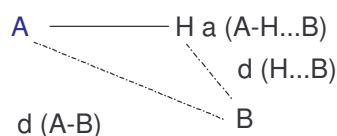
De nombreux exemples en biologie ou en chimie supramoléculaire montrent l'importance de la liaison hydrogène dans les arrangements moléculaires. Dès 1939, Pauling a défini la liaison hydrogène A-H...X comme une interaction électrostatique impliquant un atome d'hydrogène H lié par une liaison covalente à un atome électronégatif A et un autre atome électronégatif X [1]. Dans cette définition purement électrostatique, l'électron de l'atome d'hydrogène est partiellement attiré vers A du fait de la grande différence d'électronégativité entre A et H. Le proton, en partie ainsi déprotégé, interagit avec X. Pratiquement, cette définition restreint le concept de liaison hydrogène aux interactions A-H...X ou X et A sont des éléments très électronégatifs (F, O, Cl, N, S).

En 1960, Pimental et McClellan ont proposé une généralisation de cette définition [2] : « une liaison hydrogène existe entre un groupe fonctionnel A-H et un atome ou un groupe d'atomes B quand :

- il y a une preuve de formation de liaison (association ou chélation)
- il y a une preuve que cette nouvelle liaison entre A-H et X implique spécifiquement un atome d'hydrogène déjà lié à A »

Les termes de donneur (pour A) et accepteur (pour X) de liaisons hydrogène sont alors introduits, par analogie avec les acides et les bases de Brönsted. Dés lors, cette définition permet de parler de donneurs de liaisons hydrogène pour des groupes C-H ou P-H et d'accepteurs pour des groupes possédant des paires libres ou des électrons p polarisables.

Comme le terme de liaison hydrogène s'applique à une très grande diversité d'interactions, Jeffrey [3] propose de classer les liaisons hydrogène en trois catégories : liaisons fortes, modérées et faibles. Les liaisons hydrogène fortes ont des caractéristiques proches des liaisons covalentes et les liaisons hydrogène faibles sont plus proches de celles de van der Waals. Jeffrey définit ainsi pour chaque catégorie les caractéristiques géométriques (schema 1), les propriétés physiques et chimiques et les principales mesures spectroscopiques (tableau 1).



**Schema 1: Géométries d'une liaison hydrogène**

**Tableau 1 : Propriétés des liaisons hydrogène fortes, modérées et faibles**

	<b>Liaisons fortes</b>	<b>Liaisons modérées</b>	<b>Liaisons faibles</b>
Nature de l'interaction	Plutôt covalente	Plutôt électrostatique	Electrostatique
Longueurs de liaison	A-H $\approx$ H-B	A-H < H...B	A-H $\ll$ H...B
d (H...B) (Å)	$\approx$ 1,2 - 1,5	$\approx$ 1,5 - 2,2	$\approx$ 2,2 - 3,2
d (A...B) (Å)	2,2 - 2,5	2,5 - 3,2	3,2 - 4,0
Angle (°)	175 - 180	130 - 180	90 - 150
Energie de liaison (kJ.mol <sup>-1</sup> )	60 - 170	17 - 60	<17
Déplacement relatif en IR des fréquences de vibrations (cm <sup>-1</sup> )	25%	10 - 25%	< 10%
Exemples	Dimères en phase gazeuse avec des acides forts ou des bases fortes, sels d'acides, complexes avec HF	Acides, alcools phénols, hydrates toutes les molécules biologiques	Dimères en phase gazeuse avec des acides faibles ou des bases faibles

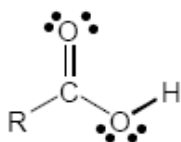
Cette classification doit être nuancée car la séparation en trois catégories n'est pas franchement définie. Dans le cas des composés étudiés ici, les liaisons hydrogène présentes appartiennent à la catégorie médiane.

## II. Les acides carboxyliques

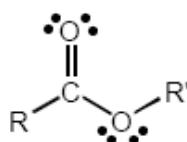
### II.1 Structure des acides carboxyliques

#### II.1.1. les différents dérivés des acides carboxyliques

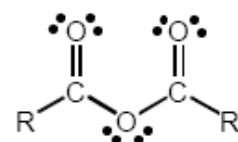
Les acides carboxyliques incluent un grand nombre de composés organiques dont les structures sont présentées ci-dessous



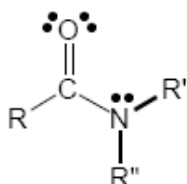
Acide carboxylique  
(R = C, H)



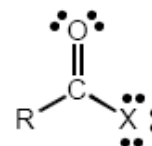
Ester  
(R = C, H; R' = C)



Anhydride  
(R, R' = C, H)



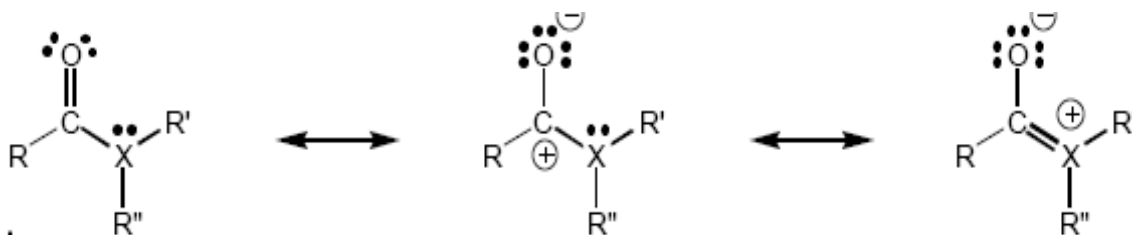
Amide  
(R, R', R'' = C, H)



Halogénure d'acyle  
(R = C, H; X = F, Cl, Br, I)

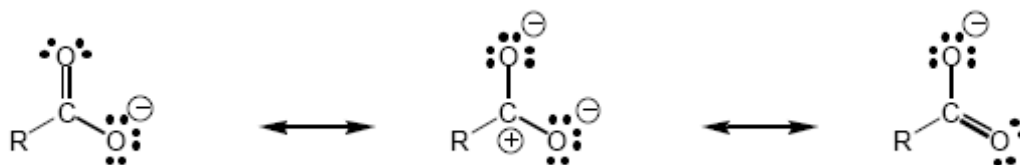
#### II.1.2 Réactivité de la fonction carboxyle

La différence principale entre les composés carbonyle (aldéhydes et cétones) et carboxyle (acides carboxyliques et leurs dérivés) est que le carbone d'un groupe carboxyle est lié à un atome possédant au moins un doublet d'électrons pouvant être délocalisé à travers un groupement.



En conséquence le lien double C=O est affaibli et le lien R'-X est renforcé. L'électronégativité de l'atome X et sa dimension influencent l'importance de cette forme limite de résonance et, par conséquent, la force et la longueur de ces liaisons. L'importance de cette forme limite de résonance est minimale lorsque cet atome est électro-négatif et volumineux comme dans le cas du chlore, elle est toutefois plus grande chez les esters et les amides possédant un hétéroatome (O ou N), de taille comparable à celle d'un atome de carbone.

L'anion carboxylate, objet de notre intérêt, possède le groupe carboxyle où l'importance de cette forme limite de résonance est maximale. Dans ce cas, les deux formes limites de résonance sont d'importances égales et les deux liaisons C-O sont indistinguables



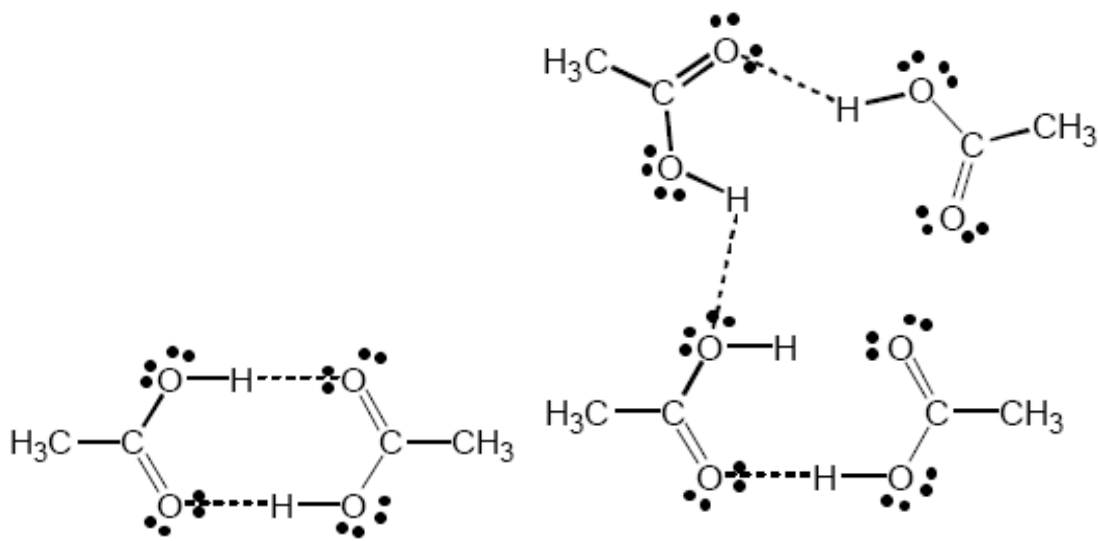
**Les deux formes limites de résonance du groupement carboxylate.**

### II.1.3 Propriétés physiques des acides carboxyliques

Les acides carboxyliques sont capables d'agir à la fois comme donneur et accepteur de ponts hydrogène. Ils existent généralement sous forme de dimères en phase gazeuse et sous forme de réseaux de ponts hydrogène en phase condensée.

Nous donnons à titre d'exemple les structures de quelques acides.

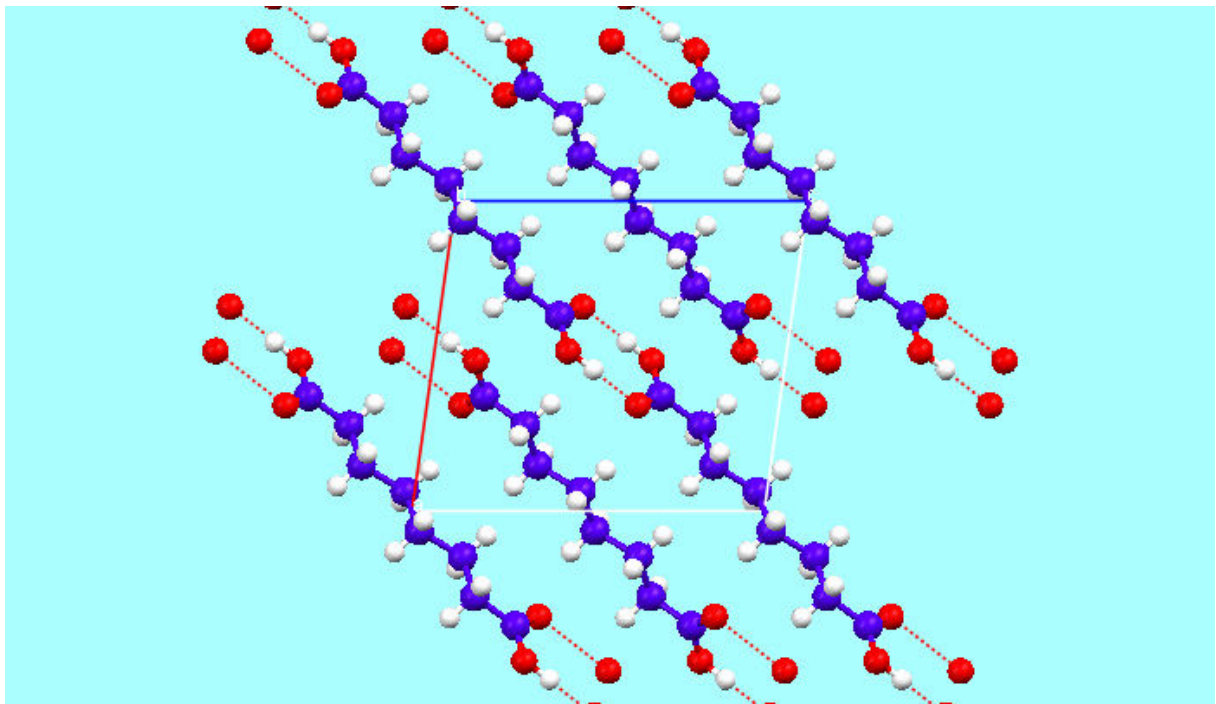
**\* Acide acétique**



Dimère en phase gazeuse

Réseau de ponts hydrogène  
en phase condensée

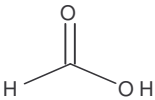
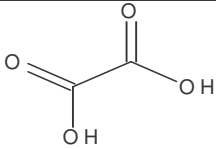
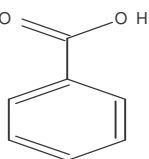
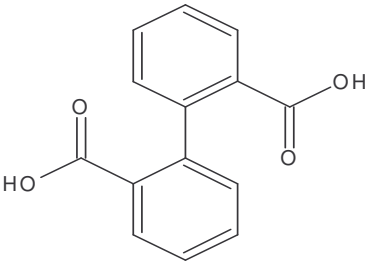
**\* Acide subérique phase condensée**



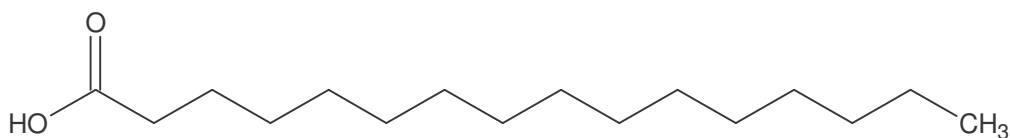
La capacité des acides carboxyliques à former des ponts hydrogène se reflète dans leurs propriétés physiques telles les points de fusion et d'ébullition.

Seuls les acides carboxyliques aliphatiques de moins de 10 atomes de carbone sont liquides à température ambiante. En revanche, les acides carboxyliques aromatiques sont tous des solides.

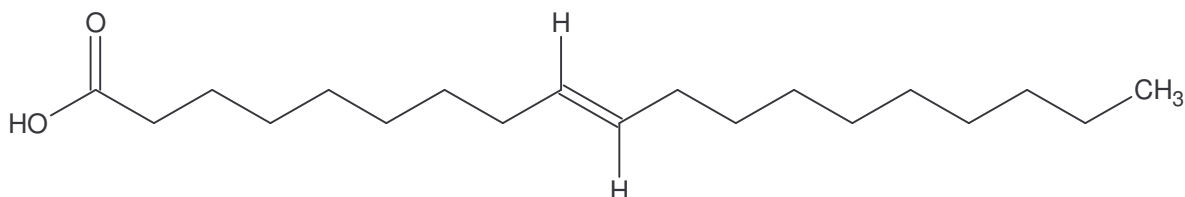
**Tableau 2 : Propriétés physiques des acides carboxyliques**

Acide	Formule	Etat (temp. ambiante)	Point d'ébullition	Point de fusion	solubilité
Acide formique		liquide	100,5°C	8,4°C	Miscible dans l'eau
Acide pentaïque	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$	liquide	186,4°C	-34,5°C	Soluble dans $\text{H}_2\text{O}$ (3,2%)
acide oxalique		solide		187°C	Soluble dans $\text{H}_2\text{O}$ (9%)
acide benzoïque		solide		122°C	soluble (0,29%)
Acide diphénique		solide		229°C	(0,03%)

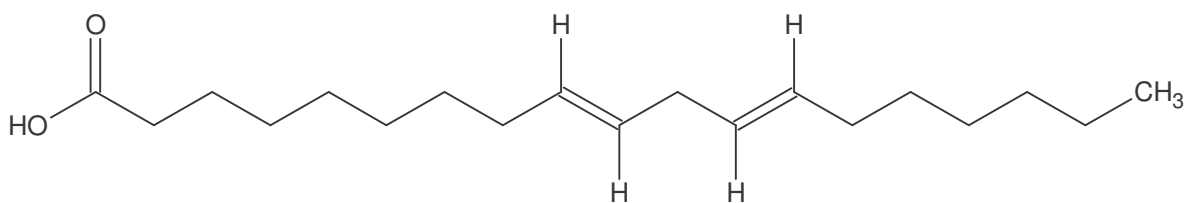
Nous ne pouvons parler des acides carboxyliques sans inclure les acides gras présents dans les gras et les huiles. Ces acides gras peuvent être des acides à chaîne aliphatique saturée tel l'acide palmitique (point de fusion 63 °C).



-Ou encore des acides à chaînes monoinsaturées tel l'acide oléique (point de fusion 13°C)



-Ou polyinsaturées tel l'acide linoléique (point de fusion -50°C°)



## B. Mise au point bibliographique

### I. Acide diphénique

Comme déjà mentionné en introduction, les deux acides utilisés sont l'acide diphénique et l'acide 5 propoxyisophtalique .

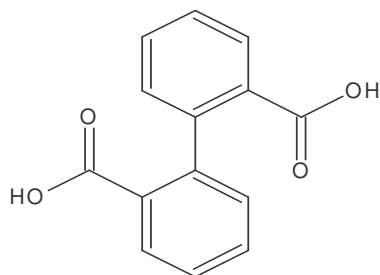
Ce dernier est un sous produit de synthèse obtenu et caractérisé au laboratoire de chimie de coordination de l'université Louis Pasteur. Ce n'est pas un produit commercialisé.

Aucune référence bibliographique relative aux complexes métalliques de cet acide n'a été reportée, car à notre connaissance, nous avons été les seuls à l'utiliser.

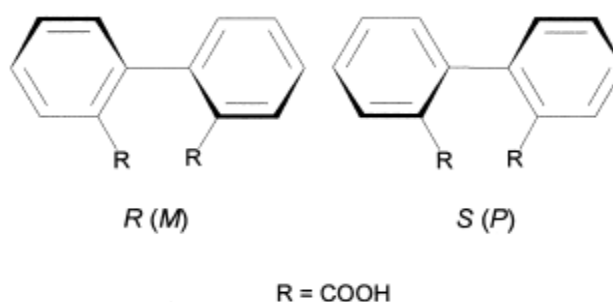
Aussi le paragraphe bibliographique suivant, reportera uniquement la chimie de coordination et les complexes obtenus avec l'acide diphénique.

#### I.1 Structure moléculaire et cristalline de l'acide diphénique

L'acide diphénique, de nomenclature officielle : acide 1,1'-biphenyl-2,2'-dicarboxylique ou acide 2,2'-biphényl-dicarboxylique, de formule brute C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>, a la formule développée suivante.

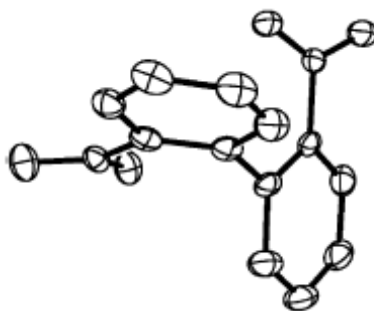


Cet acide, solide à température ambiante, possède deux conformations différentes,



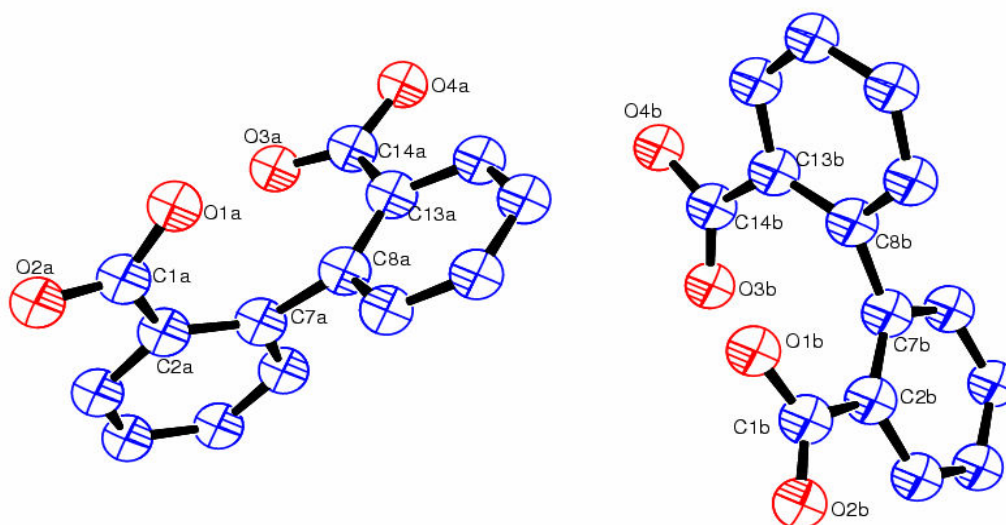
### Structure moléculaire des formes R et S de l'acide diphénique

Probablement induites par l'encombrement stérique et la rotation limitée des deux fonctions acides comme le montre la figure ci-dessous.



**Figure 1** : Conformations des deux cycles phényle dans l'anion diphénate

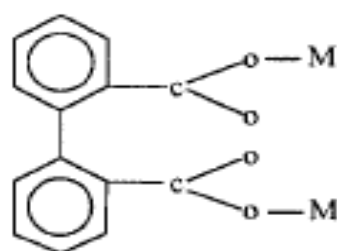
Une étude morphologique de l'acide diphénique faite en 1879 et précédant même la découverte des RX, avançait une symétrie monoclinique [4]. Avec l'avènement des RX, plusieurs études contradictoires s'ensuivirent [5] et ne c'est qu'en 1939 que Pickett [6] détermina, par la méthode photographique de Weissenberg, le groupe spatial  $P2_1/c$ . Toutefois, la structure ne fut correctement déterminée qu'en 1987, soit une centaine d'années après la première étude [7]. Nous avons utilisé les résultats de cette étude pour représenter la structure de l'acide diphénique (Figure 2).



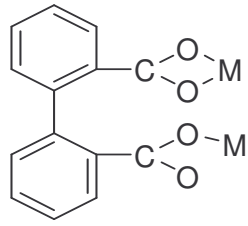
**Figure 2 : Vue Ortep de l'acide diphénique**

Depuis, cet acide à été largement utilisé en tant que ligand et a permis l'obtention de nombreux complexes métalliques polymériques de structure très variées, basées essentiellement sur les différents modes de coordination que peut adopter ce ligand. Ces modes de coordination sont nombreux et peuvent aller de la coordination monodentate jusqu'à atteindre un mode de coordination hexadentate.

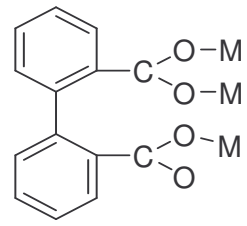
### I.2 Différents modes de coordination de l'acide diphénique



Bis-monodentate pontant

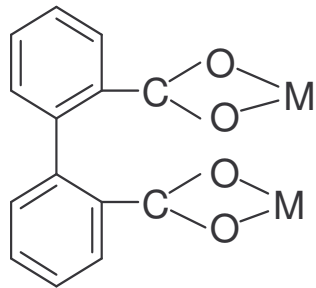


(a)

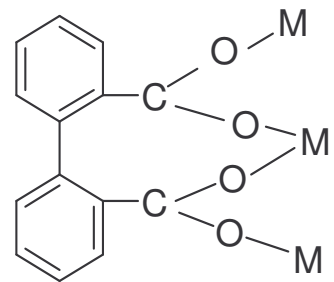


(b)

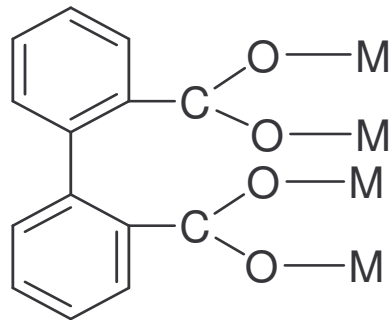
tridentate



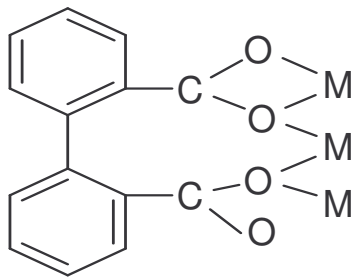
(a)



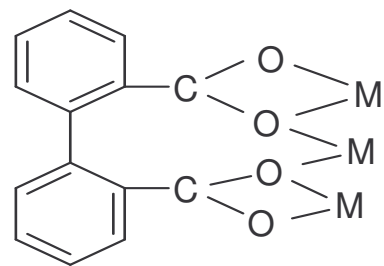
(b)



(c)



(d)



(e)

tetradentate (bis pontant )

## II. Complexes synthétisés et caractérisés par DRX

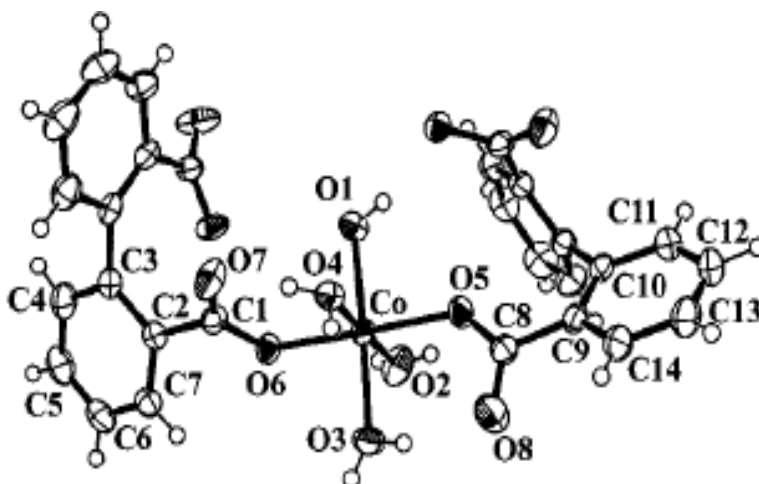
### II.1 Complexes obtenus dans la série des métaux de transition

#### II.1.1 Complexes contenant le seul ligand diphénate

##### a) $[M_2 (O_2C-C_{12}H_8-CO_2)_2(H_2O)_8]$ $[M = Co, Ni]$ (Rueff et coll., 2002, [8])

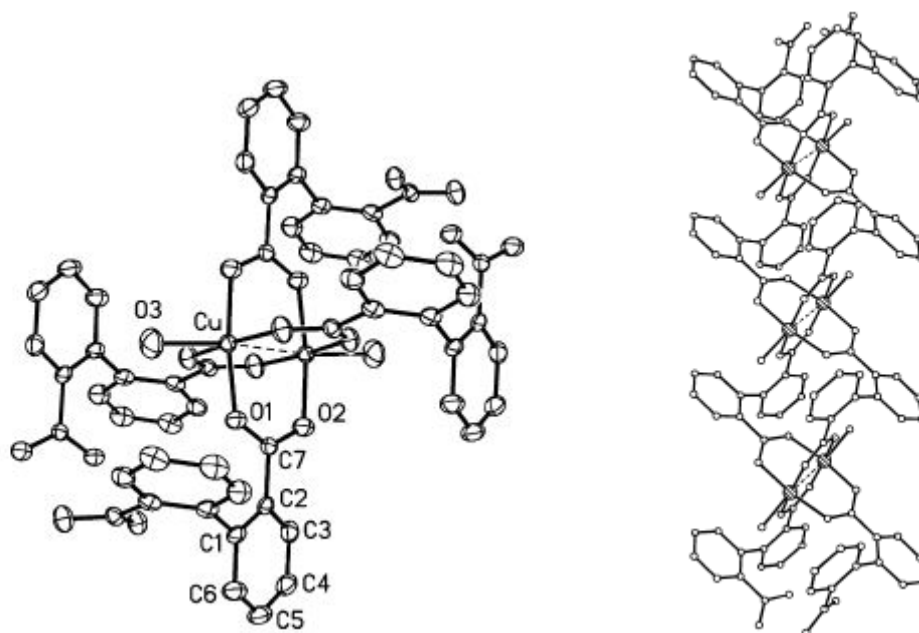
Les deux complexes synthétisés par la méthode hydrothermale sont isostructuraux et cristallisent dans une symétrie monoclinique avec le groupe d'espace  $P2_1/n$ .

Les structures des deux composés sont polymériques et le comportement de l'anion diphénate est celui d'un ligand bis-monodentate comme le montre la figure ci-dessous pour le complexe de cobalt.



##### b) $[M(C_{14}H_8O_4)(H_2O)_4]$ $[M=Co,Ni]$ ; $[Cu(C_{14}H_8O_4)(H_2O)]$ (Kumagai et coll., 2002, [9]; Lu et coll., 2003, [10]).

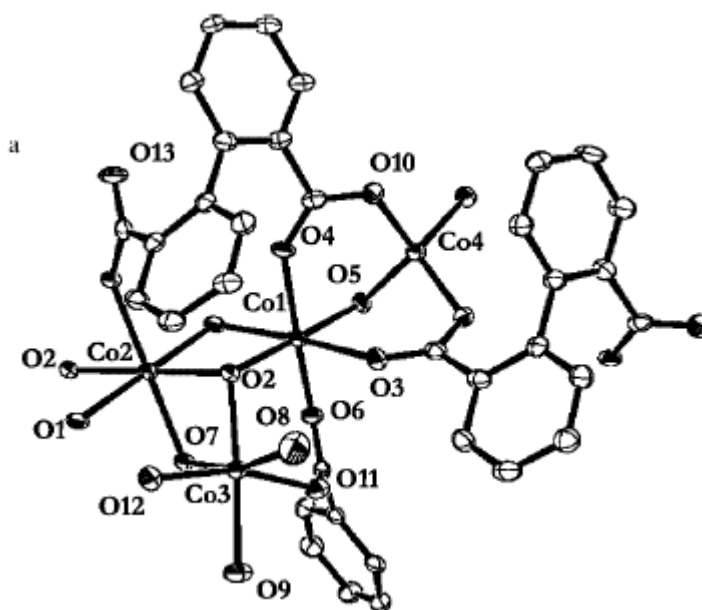
Bien que formulés différemment les deux complexes de Co et de Ni sont identiques aux deux complexes précédents et ont été publiés au cours de la même année. Cette étude reporte en plus la structure d'un complexe polymérique de cuivre, obtenu par voie hydrothermale. Cette même structure a été reportée une année plus tard par une équipe de chercheurs américains [10]. L'anion diphénate adopte dans ce cas un mode de coordination tétradentate (schema c).



Il est intéressant de relever que la structure de ce complexe de cuivre est une structure dimérique (structure cage) classique.

c)  $[\text{Co}_3\{\text{O}_2\text{CC}_{12}\text{H}_8\text{CO}_2\}_{2.5}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  (Rueff et coll., 2003, [11])

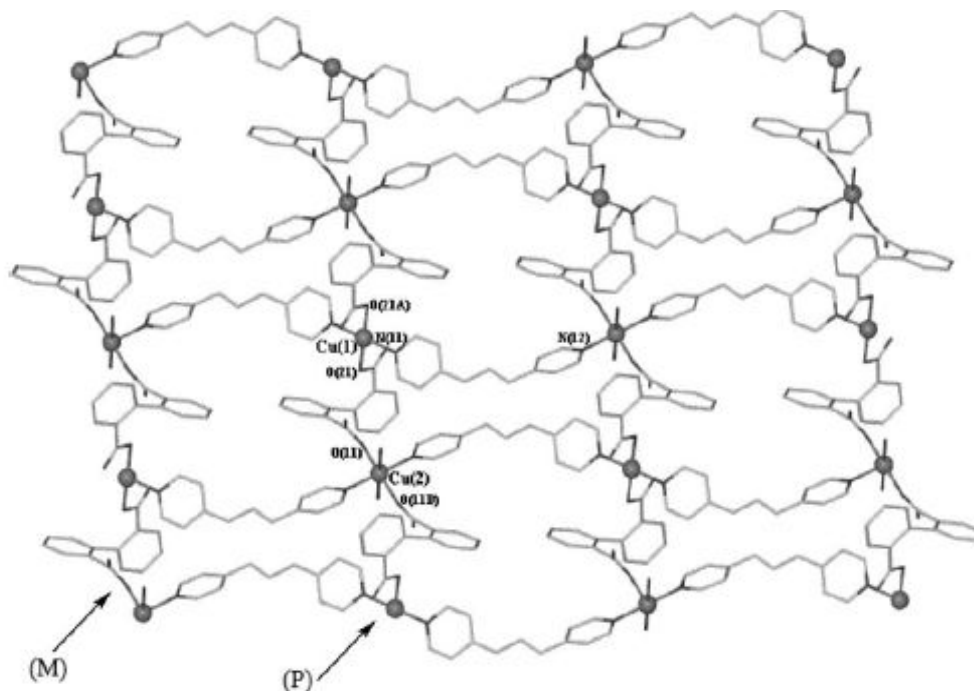
Une autre phase de cobalt publiée en 2003 montre une coordination tridentate pour le ligand diphénate



### II.1.2 Complexes contenant deux types de ligands

Quelques complexes contenant outre le ligand diphénate, un deuxième ligand ont été reportés ces deux dernières années. Nous les résumons brièvement ci-dessous.

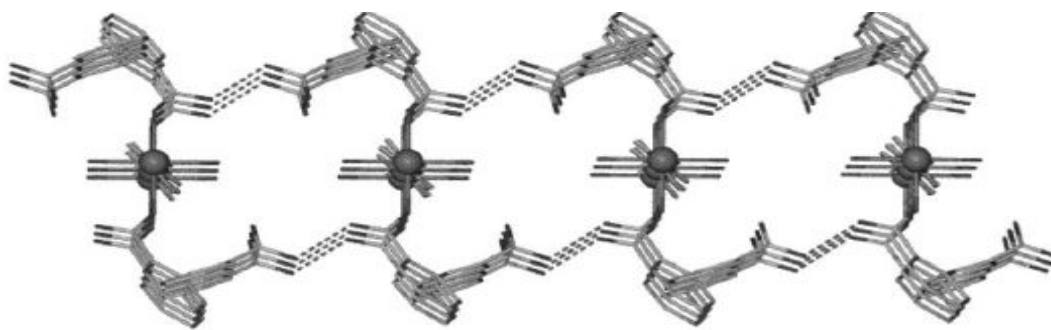
a)  $[\{Cu_2(dpp)_2(H_2O)_2(C_{14}H_8O_4)_2\}(H_2O)_2(CH_3OH)_2](dpp=1,3\text{-di}(4\text{-pyridyl})\text{propane})$   
(Wang et coll., 2004, [12])



Ce complexe obtenu par voie humide classique présente une structure polymérique constituée d'un enchaînement d'unités monodimensionnelles de conformations M et P respectives, et un mode de coordination tridentate pour le coordinat diphénate.

b)  $M(bpe)(H_2O)_2(Hdpdc)_2$  ( $M = Ni, Co$ ;  $bpe = 1,2$  bis (4-pyridyl) ethane; ) (Wang et coll., 2004, [13])

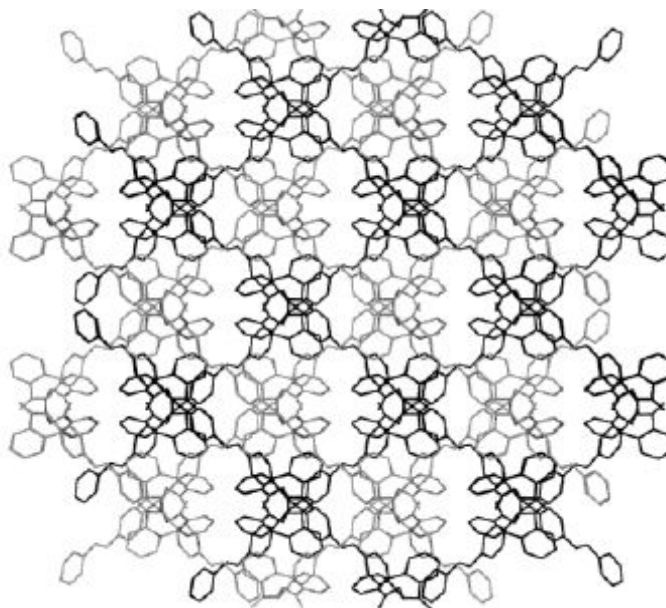
Ces deux complexes sont isostructuraux et comportent l'anion hydrogéno-diphénate, lequel agit comme un ligand monodentate via un atome d'oxygène du groupement carboxylate, alors que le groupement carboxyle et le deuxième atome d'oxygène non coordonné du groupement carboxylate sont engagés dans de fortes liaisons hydrogène.



$[\text{Ni}(\text{bpe})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Hdpc})_2]$

- c)  $[\text{Cu}(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4)(4,4'\text{-bipy})]$ ;  $[\text{Cu}(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4)(\text{dpe})](\text{dpe}=1,2\text{-di}(4\text{-pyridyl})\text{ethylene})$ ;  
 $[\text{Cu}(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]$  (Wang et coll., 2005, [14])

Les deux structures résultantes sont polymériques tridimensionnelles avec un ligand diphénate adoptant un comportement bis-monodentate pontant. Cette même étude reporte la structure d'un complexe de cuivre avec le seul ligand diphénate, structure par ailleurs isotype à celles reportées par Kumagai [10].



$[\text{Cu}(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4)(\text{dpe})]$

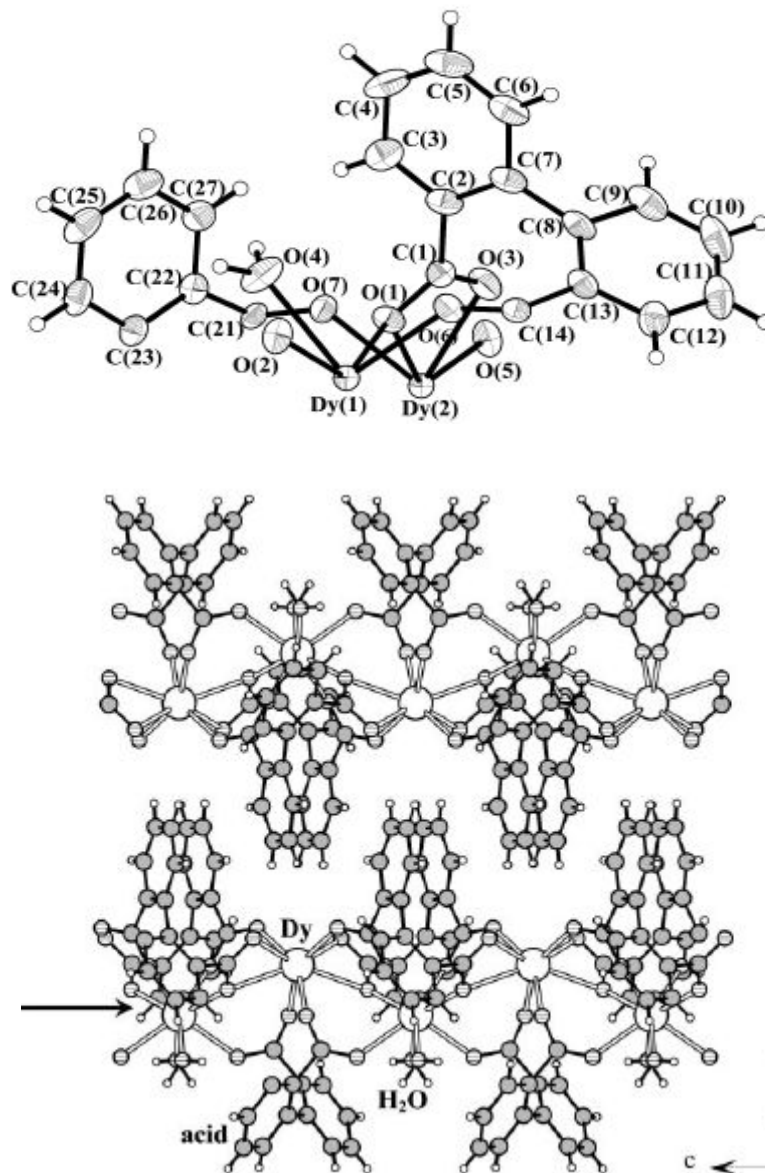
## II.2 Complexes obtenus dans la dans la série des terres rares

### II.2.1 Complexes contenant le seul ligand diphénate

- a)  $[\text{M}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4)_3]$  (M= Nd, Dy, Y) (Thirumurugan et coll., 2003, [15]);  $[\text{Ln}_2(\text{dpdc})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  (Ln= La, Pr, Eu, Tb) (Wang et coll., 2003, [16]);  $[\text{Gd}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4)_3]$  (Thirumurugan et coll., 2004, [17]).

Ces huit composés sont isostructuraux et cristallisant dans une symétrie monoclinique avec le groupe d'espace  $C2/c$ . Le comportement du ligand diphénate est tétradentate.

La figure suivante montre la structure de l'un de ces huit composés.

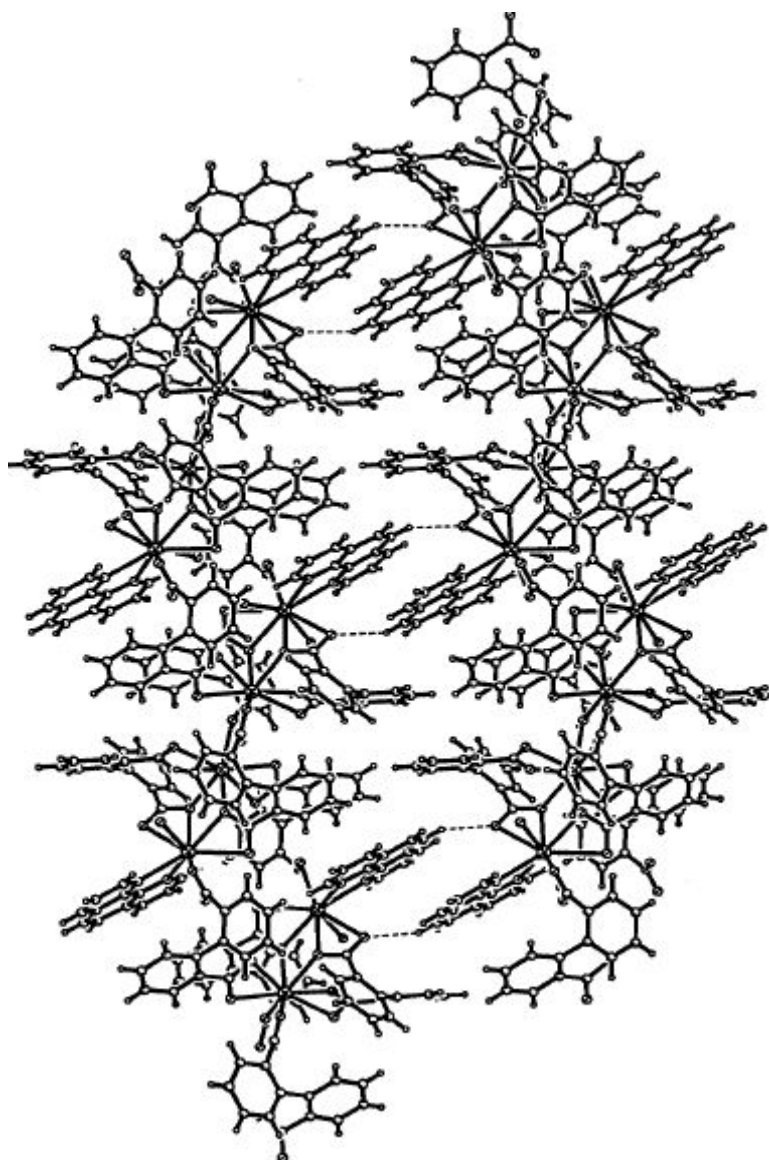


Structure du complexe  $[Dy_2(H_2O)_2(C_{14}H_8O_4)_3]$

## II.2.2 Complexes contenant deux types de ligands

a)  $\{[La_2(dpdc)_3(phen)(H_2O)] 2H_2O\}; [Eu_2(dpdc)_3(phen)(H_2O)_2]; \{[Ln_2(dpdc)_3(phen)_2(H_2O)_2] 4H_2O\}$  ( $Ln = Tb, Yb$ ; ( $dpdc = 2,2'$ -diphenyldicarboxylate,  $phen = 1,10$ -phenanthroline) (Wang et coll., 2003, [18]).

Dans tous ces complexes, un seul mode de coordination du ligand diphenate est rencontré : comportement tétradentate, représenté sur la figure suivante.



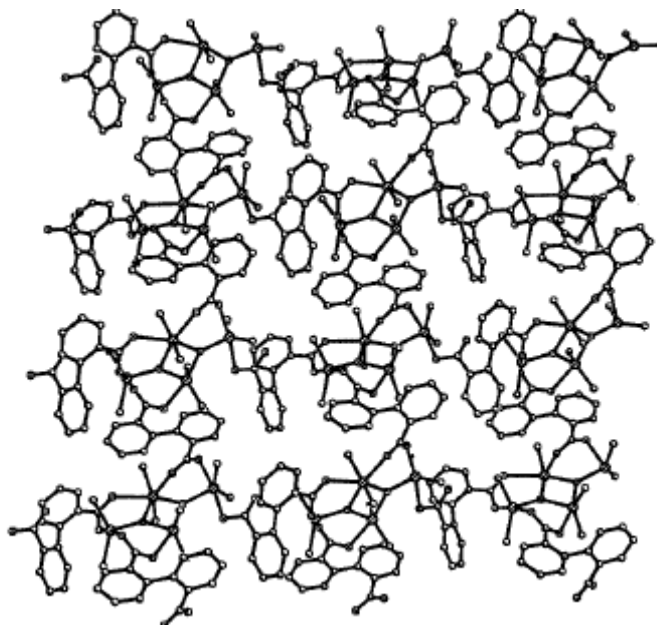
$\text{Eu}_2(\text{dpdc})_3(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2$

### II.3 Complexes avec d'autres métaux

A notre connaissance, seuls deux complexes, l'un à base d'étain et l'autre de cadmium ont été reportés et sont présentés ci-dessous.

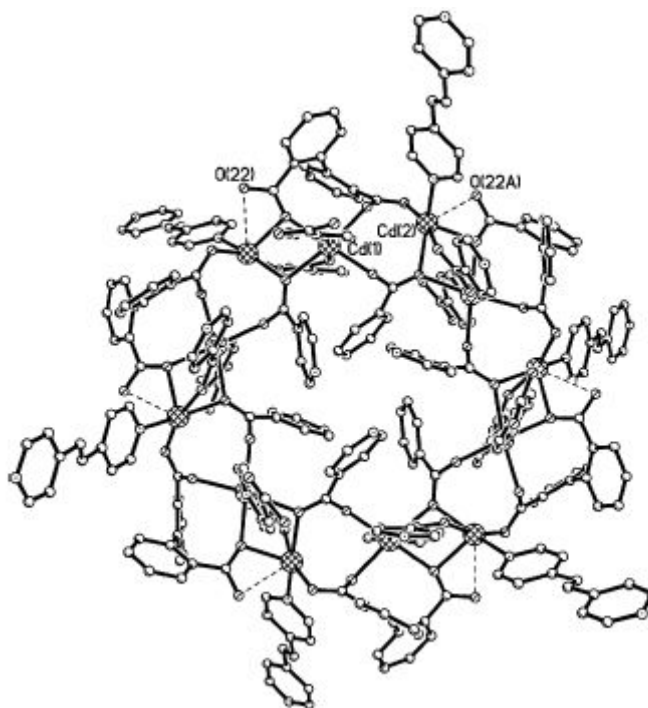
a)  $(\text{Me}_2\text{Sn})_4(\mu_3\text{-O})_2(\mu_3\text{-dpdc})(\mu_4\text{-dpdc})$  ( Wang et coll., 2002, [19])

Dans ce complexe le coordinaat diphenate a un comportement mixte, tridentate et tétradentate.



b)  $[\{Cd_2(dpa)(pya)\}_6-(pya)_6(dpe)_3]$  ( $H_2dpa$  = acide diphénique;  $Hpya$  = acide isonicotinique,  $dpe$  = 1,2-di(4-pyridyl)ethylene) (Wang et coll., 2003, [20]).

Un seul mode de coordination adopté par le ligand diphélate : comportement tétradentate.



## Références :

- 1- L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals : An Introduction to Modern Structural Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, **1939**.
- 2- G. C. Pimental , A. L. McCleltan, *The Hydrogen Bond*, Freeman, **1960**.
- 3- A.G. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, USA., **1997**.
- 4- G. Bodewig, *Z. Kristallogr.*, 3, **1879**, 413.
- 5- M. L. Huggins, *J. Am. Chem. Soc.*, 53, **1931**, 3823.
- 6- L. W. Pickett, *J. Am. Chem. Soc.*, 58, **1936**, 2299.
- 7- F. R. Fronczek, S. T. Davis, L. M. B. Gehrige, R. D. Gandour, *Acta Cryst.*, C43, **1987**, 1615.
- 8- J. M. Rueff, S. Pillet, N. Claiser, G. Bonaventure, M. Souhassou, P. Rabu, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 895.
- 9- H. Kumagai, K. Inoue, M. Kurmoo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 75, **2002**, 1283.
- 10- J. Y. Lu, V. Schauss, *Inorg. Chem. Comm.*, 6, **2003**, 1332.
- 11- J. M. Rueff, S. Pillet, G. Bonaventure, M. Souhassou, P. Rabu, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 4173.
- 12- R. Wang, L. Han, Y. Sun, Y. Gong, D. Yuan, M. Hong, *J. Mol. Struct.*, 694, **2004**, 79.
- 13- R. Wang, F. Jiang, L. Han, Y. Gong, Y. Zhou, M. Hong, *J. Mol. Struct.*, 699, **2004**, 79.
- 14- R. Wang, Y. Zhou, F. Y. Sun, D. Yuan, L. Han, B. Lou, B. Wu, M. Hong, *Cryst. Grow & Desi.*, **2005**, 5.
- 15- A. Thirumurugan, S. K. Pati, M. A. Green, S. Natarajan, *J. Mater. Chem.*, 13, **2003**, 2937.
- 16- Y. B. Wang, X. J. Zheng, W. J. Zhuang, L. P. Jin, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 1355.
- 17- A. Thirumurugan, S. K. Pati, M. A. Green, S. Natarajan, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 630, **2004**, 579.
- 18- Y. Wang, X. Zheng, W. Zhuang, L. Jin, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 3572.
- 19- R. H. Wang, M. C. Hong, J. H. Luo, R. Gao, J. B. Wang, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 2082.
- 20- R. Wang, M. Hong, J. Luo, R. Gao, J. Weng, *Chem. Commun.*, **2003**, 1018.

# **Chapitre II**

## **Techniques Expérimentales**

## **I- Synthèse des composés**

Tous les produits sont des produits pour analyse utilisés sans aucune purification supplémentaire.

### **I.1- Synthèses des complexes**

De nombreuses méthodes de synthèse sont actuellement mises en œuvre pour la synthèse de complexes dicarboxylates et sont largement décrites dans les thèses de magister du laboratoire [1].

Les composés faisant l'objet de ce travail ont été obtenus selon la méthode directe ou conventionnelle, par réaction entre un sel de métal de transition et / ou d'alcalino terreux et l'acide dicarboxylique correspondant.

Selon le cas, les solutions obtenues sont abandonnées à l'air ou mises à l'étuve à une température de 40 °C, en vue d'obtenir des cristaux.

Tous les composés obtenus sont homonucléaires. De nombreuses synthèses ont été tentées en vue d'obtenir des complexes hétéronucléaires, mais aucune d'entre elles n'a conduit aux résultats escomptés. Il en est de même en ce qui concerne les synthèses de complexes de métaux de transition et d'alcalino-terreux avec d'autres acides carboxyliques aromatiques ou encore des acides aliphatiques insaturés tel l'acide fumarique ou l'acide diméthylacétylènedicarboxylique.

## **II- Analyse et caractérisation**

### **II.1- Analyse élémentaire**

Pour les deux composés obtenus sous forme monocristalline, le dosage de l'hydrogène et/ ou du carbone ont été effectués au centre de recherche physico-chimique de l'USTHB. Le dosage des métaux, nickel et baryum a été effectué par absorption atomique et gravimétrie respectivement.

## II. 2 -Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) permet d'étudier les transformations internes des échantillons et les transferts de masse associés à une libération ou une absorption d'énergie. Elle mesure le gain ou la perte en poids d'un matériau en fonction de la température.

L'ATG est généralement couplée à une analyse thermique différentielle (ATD). L'ATD permet l'étude des procédés physico-chimiques, impliquant un échange de chaleur relativement peu important à une température donnée (changement d'état, transformations allotropiques, réactions de décomposition et de déshydratation).

L'ATG/ ATD nous ont permis d'étudier la stabilité thermique des composés d'une part, et de préciser la nature des molécules d'eau d'autre part.

Les mesures ont été réalisées sur des échantillons polycristallins à l'Ecole Militaire de Bordj El Bahri (E.M.P).

Les caractéristiques de l'appareillage ainsi que les conditions opératoires sont résumées ci-dessous :

Thermobalance de type SETARAM MTB 10<sup>-8</sup>

Gamme de température : ambiante à 500°C

Vitesse de chauffe : N<sub>2</sub> (200 mbar, statique)

Creuset utilisé : verre

## II.3- Spectrophotométrie I.R

Les spectres I.R des deux composés ont été enregistrés, sur pastille de KBr, au moyen d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier de marque Perkin-Elmer, au Laboratoire d'Hydrométallurgie et Chimie Inorganique Moléculaire de l'USTHB.

Le domaine exploité s'étend de 4000 à 400 cm<sup>-1</sup>.

Cette technique nous a permis de contrôler la déprotonation partielle ou totale des fonctions acide carboxylique par examen des bandes de vibration des groupements carboxyle et hydroxyle. Elle nous a, en outre, fourni un résultat préliminaire quant à la présence de molécules d'eau d'hydratation ou de coordination.

## II- 4 Sélection de monocristaux

La sélection de monocristaux pour la collecte d'intensités sur diffractomètre automatique à 4 cercles a été réalisée à l'aide d'un microscope polarisant.

## II- 5 Diffraction RX

### II-5-1 Sur poudres

#### a) Spectres expérimentaux

Les diffractogrammes des deux composés ont été effectués à l'aide d'un diffractomètre Philips de type 1710, utilisant le rayonnement d'une anticathode au Cu ( $\lambda=1.5418\text{\AA}$ ), au Centre de Recherches et Développement de Sonatrach, Boumerdès.

Pour les deux composés, l'indexation a été faite sur la base de la maille obtenue sur diffractomètre automatique à 4 cercles en utilisant le programme  $D_{hkl}$  [2] et le logiciel **AFPAR** [2], basé sur la méthode des moindres carrées, a permis l'affinement des paramètres.

#### b) Spectres théoriques

Afin de comparer les structures expérimentales et théoriques, des diffractogrammes ont été simulés par le programme Mercury [3] pour les deux composés



Les spectres théoriques des deux composés ont été simulés à partir de la maille et des intensités déterminées sur diffractomètre automatique à 4 cercles.

## II-5-2 Sur monocristal

### II.5.2.1 Enregistrement des données

#### a) Dispositif expérimental

L'enregistrement des spectres de diffraction des deux composés monocristallins, a été effectué sur un diffractomètre Enraf-Nonius Kappa-CCD à l'université de Nancy.

Le diffractomètre automatique Kappa-CCD n'est en fait rien d'autre qu'un diffractomètre automatique à 4 cercles classique dont le détecteur ponctuel a été remplacé par un détecteur bidimensionnel. Ce diffractomètre possède un axe de translation supplémentaire qui permet soit de le rapprocher au maximum du cristal ( $x = 25\text{mm}$ ), soit de l'en éloigner (165mm). Les avantages offerts par l'utilisation d'un détecteur bidimensionnel sont nombreux. Nous citons les plus importants :

- les mesures peuvent être faites sur des micro-cristaux.
- Le réseau réciproque n'est plus abstrait, mais sa projection est visible sur écran PC.
- La collecte des intensités est très rapide.
- Les mâcles sont mieux décelables.
- En raison d'un bruit de fond très faible, les temps d'exposition peuvent être très longs.
- La collecte des données est totale (100%), quelle que soit la résolution.

#### b) Collecte des données :

Les intensités diffractées ont été collectées à l'aide du programme Collect [4].

Une stratégie de collecte est définie au départ. Il s'agit de :

- choisir l'axe de scan et de fixer la valeur de l'angle de scan. L'axe de scan généralement choisi est l'axe  $\Phi$  et pour réaliser un enregistrement complet, l'angle de scan doit être égal à  $180^\circ$ . Si la valeur de l'angle de scan est de  $2^\circ$  par exemple, il faut alors effectuer 90 images.
- fixer le temps d'exposition qui est généralement compris entre 5 secondes et 3 minutes au maximum.
- enregistrer les images en vue de leur traitement ultérieur.

La rotation du cristal se fait par incrément déterminé. Celui-ci doit être choisi afin de collecter suffisamment de taches entières sur chaque image. Les taches collectées partiellement se retrouvent mesurées sur plusieurs images successives. Les taches entières

sont particulièrement importantes pour la mise à l'échelle des images entre elles. La stratégie de collecte doit donc tenir compte du cristal afin d'avoir un nombre significatif de taches entières. Bien que dans la plupart des cas, les collectes se font sans orientation préalable du cristal, il faut que l'espace de diffraction soit enregistré avec soin pour optimiser le traitement des données.

### c) Traitement des images :

Le traitement des données contient deux étapes bien distinctes : d'une part la détermination de la maille et d'autre part la mesure des intensités. La mesure précise des intensités est nécessaire à une bonne résolution structurale mais celle-ci ne peut se faire que si le groupe d'espace est parfaitement déterminé.

#### \* détermination de la maille et du groupe d'espace

Cette étape est effectuée par un algorithme d'auto-indexation. Des pics correspondant aux taches de diffraction sont mesurés sur une ou plusieurs images. L'auto-indexation va donc déterminer trois vecteurs non coplanaires  $\vec{a}^*$ ,  $\vec{b}^*$ ,  $\vec{c}^*$  et de plus petit module. Le réseau direct est ensuite estimé.

#### \* Indexation des données

Les données sont indexées image par image en affinant un certain nombre de paramètres comme la distance cristal-détecteur, la position du centre du détecteur, l'orientation du cristal, les paramètres de maille etc... Les profils de diffraction prédits sont alors ajustés aux taches observées. Chaque tache est alors indexée en HKL.

#### \* Intégration et correction des intensités :

Dans le même temps qu'a lieu l'indexation, l'intensité de la tache est mesurée en appliquant un masque autour de la tache. La couronne interne délimite la surface à intégrer et la couronne externe le bruit de fond à retrancher de l'intensité intégrée.

Différentes corrections, comme les corrections de Lorentz et de polarisation sont également appliquées.

#### \* Mise à l'échelle et réduction du jeu de données

L'ensemble des images intégrées est mis à l'échelle. Le jeu de données mis à l'échelle est ensuite moyenné sur les réflexions équivalentes par symétrie ou collectées plusieurs fois.

La qualité du jeu de données peut alors être estimée par la valeur de  $R_{\text{int}}$  ( $R_{\text{sym}}$ ).

$$R_{Sym} = \sum_h \sum_i \frac{|I_i(h) - \langle I(h) \rangle|}{\sum_n \langle I(h) \rangle}$$

$I_i(h)$  : i-ème mesure.

$\langle I(h) \rangle$ : moyenne pondérée de toutes les mesures  $I_i(h)$  des réflexions équivalentes.

Dans un premier temps, le groupe d'espace est déterminé sur une dizaine d'images.

L'intégration des taches se fait image par image.

Les données de diffraction ont été traitées avec le programme **DENZO** [5].

Les données ont été indexées, intégrées et mises à l'échelle à l'aide du programme **SCALEPACK** [5].

### II.5.2.2 Détermination et affinement des structures

#### a) Détermination

Pour chacune des deux structures, un début de solution a été trouvé par les méthodes directes en utilisant le programme **SHELXS** [6].

Des synthèses de Fourier-différence successives ont permis de localiser tous les autres atomes, y compris les atomes d'hydrogène.

#### b) Affinement

Le modèle construit dans la carte de densité électronique, ne rend pas bien compte des données expérimentales. L'affinement cristallographique vise donc à réduire l'écart entre les facteurs de structure observés et calculés en affinant les paramètres du modèle, c'est-à-dire en minimisant l'expression suivante :

$$\sum w (k|F_o| - |F_c|)^2$$

où  $w$  est la pondération affectée à chaque intensité observée.

Les structures ont été affinées en matrice complète, par la méthode des moindres carrés à l'aide du programme **SHELXL** [7].

La fiabilité de la résolution structurale est contrôlée par les facteurs de reliabilité  $R$  et  $R_w$  ainsi que par l'estimée de la variance  $GoF$  (goodness of fit).

$$\mathbf{R} = \frac{\sum \mathbf{k} \left| \mathbf{F}_o \right| - \left| \mathbf{F}_c \right|}{\sum \mathbf{k} \left| \mathbf{F}_o \right|}$$

$$\mathbf{Rw} = \left[ \frac{\sum \mathbf{w} \left( \mathbf{k} \left| \mathbf{F}_o \right| - \left| \mathbf{F}_c \right| \right)^2}{\sum \mathbf{w} \mathbf{F}_o^2} \right]^{1/2}$$

$$\mathbf{GoF} = \left[ \frac{1}{\mathbf{m} - \mathbf{n}} \sum_{\mathbf{r}=1}^{\mathbf{m}} \mathbf{w} \left( \left| \mathbf{F}_o \right| - \left| \mathbf{F}_c \right| \right)_r^2 \right]^{1/2}$$

Avec **m** : nombre de réflexions considérées

**n** : nombre de paramètres affinés

Les facteurs de diffusion atomique sont tirés des tables internationales de cristallographie [8]. Les calculs ont été effectués à l'aide de la chaîne de programmes « **WinGX** » [9], implantée sur un microordinateur de type Pentium IV.

## II. 6 Représentations graphiques :

Les dessins des différents structures ont été réalisés à l'aide des programme **Ortep** [10], **Mercury** [3] et **Diamond** [11].

## Références :

- 1- a) A. Djeghri : *Thèse de Magister, USTHB, 1999.*  
b) B. Benmerad : *Thèse de Magister, USTHB, 2000.*  
c) N. Rahahlia : *Thèse de Magister, Annaba, 2003.*
- 2- M. Saux, B. Lestienne, R. Von der Muhll, *Calcul d'affinement de paramètres, L. C. S. ; C. N. R. S., 1987.*
- 3- I. J. Bruno, J. C. Cole, P. R. Edgington, M. T. Kessler; C. F Macrae, P. McCabe, J. Pearson, R. Taylor, *Act. Cryst., B 58, 2002, 389.*
- 4- L. J. Farrugia, WinGX – Version 1.70.01, *J. Appl. Cryst., 32, 1999, 837.*
- 5- Nonius, Kappa CCD Program Software, Nonius BV, Delft, The Netherlands, **1998.**
- 6- Z. Otwinowki, Minor, C. W Carter, R. M (Eds.) Sweet, *In Methods in Enzymology, Academic Press, New York, 276, 1997, 307.*
- 7- G. M. Sheldrick, *SHELXS-97. Programme for the Solution of Crystal Structures, Université de Göttingen. Allemagne, 1997.*
- 8- G. M. Sheldrick, *SHELXL-97. Programme for the Refinement of Crystal Structures, Université de Göttingen. Allemagne, 1997.*
- 9- *International Tables for X-ray Crystallography, Vol.C, Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4, Kluwer, Dordrecht, 1992.*
- 10- L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr., 30, 1997, 565.*
- 11- K. Brandenburg, *Crystal Impact GBR., 1997-2005.*

# **Chapitre III**

## **Résultats et discussion**

## I Mise en évidence du sel $K_2[Ni(H_2O)_6](SO_4)_2$

### I.1 Synthèse :

Dans le but de synthétiser un dicarboxylate de nickel à partir de l'acide 5 propoxy isophthalique, une quantité de sulfate de nickel heptahydrate solide (1,40g, 5mmol) est rajoutée à une solution d'acide (1,12g, 5mmol).

La solution abandonnée à l'air, laisse déposer de beaux cristaux verts prismatiques, après plusieurs semaines.

La synthèse n'a pas conduit au complexe escompté, l'analyse n'ayant révélé aucune présence de molécule d'acide monodéprotoné ou totalement déprotoné et les cristaux obtenus se sont révélés être le sel  $K_2[Ni(H_2O)_6](SO_4)_2$ , appartenant à la série des sels de Tutton dont plusieurs membres ont été reportés dans la littérature[1-9]. Le sel de nickel lui-même avait fait l'objet en 1975 d'une étude structurale très sommaire par diffraction de neutrons [10]. Aussi, nous a-t-il paru intéressant d'entreprendre une analyse par DRX sur monocristal [11] et de confronter nos résultats à ceux déjà parus.

### I.2 Caractérisation

#### I.2.1 Analyse élémentaire

Seuls le nickel et l'hydrogène ont été dosés. Les résultats expérimentaux trouvés sont conformes à la formule proposée.

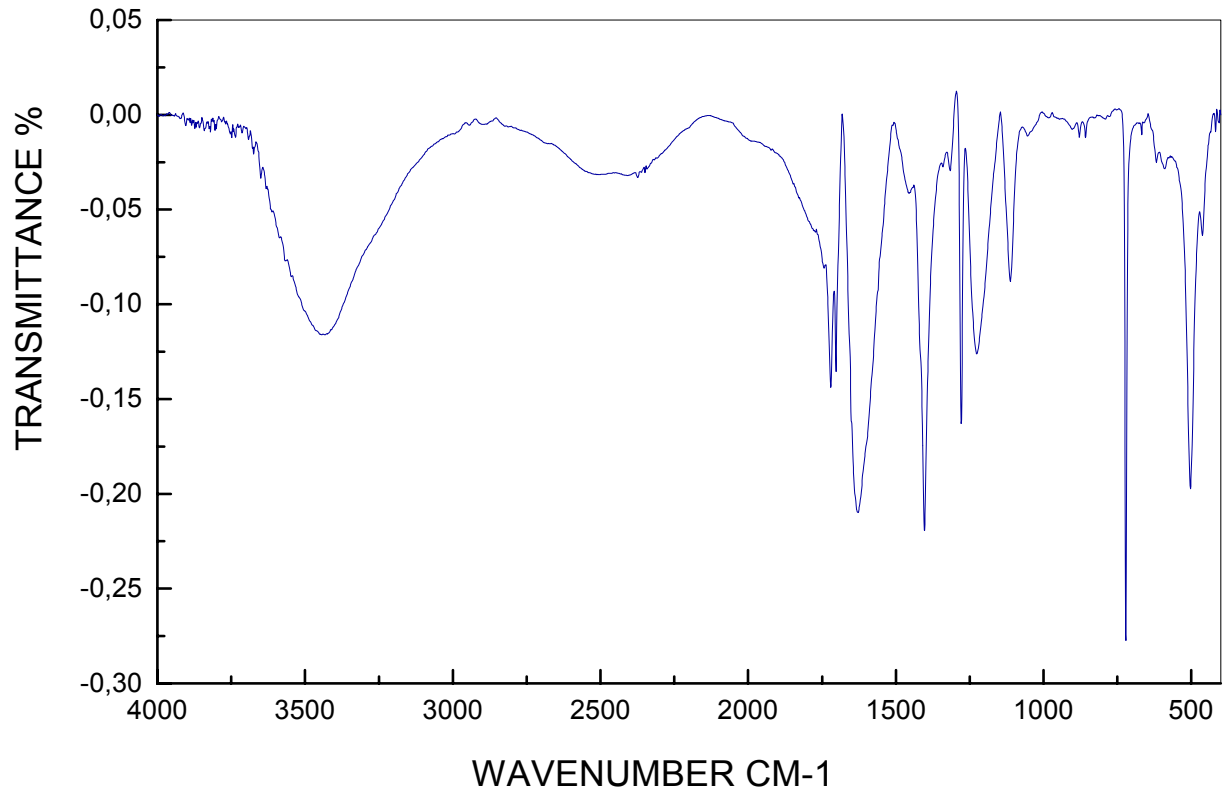
H%		Ni%	
Calculé	trouvé	Calculé	trouvé
2,76	2,77	13,43	12,10

#### I.2.2 Spectrophotométrie I.R :

Le spectre IR de ce sel est représenté sur la figure 3

Sur le spectre IR :

- une large bande centrée en  $3500\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux molécules d'eau de coordination.
- les bandes situées à  $447\text{ cm}^{-1}$  et  $424\text{ cm}^{-1}$ , sont attribuées aux vibrations des liaisons Ni-O.
- les bandes situées respectivement à  $519\text{ cm}^{-1}$  et  $1400\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux bandes de vibration de l'ion sulfate.



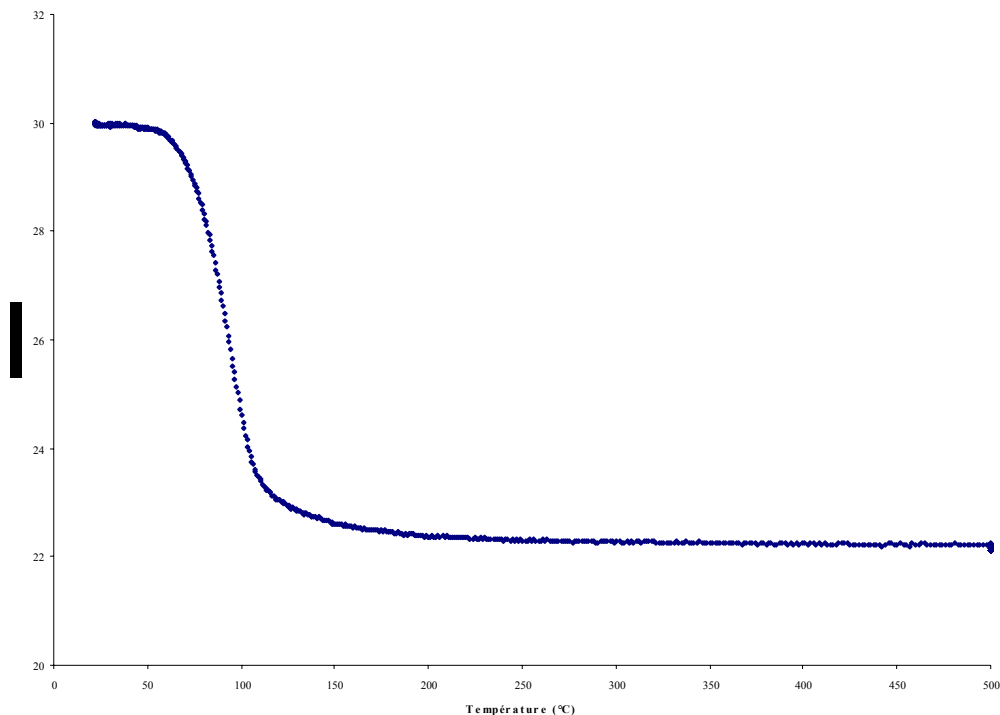
**Figure 3:** Spectre IR du composé  $K_2[Ni(H_2O)_6](SO_4)_2$

### I.2.3 Analyse thermogravimétrique

Sur la courbe thermogravimétrique, un premier palier persistant jusqu'à la température de 71°C, représente le domaine de stabilité du complexe.

Avec la fin de ce palier, débute le processus de déshydratation, prenant fin à 115°C et correspondant au départ des six molécules d'eau (perte calculée 25,07%, perte observée : 24,71%). Ce résultat nous permet de confirmer l'équivalence des six molécules d'eau.

Au delà de 115°C, aucune perte supplémentaire n'est enregistrée, et on observe un palier constant jusqu'à 500°C correspondant à la formation du sel de nickel double anhydre  $\mathbf{K_2Ni(SO_4)_2}$ .



**Figure 4** : Courbe TG du composé  $\mathbf{K_2[Ni(H_2O)_6](SO_4)_2}$

## I.2.4 Diffraction RX

### I.2.4.1 Sur poudres

Les résultats de l'indexation du diffractogramme de poudres expérimental ainsi que ceux du spectre de poudres simulé sont présentés dans le tableau 3.

Les diffractogrammes expérimental et simulé représentés sur les figures 5a et 5b respectivement, montrent qu'il s'agit bien du même composé. En effet, le calcul des distances interréticulaires et en particulier celles correspondant aux pics les plus intenses concordent parfaitement.

**Tableau 3: Indexations des diffractogrammes expérimental et simulé de  $K_2[Ni(H_2O)_6](SO_4)_2$**

			Spectre de poudres expérimental		Spectre de poudres simulé	
h	k	l	$d_{cal}(\text{Å})$	$d_{obs}(\text{Å})$	$d_{calo}(\text{Å})$	I/I0 (%)
1	1	-1	5,100	5,099	5,101	5
0	0	2	4,346	4,350	4,344	17
1	2	0	4,244	4,240	4,245	16
1	2	-1	4,128	4,130	4,129	70
1	0	-2	4,038	4,040	4,037	100,0
1	1	-2	3,833	3,830	3,832	5
0	3	1	3,677	3,680	3,678	76
1	3	0	3,347	3,350	3,348	8
1	3	-1	3,290	3,290	3,290	15
1	0	2	3,136	3,140	3,136	15
0	4	0	3,044	3,040	3,045	32
2	0	0	2,959	2,960	2,960	51
2	2	-1	2,729	2,730	2,730	17
1	2	-3	2,631	2,630	2,631	4
2	2	-2	2,550	2,550	2,550	2
0	4	2	2,493	2,490	2,493	8
1	0	3	2,370	2,370	2,371	32
1	5	0	2,252	2,250	2,252	5
2	3	1	2,191	2,190	2,191	18
1	5	1	2,129	2,130	2,130	11
1	3	3	2,047	2,050	2,047	12
3	0	0	1,973	1,970	1,973	13
1	6	0	1,919	1,920	1,920	3
1	5	-3	1,869	1,870	1,869	4
2	1	3	1,824	1,820	1,824	6
0	4	4	1,768	1,770	1,768	6
0	1	5	1,721	1,720	1,720	4
3	1	-4	1,680	1,680	1,679	4
0	5	4	1,621	1,620	1,621	3
2	0	4	1,568	1,570	1,568	3
0	4	5	1,509	1,510	1,509	3
4	0	0	1,479	1,480	1,480	4
3	5	1	1,460	1,460	1,460	1
4	3	-2	1,429	1,430	1,429	3

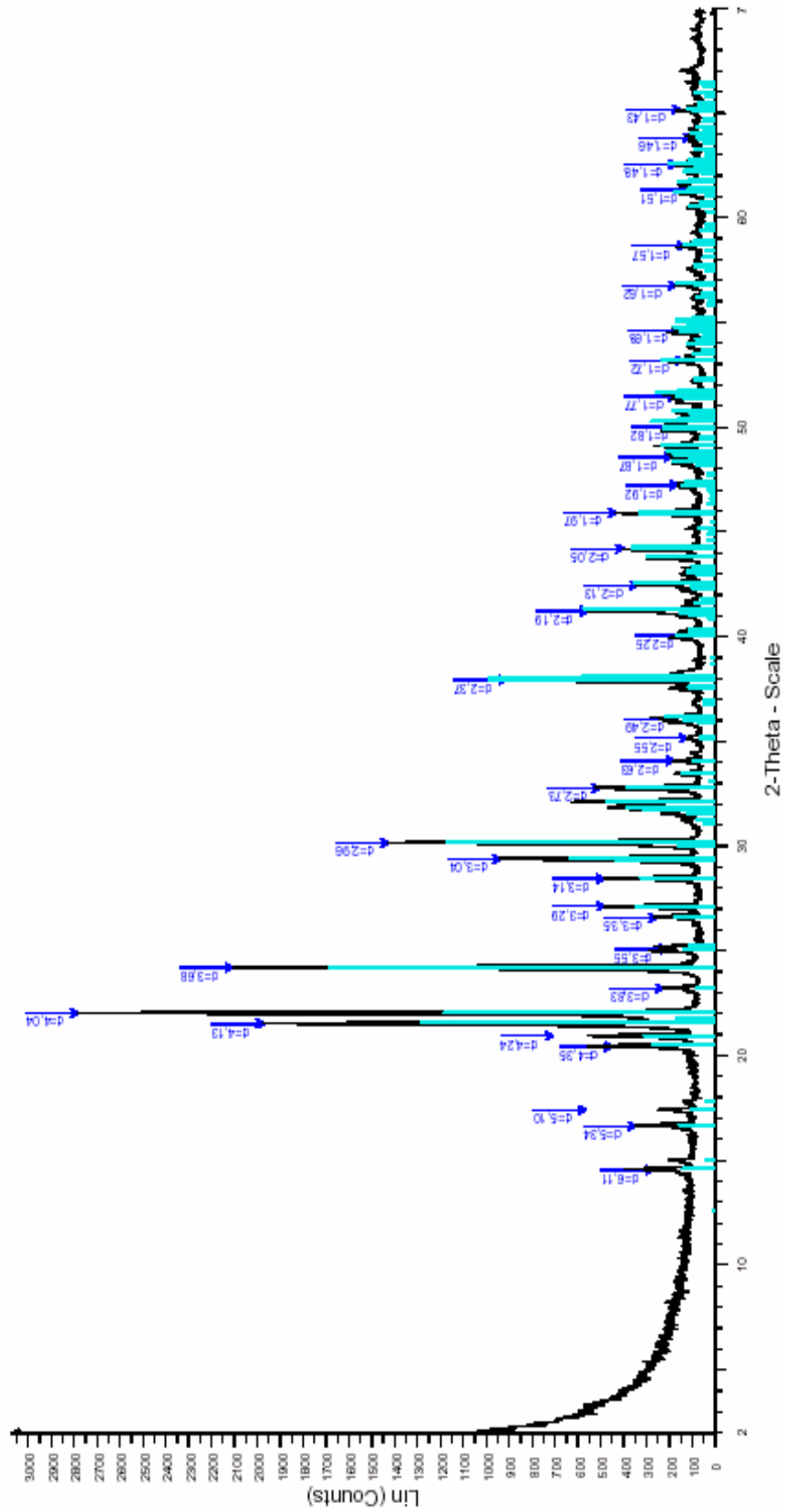
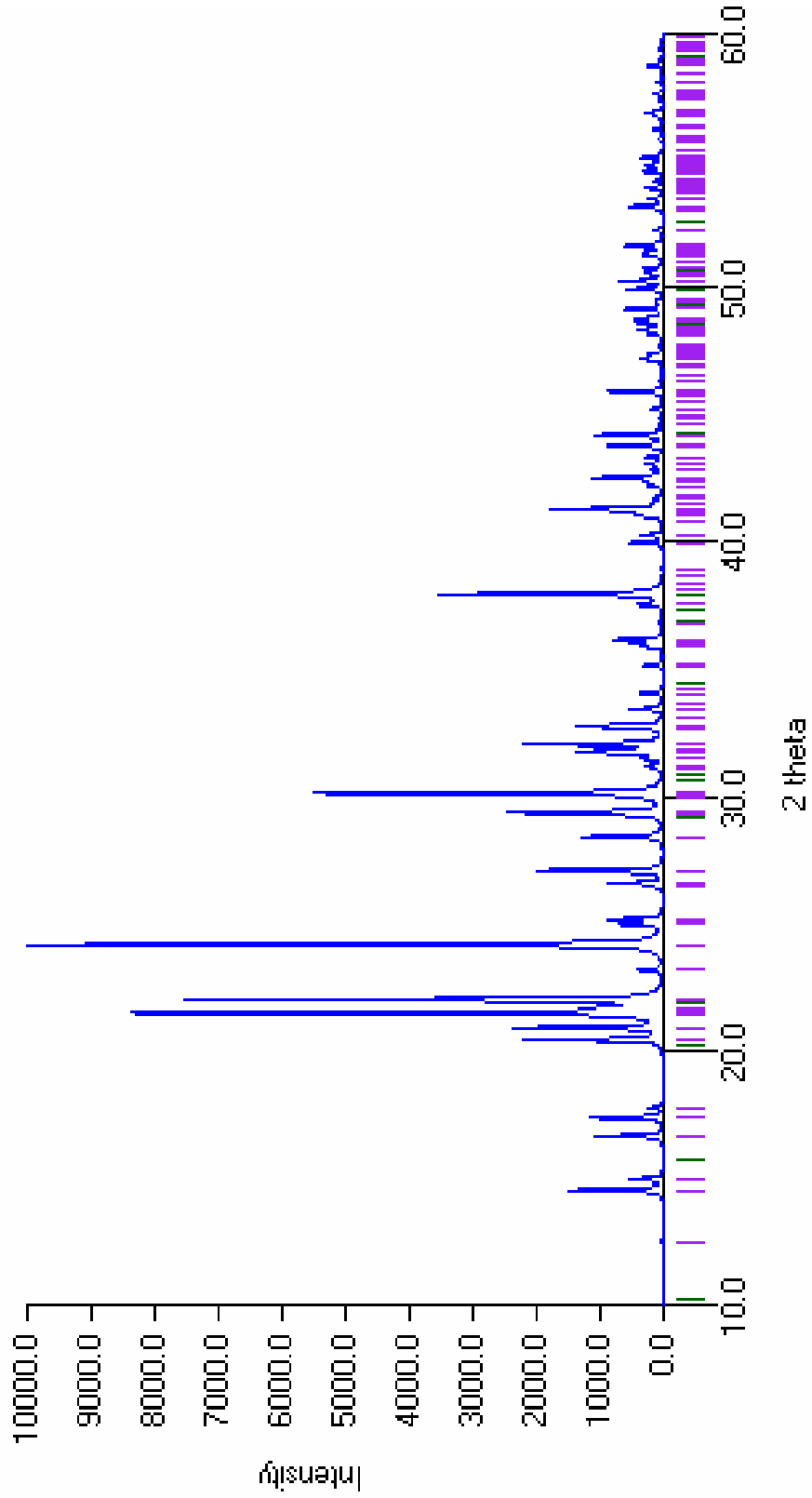


Figure 5a : Diffractogramme de poudres expérimental du Composé  $K_2 [Ni (H_2O)_6](SO_4)_2$



**Figure 5b** : Diffractogramme de poudres simulé du composé  $K_2[Ni(H_2O)_6](SO_4)_2$

### I.2.4.2 Sur monocristal

#### a) Détermination et affinement de la structure

Un monocristal vert et de forme parallélépipédique a permis d'effectuer l'enregistrement sur diffractomètre Kappa-CCD, à LCM<sup>3</sup>B, UMR 7036, Université de Nancy I.

Les données cristallographiques, les conditions d'enregistrement ainsi que les résultats des affinements sont rassemblés dans le tableau 4.

Les atomes de nickel, potassium, soufre et oxygène ont été affinés en tenant compte d'un facteur d'agitation thermique anisotrope. Les atomes d'hydrogène positionnés à l'aide de synthèses de Fourier- différence ont été affinés en tenant compte d'un facteur d'agitation isotrope.

#### b) Description de la structure et discussion

L'environnement des atomes de nickel et de soufre est représenté sur la figure 6. Les coordonnées atomiques, les longueurs de liaison, les principaux angles de liaison, les liaisons d'hydrogène ainsi que les facteurs de température anisotropes sont rassemblés dans les tableaux 5, 5a, 5b, 5c et 5d respectivement.

L'unité asymétrique est constituée des cations Ni<sup>2+</sup> et K<sup>+</sup>, de trois molécules d'eau de coordination et d'un anion sulfate.

Le polyèdre de coordination de l'atome de nickel avec des angles (O-Ni-O)<sub>CIS</sub> compris entre 88,44 (5)° et 91,56(5)° est un octaèdre légèrement distordu. Les longueurs de liaison Ni-O varient entre 2,0201 (11) et 2,0844 (11) Å, avec pour valeur moyenne 2,0522 (11) Å. Ces valeurs sont comparables à celles relevées dans des complexes analogues de nickel tels les composés [CoNi(H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub>] [12]., Zn<sub>0,24</sub>Ni<sub>0,76</sub>SO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O [13] ou encore [Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>][Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>],4H<sub>2</sub>O [14].

La géométrie autour de l'ion sulfate peut être considérée comme celle d'un tétraèdre quasi parfait avec des valeurs d'angles O-S-O comprises entre 108,49(8)° et 110,65(9)°, avec comme valeur moyenne 109,46(8)°. Les distances sont comprises entre 1,4643(14) et 1,4814(12) Å, avec pour valeur moyenne, 1,4747(13) Å.

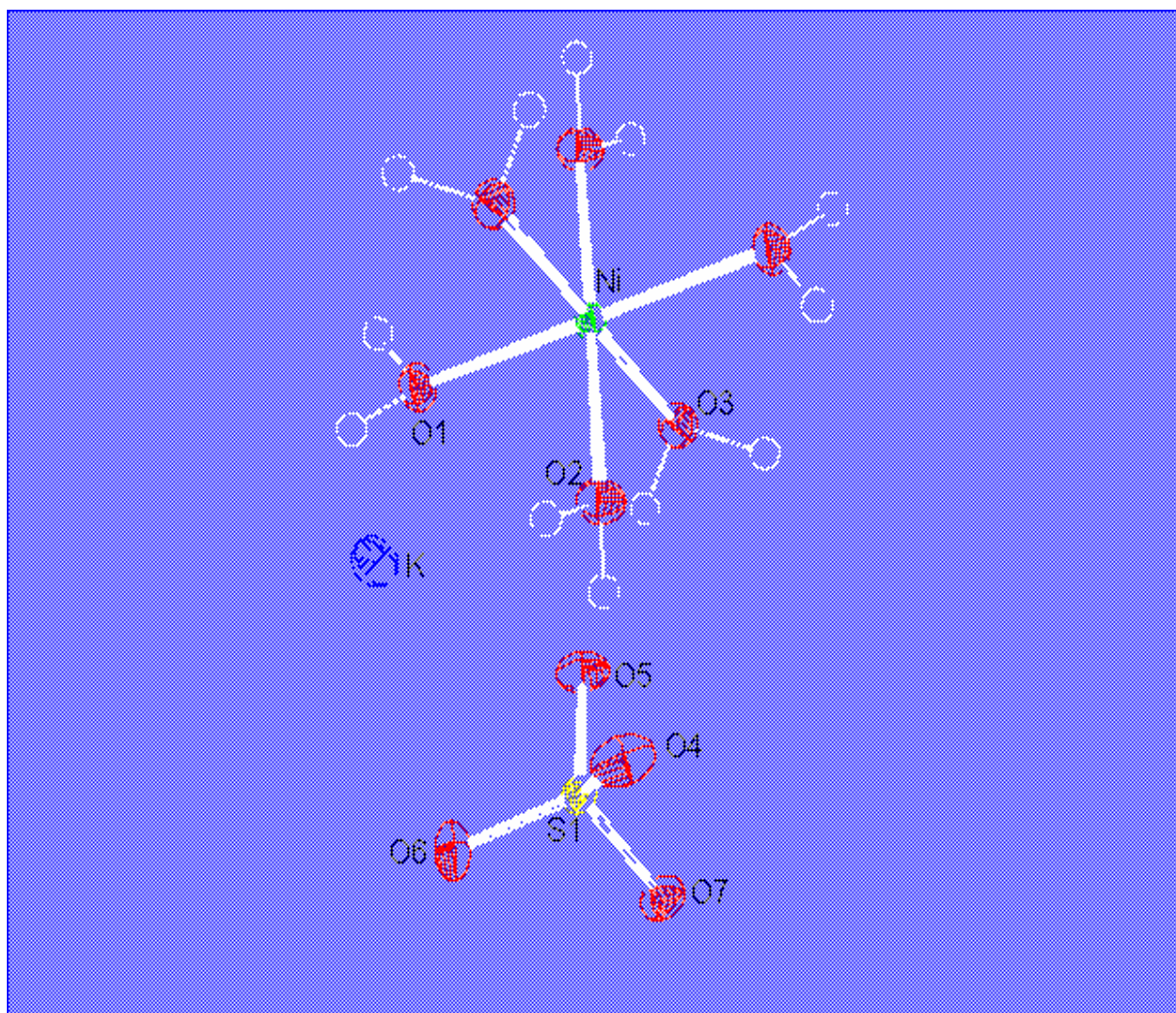
**Tableau 4: Données cristallographiques préliminaires et conditions d'enregistrement pour le composé**

Formule brute	$NiH_{12}O_{14}S_2K_2$
Masse moléculaire (g. mol <sup>-1</sup> )	437,13
Température (K)	293
Longueur d'onde (Å)	0,71073
Système cristallin	monoclinique
Groupe spatial	$P2_1/c$
a, Å	6,1313(5)
b, Å	12,1801(14)
c, Å	8,9966(8)
$\beta$ (°)	105,027
V, Å <sup>3</sup>	1209,3 (6)
Z	2
Densité calculée, g/cm <sup>3</sup>	2,237
Coefficient d'absorption linéaire, mm <sup>-1</sup>	2,53
F000	444
Taille du cristal (mm)	0.11/0.10/0.09
Thêta (°) <sub>max</sub>	32,34
Indices limites	$0 \leq h \leq 9$ ; $0 \leq k \leq 12$ ; $-13 \leq l \leq 13$
Nombre de réflexions collectées	2287
Nombre de réflexions indépendantes	2198
Correction d'absorption	Semi-empirique
Facteurs de transmission $T_{min}/T_{max}$	0,72/ 0,85
Méthode d'affinement	Moindres carrés
Données/ contraintes/ paramètres	2287 / 0 / 113
Estimée de la variance	1,194
R1, wR2 (F <sup>2</sup> ) pour [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0,0271/0,0837
Densités électroniques résiduelles (e/Å <sup>-3</sup> )	-0,868 / 0,607

La sphère de coordination de l'ion  $K^+$  peut être décrite comme un antiprisme carré déformé. Les huit atomes impliqués dans cette géométrie proviennent respectivement de quatre anions sulfate (atomes O4, O4, O5, O6, O6 et O7) et de deux molécules d'eau (atomes O1 et O3). L'atome O2 appartenant à la troisième molécule d'eau n'appartient pas à la sphère de coordination de l'ion  $K^+$  (K-O2 : 5,34Å).

La stabilité structurale de ce sel est assurée par un réseau de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et les anions sulfate, dont les plus significatives apparaissent dans le tableau 5c.

L'empilement moléculaire est représenté sur la figure 7.



**Figure 6 : Environnements des atomes de Nickel et de Soufre**

**Tableau 5: Coordonnées atomiques**

Atome	x	y	z	B (Å <sup>2</sup> )
Ni	0.5000	0.0000	0.5000	0.01286.
O1	0.6628(2)	0.11097(10)	0.66748(14)	0.0204(2)
O2	0.19849(19)	0.06694(9)	0.49983(15)	0.0202(2)
O3	0.5355(2)	0.11268(9)	0.33346(13)	0.0195(2)
S	0.22634(6)	0.36489(3)	0.41184(4)	0.01530(11)
O4	0.0745(2)	0.27033(11)	0.40951(18)	0.0300(3)
O5	0.4472(2)	0.32620(10)	0.39389(16)	0.0251(3)
O6	0.2553(3)	0.42499(14)	0.55663(16)	0.0365(3)
O7	0.1188(2)	0.43865(10)	0.28370(13)	0.0224(2)
K	0.84278(7)	0.34563(3)	0.63421(5)	0.02770(12)
H1a	0.785(6)	0.099(3)	0.712(4)	0.037(7)
H1b	0.600(5)	0.129(3)	0.751(4)	0.040(8)
H2a	0.170(5)	0.141(3)	0.472(4)	0.040(7)
H2b	0.155(7)	0.066(3)	0.574(5)	0.058(10)
H3a	0.505(5)	0.183(3)	0.355(4)	0.038(7)
H3b	0.445(7)	0.113(3)	0.226(5)	0.068(11)

**Tableau 5a : Principales distances (Å)**

Ni	O2	2.0201 (11)	O3	H3a	0.91 (3)
Ni	O2 <sup>iii</sup>	2.0201 (11)	O3	H3b	0.98 (4)
Ni	O1	2.0770 (11)	S	O6	1.4643 (14)
Ni	O1 <sup>iii</sup>	2.0770 (11)	S	O7	1.4754 (12)
Ni	O3 <sup>iii</sup>	2.0844 (11)	S	O4	1.4777 (13)
Ni	O3	2.0844 (11)	S	O5	1.4814 (12)
O1	K	3.1059 (13)	O4 <sup>vi</sup>	K	2.8850 (16)
O1	H1a	0.77 (3)	O4 <sup>ii</sup>	K	2.9044 (15)
O1	H1b	0.96 (3)	O5	K	2.8098 (14)
O2	H2a	0.94 (3)	O6 <sup>ii</sup>	K	2.9553 (18)
O2	H2b	0.78 (4)	O6 <sup>iv</sup>	K	3.2527 (18)
O3 <sup>vii</sup>	K	2.9620 (12)	O7 <sup>iv</sup>	K	2.7230 (13)

**Tableau 5b : Principaux angles valenciels (°)**

O2	Ni	O2 <sup>iii</sup>	180.00(7)	Ni	O1	H1b	120.4 (19)
O2	Ni	O1	90.32(5)	H1a	O1	H1b	100(3)
O2 <sup>iii</sup>	Ni	O1	89.68(5)	Ni	O2	H2a	119.6(18)
O2	Ni	O1 <sup>iii</sup>	89.68(5)	Ni	O2	H2b	120(3)
O2 <sup>iii</sup>	Ni	O1 <sup>iii</sup>	90.32(5)	H2a	O2	H2b	100(3)
O1	Ni	O1 <sup>iii</sup>	180.00(5)	Ni	O3	H3a	113.7(19)
O2	Ni	O3 <sup>iii</sup>	90.02(5)	Ni	O3	H3b	125(2)
O2 <sup>iii</sup>	Ni	O3 <sup>iii</sup>	89.98(5)	H3a	O3	H3b	97(3)
O1	Ni	O3 <sup>iii</sup>	91.56(5)	O6	S	O7	108.49(8)
O1 <sup>iii</sup>	Ni	O3 <sup>iii</sup>	88.44(5)	O6	S	O4	109.44(10)
O2	Ni	O3	89.98(5)	O7	S	O4	108.13(8)
O2 <sup>iii</sup>	Ni	O3	90.02(5)	O6	S	O5	110.65(9)
O1	Ni	O3	88.44(5)	O7	S	O5	110.15(7)
O1 <sup>iii</sup>	Ni	O3	91.56(5)	O4	S	O4	109.92(7)
O3 <sup>iii</sup>	Ni	O3	180.0(5)				
Ni	O1	H1a	118(2)				

**Tableau 5c: liaisons hydrogène**

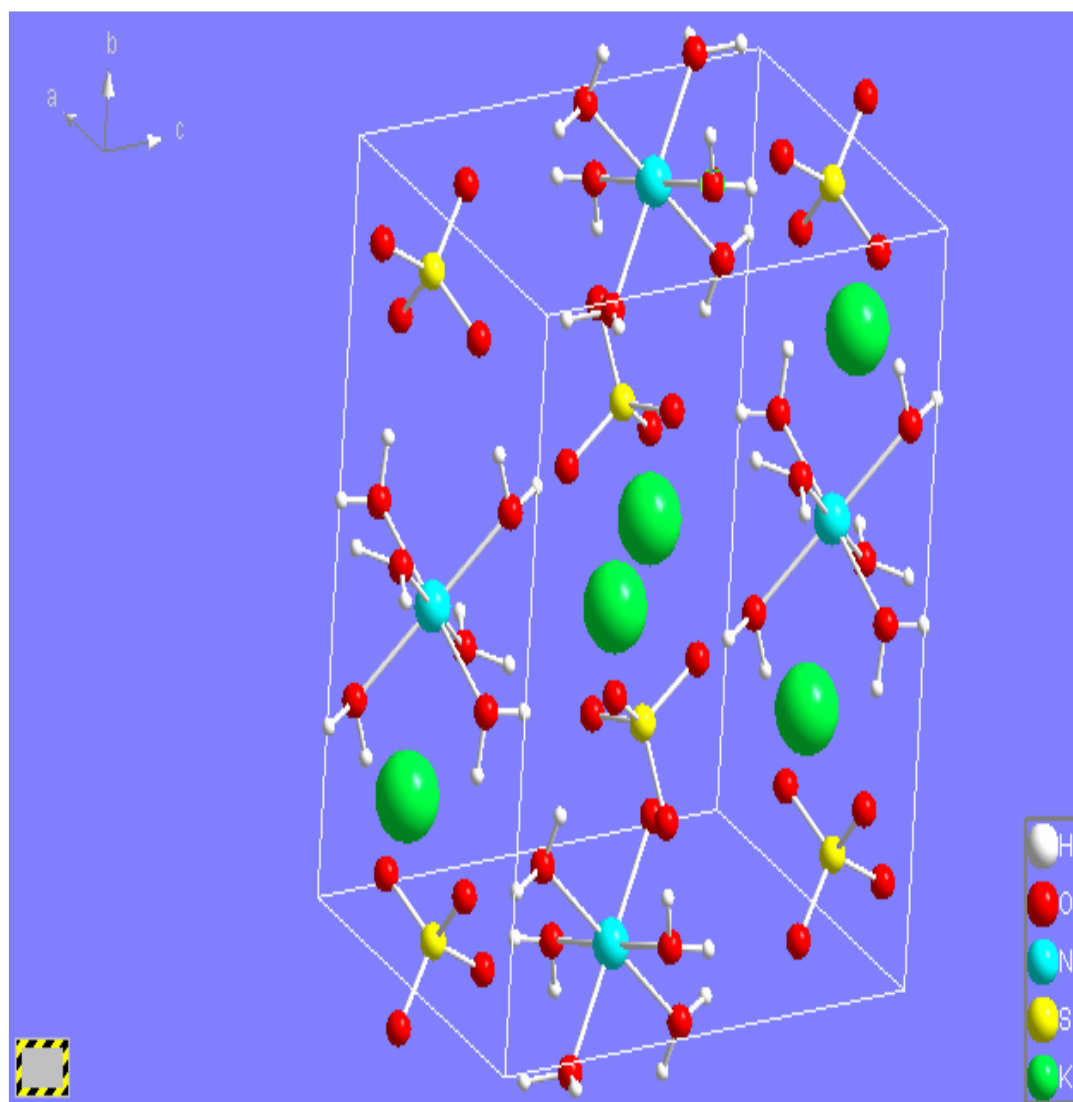
<b>d (D-H)</b>	<b>D-H... A</b>	<b>d(H...A)</b>	<b>&lt;DHA</b>	<b>d(D...A)</b>	<b>A</b>
0.77(3)	O1-H1a...O7 <sup>vi</sup>	2.03(3)	168(3)	2.7854(17)	O7
0.96(3)	O1-H1b...O5 <sup>v</sup>	1.86(3)	172(3)	2.8071(17)	O5
0.94(3)	O2-H2a...O4	1.72(3)	171(3)	2.6561(17)	O4
0.78(4)	O2-H2b...O7 <sup>v</sup>	1.96(4)	167(4)	2.7227(17)	O7
0.91(3)	O2-H3a...O5	1.83(3)	178 (3)	2.7394(17)	O5
0.98(4)	O3-H3b...O6 <sup>vii</sup>	1.72 (4)	162 (4)	2.6732 (19)	O6

**Codes de symétrie**

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

**Tableau 5d: Facteurs de température anisotropes**

<b>Atom</b>	<b>U(1,1)</b>	<b>U(2,2)</b>	<b>U(3,3)</b>	<b>U(2,3)</b>	<b>U(1,3)</b>	<b>U(1,2)</b>
Ni	0.0132(1)	0.0141(2)	0.0113(2)	-0.0009(1)	0.0031(1)	0.0001(1)
O1	0.0177(5)	0.0242(5)	0.0178(5)	-0.0058(4)	0.0021(4)	-0.0004(4)
O2	0.0183(5)	0.0204(5)	0.0240(5)	0.0012(4)	0.0094(4)	0.0021(4)
O3	0.0242(5)	0.0193(5)	0.0158(5)	0.0019(4)	0.0063(4)	0.0001(4)
O4	0.0226(5)	0.0221(5)	0.0453(8)	0.0107(5)	0.0085(5)	-0.0021(4)
S	0.0158(2)	0.0171(2)	0.0130(2)	0.0021(1)	0.0035(1)	0.0018(1)
O5	0.0181(5)	0.0240(5)	0.0350(7)	0.0039(5)	0.0101(4)	0.0046(4)
O6	0.0403(8)	0.0487(8)	0.0169(6)	-0.0088(5)	0.0010(5)	0.0092(6)
O7	0.0248(5)	0.0250(5)	0.0179(5)	0.0082(4)	0.0064(4)	0.0054(4)
K	0.0272(2)	0.0291(2)	0.0290(2)	0.0023(1)	0.0111(2)	0.0002(1)



**Figure 7: Empilement moléculaire**

## II Mise en évidence du composé [Ba(HOOC-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)-COO)<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]

### II.1 Synthèse

Le composé [Ba(HOOC-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-COO)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] a été obtenu, en milieu aqueux, par réaction entre l'hydroxyde de baryum octahydrate (0,473 g, 1,5 mmol) et l'acide diphénique (0,484 g, 2mmol). La solution obtenue est chauffée et énergiquement agitée jusqu'à dissolution totale des deux sels. La solution résultante mise à l'étuve à une température de 40°C, laisse déposer après quelques semaines, des cristaux de couleur blanche, de bonne qualité et sous forme d'aiguilles. Ce complexe constitue à notre connaissance, le premier composé isolé dans la série des alcalino-terreux avec l'acide diphénique [15].

### II.2 Caractérisation

#### II.2.1 Analyse élémentaire

Le dosage du carbone, de l'hydrogène et du baryum est conforme à la formule proposée

C%		H%		Ba%	
Calculé	Trouvé	Calculé	Trouvé	Calculé	Trouvé
51,31	51,13	3,38	3,21	20,95	19,20

#### II.2.2 Spectrophotométrie I.R

Le spectre IR du complexe polymérique est représenté sur la Figure 8, celui de l'acide diphénique sur la Figure 9.

Les principales bandes de vibration apparaissent sur la Figure 8 et leurs attributions respectives sont présentées dans le tableau suivant :

**Tableau 6 : Principales bandes de vibration I.R**

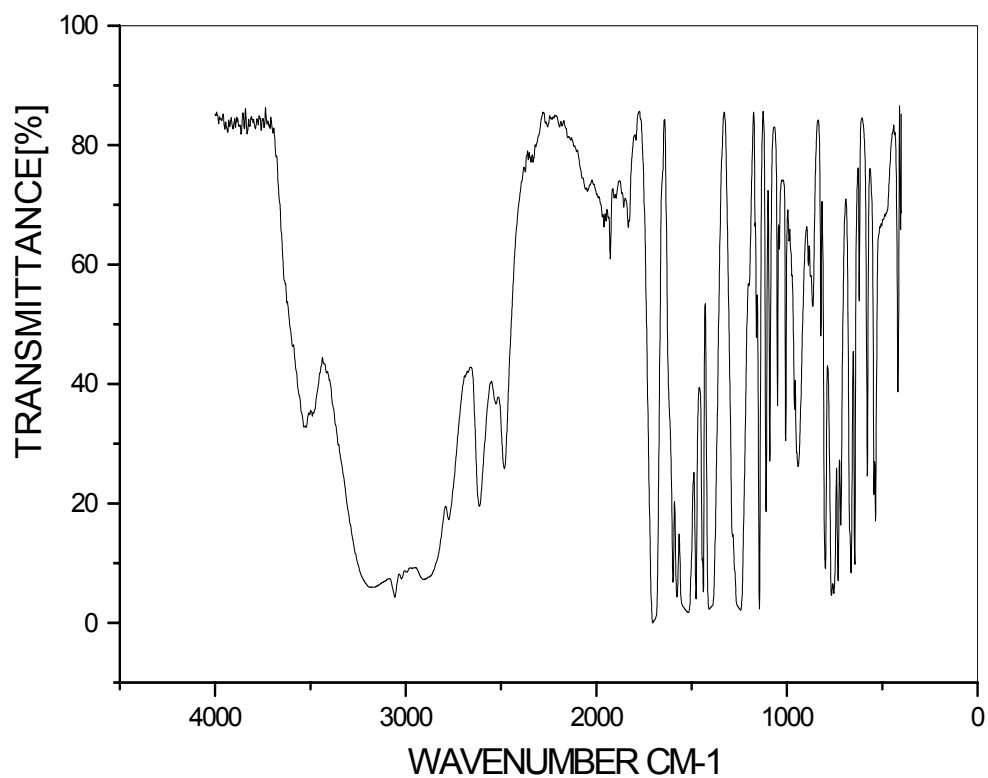
Attribution	Fréquence (cm <sup>-1</sup> )
$\nu_{\text{O-H}}$	3534,87
$\nu_{\text{C-H}}$	3057,06
$\nu_{\text{C=O}}$	1692,1
$\nu_{\text{as(COO}^-)}$	1534,0
$\nu_{\text{s(COO}^-)}$	1406,1
$\nu_{\text{C=C}}$	1577,4
	1597,5
$\delta_{\text{C-H}}$	1109,4
	1049,5
	766,3

La comparaison des deux spectres (Fig 8 et Fig 9) nous permet d'avancer les résultats suivants :

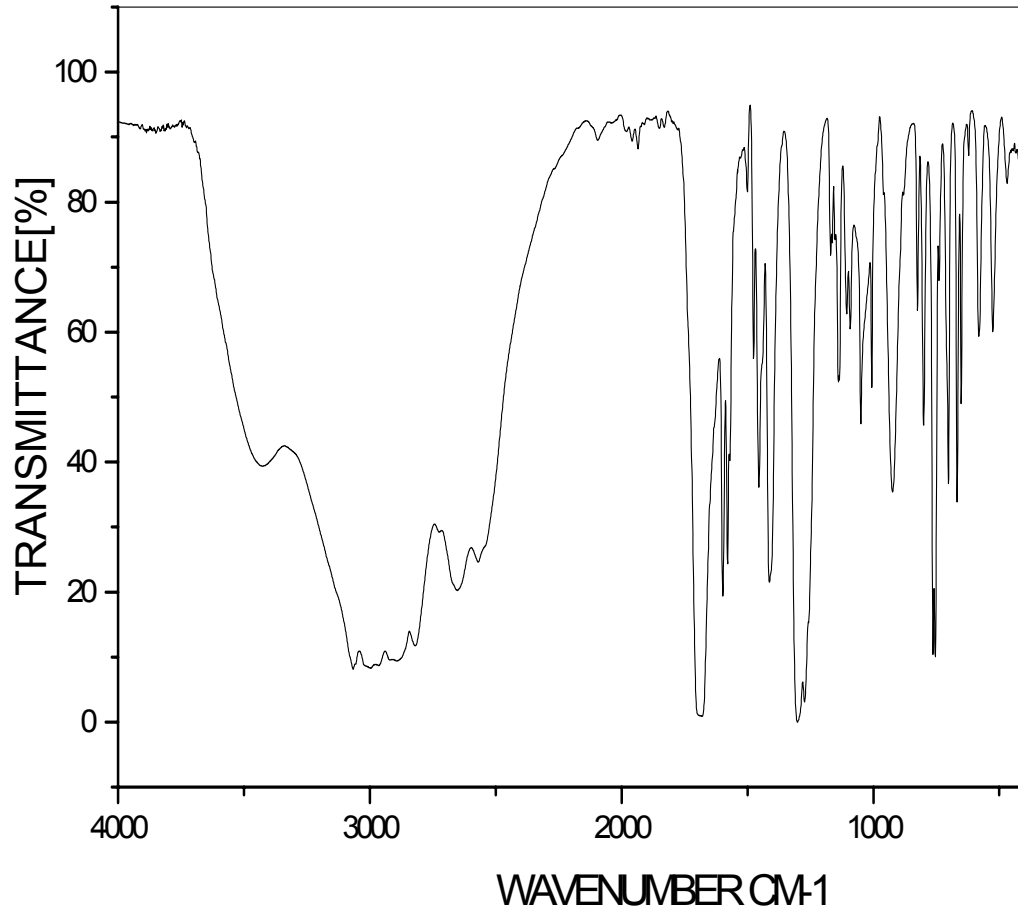
- présence de l'ion carboxylate du fait de l'existence des deux bandes  $\nu_{(\text{COO}^-)}$  asym et  $\nu_{(\text{COO}^-)}$  sym.

- présence également de la fonction acide du fait de la coexistence des bandes de vibration situées à 1692,1 cm<sup>-1</sup> et 3534,9 cm<sup>-1</sup>. Cette dernière bande est également caractéristique de molécules d'eau.

- le faible écart entre les deux fréquences  $\nu_{(\text{COO}^-)}$  asym et  $\nu_{(\text{COO}^-)}$  sym ( $\Delta=128\text{cm}^{-1}$ ) est en faveur d'un mode de coordination pontant des ligands [16], résultat par ailleurs confirmé par diffraction X.



**Figure 8** : Spectre IR du composé  $[\text{Ba}(\text{OOC}-(\text{C}_6\text{H}_4)_2-\text{COOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$



**Figure 9**: Spectre IR de l'acide diphénique

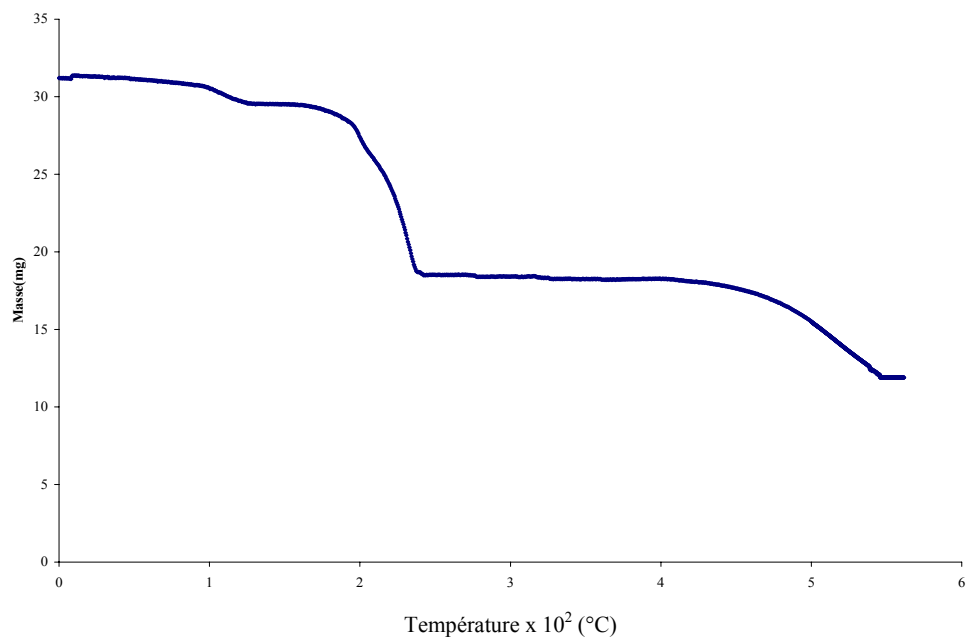
### II.2.3 Analyse thermogravimétrique

La courbe thermogravimétrique du composé polymérique est représentée sur la figure 8

Comme pour le composé précédent, nous relevons un domaine de stabilité du complexe jusqu'à la température de 81,8°C. A la fin de ce palier, débute le processus de déshydratation prenant fin à 104,5°C et se traduisant simultanément sur la courbe par une pente et une perte de masse (perte calculée : 5,5%; perte observée: 5,37%) et correspondant au départ des deux molécules d'eau.

Le palier apparaissant entre 104,5°C et 154,5°C correspond au domaine de stabilité du complexe anhydre  $[\text{Ba}(\text{OOC}-(\text{C}_6\text{H}_4)_2-\text{COOH})_2]$ .

Le début de la décomposition du complexe démarre à 154,5°C.



**Figure 10** : Courbe TG du composé  $[\text{Ba}(\text{HOOC}-(\text{C}_6\text{H}_4)_2-\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

## II.2.4 Diffraction RX

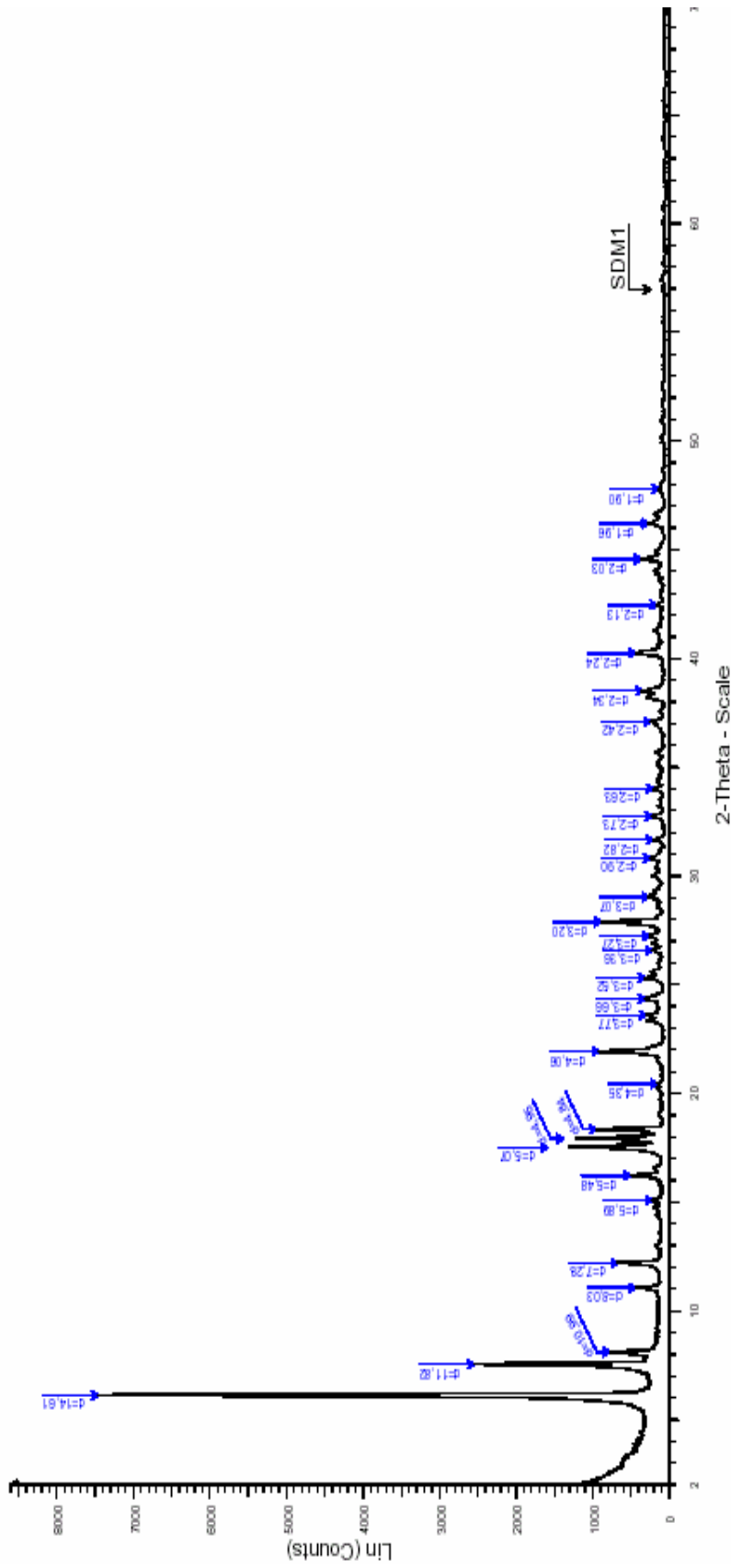
### II.2.4.1 Sur poudres

Comme dans le cas du composé précédent, les deux diffractogrammes, expérimental et simulé, sont représentés sur les figures 11a et 11b respectivement. Les résultats de l'indexation du diffractogramme de poudres expérimental ainsi que ceux du spectre de poudres simulé sont présentés dans le tableau 7.

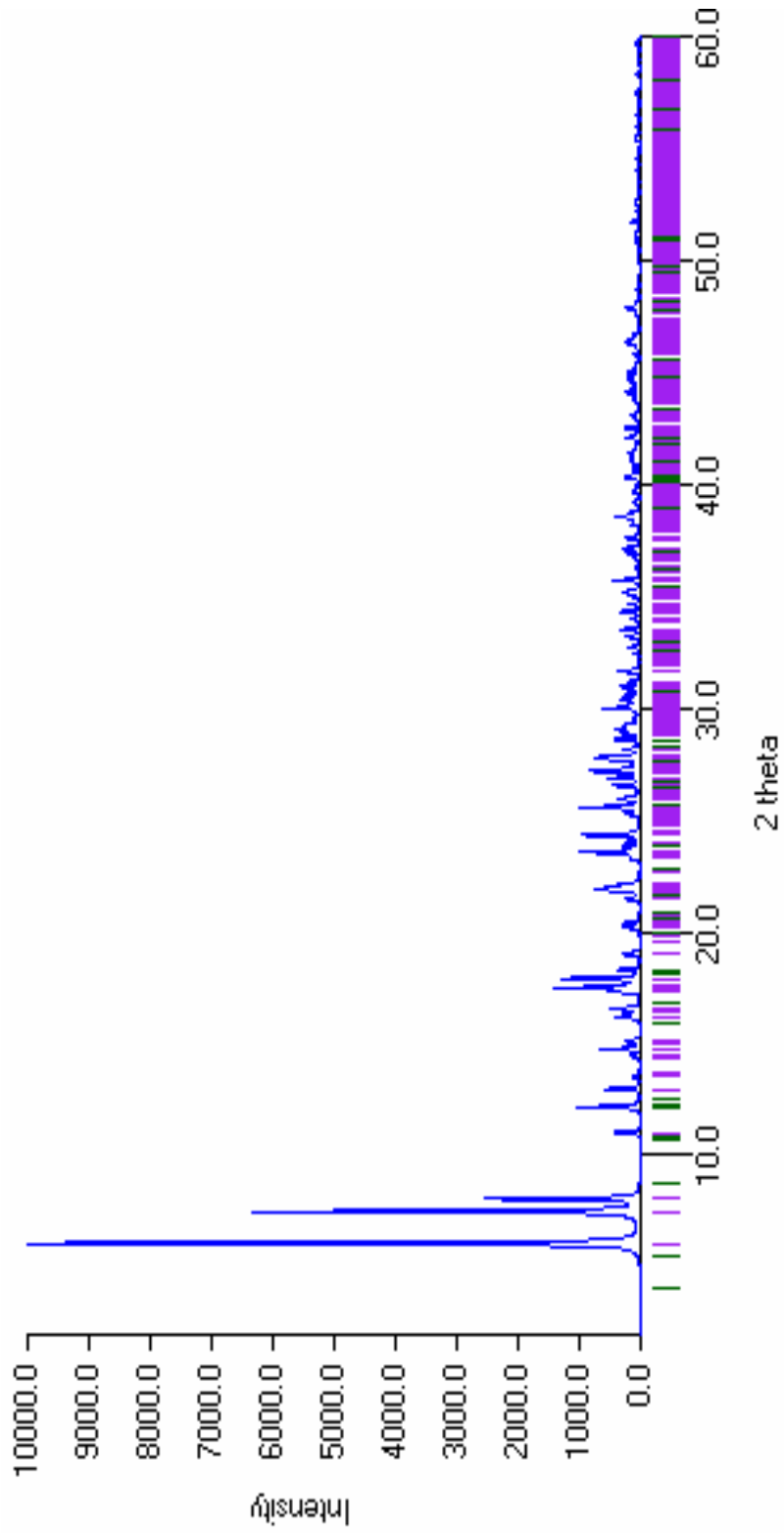
L'observation des deux diagrammes montre qu'il sont en parfait accord et confirme l'obtention d'un même nouveau produit.

**Tableau 7 : Indexations des diffractogrammes expérimental et simulé du composé [Ba(HOOC-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-COO)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]**

h	k	l	Spectre de poudres expérimental		Spectre de poudres simulé	I/I0 (%)
			d <sub>cal</sub> (Å)	d <sub>obs</sub> (Å)	d <sub>cal</sub> (Å)	
2	0	2	5,887	5,890	5,885	11
0	0	4	5,472	5,480	5,473	50
3	0	1	4,949	4,950	4,948	100
3	0	-3	4,839	4,840	4,840	77
0	1	4	4,352	4,350	4,350	5
4	0	-2	4,057	4,060	4,057	75
3	1	2	3,774	3,770	3,772	17
2	1	-5	3,369	3,360	3,656	22
4	0	2	3,524	3,521	3,523	25
3	1	-5	3,369	3,360	3,369	11
5	0	-3	3,201	3200	3,201	72
5	0	-4	3,071	3,070	3,072	16
2	2	3	2,894	2,900	2,892	14
5	1	-4	2,823	2,820	2,823	8
1	1	7	2,730	2,730	2,729	11
4	2	-3	2,636	2,630	2,635	11
6	0	-6	2,419	2,420	2,420	14
5	2	-4	2,333	2,340	2,332	22
7	1	1	2,127	2,130	2,215	5



**Figure 11a** : Diffractogramme de poudres expérimental du composé  $[\text{Ba}(\text{HOOC}-(\text{C}_6\text{H}_4)_2-\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$



**Figure 11b** : Diffractogramme de poudres simulé du composé  $[\text{Ba}(\text{HOOC}-(\text{C}_6\text{H}_4)_2-\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

### II.2.4.2 Sur monocristal

#### a) Détermination et affinement de la structure

Un cristal de couleur jaunâtre, a été monté sur un diffractomètre automatique Kappa-CCD, à LCM<sup>3</sup>B, UMR 7036, Université de Nancy I.

Tous les atomes ont été localisés sur des cartes de Fourier – différence et ont été affinés en tenant compte d'un facteur d'agitation thermique anisotrope, à l'exception des atomes d'hydrogène. Ces derniers, localisés également sur des cartes de Fourier- différence, ont été affinés en tenant compte d'un facteur d'agitation thermique isotrope.

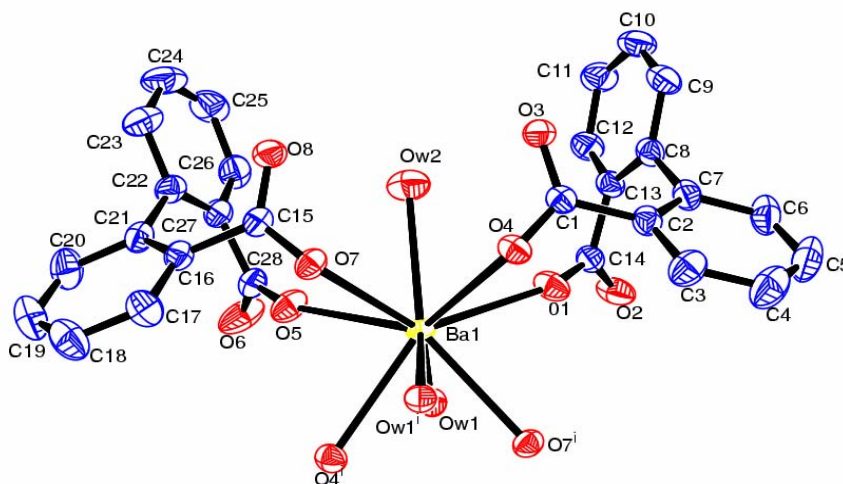
Les données cristallographiques, les conditions d'enregistrement ainsi que les résultats des affinements structuraux sont rassemblés dans le tableau 8.

#### b) Description de la structure et discussion

Les coordonnées atomiques, les longueurs de liaison, les principaux angles valenciel, les liaisons hydrogène ainsi que les facteurs de température anisotropes sont présentés dans les tableaux 9, 9a, 9b, 9c et 9d respectivement.

L'unité asymétrique est constituée d'un cation  $Ba^{2+}$ , de deux molécules d'eau et de deux ligands monoanioniques  $[HOOC-(C_6H_4)_2-COO]^-$  ou  $[Hdpdc]^-$ .

L'environnement du métal ainsi que la numérotation atomique adoptée sont représentés sur la figure 12. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté.



**Figure 12** : Environnement de l'atome de baryum

**Tableau 8 : Données cristallographiques préliminaires et conditions d'enregistrement pour le composé [Ba(HOOC-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-COO)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]**

Formule brute	BaC <sub>28</sub> H <sub>22</sub> O <sub>10</sub>
Masse moléculaire (g. mol <sup>-1</sup> )	655,80
Température (K)	293
Longueur d'onde (Å)	0,71073
Système cristallin	Monoclinique
Groupe spatial	P2 <sub>1</sub> /n
a, Å	16,418(5)
b, Å	7,171 (5)
c, Å	22,428(5)
β (°)	102,543(5)
V, Å <sup>3</sup>	2578(2)
Z	4
Densité calculée, g/cm <sup>3</sup>	1,690
Coefficient d'absorption linéaire, mm <sup>-1</sup>	1,60
F000	1304
Taille du cristal (mm)	0.16 / 0.16/ 0.40
θ (°) <sub>max</sub>	35,59
Indices limites	0 ≤ h ≤ 16 ; 0 ≤ k ≤ 11 ; -36 ≤ l ≤ 35
Nombre de réflexions collectées	11547
Nombre de réflexions indépendantes	9372
Correction d'absorption	Semi-empirique
Facteurs de transmission T <sub>min</sub> / T <sub>max</sub>	0,619/0,917
Méthode d'affinement	Moindres carrés
Données/ contraintes / paramètres	11547 / 0 / 441
Estimée de la variance	1,036
R1, wR2 (F <sup>2</sup> ) pour [ I > 2σ(I) ]	0,0302 / 0,0451
Densités électroniques résiduelles (e. Å <sup>-3</sup> )	-0,884 / 0,834

**Tableau 9: Coordonnées atomiques**

Atome	x	y	z	B (Å <sup>2</sup> )
Ba1	0.222787(6)	0.036793(13)	0.203900(4)	0.02148(3)
O1	0.31681(10)	-0.0350(2)	0.11565(6)	0.0368(3)
O2	0.35315(12)	-0.2308(2)	0.04894(8)	0.0424(4)
O3	0.31484(9)	0.4883(2)	0.11603(7)	0.0337(3)
O4	0.32953(9)	0.33401(19)	0.20373(6)	0.0293(3)
O5	0.05188(9)	-0.0355(2)	0.16062(7)	0.0397(3)
O6	-0.04329(11)	-0.2327(2)	0.11086(10)	0.0563(5).
O7	0.13836(8)	0.33646(18)	0.23587(6)	0.0283(2)
O8	0.05695(9)	0.4857(2)	0.15822(7)	0.0344(3).
Ow1	0.20647(9)	-0.32649(18)	0.17343(6)	0.0276(2)
Ow2	0.15807(15)	0.2374(3)	0.09481(8)	0.0471(4)
C1	0.35536(11)	0.3817(2)	0.15707(8)	0.0253(3)
C2	0.43886(11)	0.3092(3)	0.15059(9)	0.0277(3)
C3	0.50236(14)	0.3021(3)	0.20293(11)	0.0397(5).
C4	0.58226(15)	0.2454(4)	0.19994(14)	0.0515(6)
C5	0.59837(15)	0.1923(4)	0.14468(15)	0.0540(7)
C6	0.53560(14)	0.1935(4)	0.09253(13)	0.0437(5)
C7	0.45476(12)	0.2523(3)	0.09428(9)	0.0302(3)
C8	0.39019(12)	0.2418(3)	0.03611(8)	0.0282(3)
C9	0.38658(15)	0.3799(3)	-0.00834(10)	0.0365(4)
C10	0.33211(17)	0.3648(3)	-0.06464(11)	0.0429(5)
C11	0.28181(16)	0.2108(4)	-0.07878(10)	0.0429(5).
C12	0.28593(14)	0.0685(3)	-0.03627(9)	0.0353(4)
C13	0.33864(12)	0.0855(3)	0.02144(8)	0.0282(3)
C14	0.33559(11)	-0.0644(3)	0.06736(8)	0.0280(3)
C15	0.06747(10)	0.3828(2)	0.20514(8)	0.0255(3)
C16	-0.00740(11)	0.3109(3)	0.22602(8)	0.0270(3)
C17	-0.00301(14)	0.3050(3)	0.28892(10)	0.0378(4)
C18	-0.07076(18)	0.2501(4)	0.31186(12)	0.0498(6)
C19	-0.14325(17)	0.1969(4)	0.27224(14)	0.0544(7)

C20	-0.14753(14)	0.1958(4)	0.21015(12)	0.0466(5)
C21	-0.08039(11)	0.2525(3)	0.18554(9)	0.0302(3)
C22	-0.09045(11)	0.2416(3)	0.11774(9)	0.0304(4)
C23	-0.13614(14)	0.3795(3)	0.08147(12)	0.0428(5)
C24	-0.15390(17)	0.3669(4)	0.01833(13)	0.0541(7)
C25	-0.12896(16)	0.2137(4)	-0.00960(11)	0.0509(6)
C26	-0.08623 (14)	0.0704 (4)	0.02522 (10)	0.0411 (5)
C27	-0.06499 (11)	0.0859 (3)	0.08876 (9)	0.0301 (3)
C28	-0.01266 (11)	-0.0647 (3)	0.12426 (9)	0.0304 (4)
H3	0.4892 (15)	0.336(3)	0.2407 (11)	0.033(6)
H4	0.617(2)	0.246(5)	0.2423 (15)	0.073(10)
H5	0.654(2)	0.148(5)	0.1454 (14)	0.069(10)
H6	0.5460 (18)	0.154(4)	0.0539 (13)	0.054(8)
H9	0.4211 (18)	0.488(4)	0.0038 (13)	0.046(7)
H10	0.3238 (19)	0.460(4)	-0.0913 (14)	0.056(9)
H11	0.2414 (18)	0.196(4)	-0.1179 (13)	0.053(8)
H12	0.2526 (16)	-0.045(4)	-0.0444 (12)	0.039(7)
H17	0.0468 (16)	0.338(4)	0.3154 (11)	0.040(7)
H18	-0.0601 (18)	0.254(4)	0.3553 (14)	0.055(8)
H19	-0.191(2)	0.163(5)	0.2891 (15)	0.082(11)
H20	-0.1940 (19)	0.159(4)	0.1823 (13)	0.058(8)
H23	-0.1536 (19)	0.488(4)	0.1008 (14)	0.052(8)
H24	-0.184(2)	0.464(5)	-0.0013 (17)	0.076(11)
H25	-0.1444 (19)	0.213(4)	-0.0509 (14)	0.064(9)
H26	-0.0743 (18)	-0.047(4)	0.0082 (13)	0.050(8)
Hw1a	0.1615 (18)	-0.378(4)	0.1658(12)	0.046(8)
Hw1b	0.2373 (17)	-0.381(4)	0.1543(12)	0.042(7)
Hw2a	0.123(2)	0.308(5)	0.0980(16)	0.073(12)
Hw 2b	0.195(3)	0.296(7)	0.082(2)	0.124(19)
H2a	0.3451 (19)	-0.309(5)	0.0726(14)	0.059(9)
H6a	-0.013(2)	-0.326(6)	0.1328 (18)	0.096(13)

**Tableau 9a : principales distances (Å)**

Ba	Ow1	2.692(2)	C2	C7	1.405(3)
Ba1	O7	2.7359 (18)	C3	C4	1.389(3)
Ba1	O4	2.7599 (18)	C4	C5	1.376(4)
Ba1	O7 <sup>ii</sup>	2.7836 (14)	C5	C6	1.381(4)
Ba1	O1	2.8095 (15)	C6	C7	1.401(3)
Ba1	O5	2.8109 (17)	C7	C8	1.493(3)
Ba1	O4 <sup>ii</sup>	2.8137 (14)	C8	C9	1.397(3)
Ba1	Ow2	2.8382 (19)	C8	C13	1.400(3)
Ba1	Ow1 <sup>i</sup>	2.9140 (15)	C9	C10	1.384(3)
Ba1	Ba1 <sup>i</sup>	4.139(2)	C10	C11	1.375(4)
Ba1	Ba1 <sup>ii</sup>	4.139(2)	C11	C12	1.388(3)
O1	C14	1.207(2)	C12	C13	1.397(3)
O2	C14	1.315(2)	C13	C14	1.497(3)
O2	H2a	0.80(3)	C15	C16	1.499(3)
O3	C1	1.268(2)	C16	C17	1.397(3)
O4	C1	1.259(2)	C16	C21	1.401(3)
O5	C28	1.207(2)	C17	C18	1.380(3)
O6	C28	1.315(3)	C18	C19	1.376(4)
O6	H6a	0.92 (4)	C19	C20	1.379(4)
O7	C15	1.261(2)	C20	C21	1.396(3)
O8	C15	1.266(2)	C21	C22	1.496(3)
Ow1	Ba1 <sup>ii</sup>	2.9140 (15)	C22	C23	1.392(3)
Ow1	Hw1a	0.81 (3)	C22	C27	1.401(3)
Ow1	Hw1b	0.83 (3)	C23	C24	1.385(4)
Ow2	Hw2a	0.78 (4)	C24	C25	1.371(4)
Ow2	Hw2b	0.84 (5)	C25	C26	1.385(4)
C1	C2	1.503(3)	C26	C27	1.396(3)
C2	C3	1.391(3)	C27	C28	1.497(3)

**Tableau 9b : principaux angles valenciels (°)**

Ow1	Ba1	O7	142.99 (5)	O4	Ba1	Ow1 <sup>i</sup>	67.57(4)
Ow1	Ba1	O4	140.83 (5)	O7 <sup>ii</sup>	Ba1	Ow1 <sup>i</sup>	66.36(4)
O7	Ba1	O4	75.63 (6)	O1	Ba1	Ow1 <sup>i</sup>	124.02(5)
Ow1	Ba1	O7 <sup>ii</sup>	69.49 (5)	O5	Ba1	Ow1 <sup>i</sup>	123.47(5)
O7	Ba1	O7 <sup>ii</sup>	133.34 (3)	O4 <sup>ii</sup>	Ba1	Ow1 <sup>i</sup>	66.52(5)
O4	Ba1	O7 <sup>ii</sup>	86.89 (5)	Ow2	Ba1	Ow1 <sup>i</sup>	129.88(6)
Ow1	Ba1	O1	71.54 (4)	Ow1	Ba1	Ba1 <sup>i</sup>	164.60(3)
O7	Ba1	O1	135.71 (4)	O7	Ba1	Ba1 <sup>i</sup>	41.86(3)
O4	Ba1	O1	72.21 (5)	O4	Ba1	Ba1 <sup>i</sup>	42.55(3)
O7 <sup>ii</sup>	Ba1	O1	74.33 (5)	O7 <sup>ii</sup>	Ba1	Ba1 <sup>i</sup>	98.02(4)
Ow1	Ba1	O5	72.36 (4)	O1	Ba1	Ba1 <sup>i</sup>	114.76(3)
O7	Ba1	O5	73.19 (5)	O5	Ba1	Ba1 <sup>i</sup>	115.05(3)
O4	Ba1	O5	136.77 (4)	O4 <sup>ii</sup>	Ba1	Ba1 <sup>i</sup>	98.46(4)
O7 <sup>ii</sup>	Ba1	O5	136.33 (5)	Ow2	Ba1	Ba1 <sup>i</sup>	89.51(5)
O1	Ba1	O5	112.51 (5)	Ow1 <sup>i</sup>	Ba1	Ba1 <sup>i</sup>	40.38(3)
Ow1	Ba1	O4 <sup>ii</sup>	69.96 (5)	Ow1	Ba1	Ba1 <sup>ii</sup>	44.53(4)
O7	Ba1	O4 <sup>ii</sup>	87.70 (5)	O7	Ba1	Ba1 <sup>ii</sup>	128.04(4)
O4	Ba1	O4 <sup>ii</sup>	134.08(3)	O4	Ba1	Ba1 <sup>ii</sup>	126.97(4)
O7 <sup>ii</sup>	Ba1	O4 <sup>ii</sup>	74.02(5)	O7 <sup>ii</sup>	Ba1	Ba1 <sup>ii</sup>	40.99(3)
O1	Ba1	O4 <sup>ii</sup>	136.57(5)	O1	Ba1	Ba1 <sup>ii</sup>	95.80(4)
O5	Ba1	O4 <sup>ii</sup>	73.59(5)	O5	Ba1	Ba1 <sup>ii</sup>	95.95(4)
Ow1	Ba1	Ow2	105.88(6)	O4 <sup>ii</sup>	Ba1	Ba1 <sup>ii</sup>	41.56(3)
O7	Ba1	Ow2	73.25(6)	Ow2	Ba1	Ba1 <sup>ii</sup>	150.41(4)
O4	Ba1	Ow2	74.12(6)	Ow1 <sup>i</sup>	Ba1	Ba1 <sup>ii</sup>	79.70(4)
O7 <sup>ii</sup>	Ba1	Ow2	142.54(6)	Ba1 <sup>i</sup>	Ba1	Ba1 <sup>ii</sup>	120.08(4)
O1	Ba1	Ow2	69.25(6)	C14	O1	Ba1	161.89(14)
O5	Ba1	Ow2	68.72(6)	C14	O2	H2a	110(2)
O4 <sup>ii</sup>	Ba1	Ow2	141.23(6)	C1	O4	Ba1	122.66(11)
Ow1	Ba1	Ow1 <sup>i</sup>	124.23(4)	C1	O4	Ba1 <sup>i</sup>	133.10(12)
O7	Ba1	Ow1 <sup>i</sup>	66.99(4)	Ba1	O4	Ba1 <sup>i</sup>	95.89(5)

C28	O5	Ba1	158.36(15)	Hw2a	Ow2	Hw2b	108(4)
C28	O6	H6a	114(2)	O4	C1	O3	123.30(17)
C15	O7	Ba1	121.56(11)	O4	C1	C2	117.72(16)
C15	O7	Ba1 <sup>i</sup>	133.67(12)	O3	C1	C2	118.98(16)
Ba1	O7	Ba1 <sup>i</sup>	97.14(5)	C3	C2	C7	119.78(18)
Ba1	Ow1	Ba1 <sup>ii</sup>	95.09(5)	C3	C2	C1	117.59(17)
Ba1	Ow1	Hw1a	122(2)	C7	C2	C1	122.62(16)
Ba1 <sup>ii</sup>	Ow1	Hw1a	102(2)	C4	C3	C2	120.8(2)
Ba1	Ow1	Hw1b	123.4(19)	C5	C4	C3	119.5(2)
Ba1 <sup>ii</sup>	Ow1	Hw1b	99.6(18)	C4	C5	C6	120.5(2)
Hw1a	Ow1	Hw1b	108(3)	C5	C6	C7	121.0(2)
Ba1	Ow2	Hw2a	113(3)	C6	C7	C2	118.3(2)
Ba1	Ow2	Hw2b	113(3)	C6	C7	C8	117.22(19)
C2	C7	C8	124.39(16)	C18	C17	C16	121.1(2)
C9	C8	C13	118.02 (19)	C19	C18	C17	119.5(2)
C9	C8	C7	120.00 (18)	C18	C19	C20	120.1(2)
C13	C8	C7	121.58 (17)	C19	C20	C21	121.7(2)
C10	C9	C8	121.0 (2)	C20	C21	C16	117.94(19)
C11	C10	C9	120.7 (2)	C20	C21	C22	117.67(18)
C10	C11	C12	119.7 (2)	C16	C21	C22	124.37(17)
C11	C12	C13	120.0 (2)	C23	C22	C27	118.2(2)
C12	C13	C8	120.60(18)	C23	C22	C21	118.9(2)
C12	C13	C14	117.89(17)	C27	C22	C21	122.37(17)
C8	C13	C14	121.47(17)	C24	C23	C22	121.2(2)
O1	C14	O2	123.81(18)	C25	C24	C23	120.1(2)
O1	C14	C13	123.02(18)	C24	C25	C26	120.1(2)
O2	C14	C13	113.14(16)	C25	C26	C27	120.0(2)
O7	C15	O8	123.42(17)	C26	C27	C22	120.23(19)
O7	C15	C16	117.44(16)	C26	C27	C28	118.21(19)
O8	C15	C16	119.14(15)	C22	C27	C28	121.53(17)
C17	C16	C21	119.63(18)	O5	C28	O6	123.34(19)
C17	C16	C15	117.38(17)	O5	C28	C27	123.54(19)
C21	C16	C15	122.99(16)	O6	C28	C27	113.11(17)

**Tableau 9c : Liaisons hydrogène**

D-H	d(D-H)	d(H...A)	<DHA	d(D...A)	A
Ow1-Hw1a	0.810	1.951	172.50	2.756	O8 <sup>iii</sup>
Ow1-Hw1a	0.810	2.659	117.76	3.120	O7 <sup>iii</sup>
Ow1-Hw1b	0.830	1.925	175.44	2.754	O3 <sup>iii</sup>
Ow1-Hw1b	0.830	2.639	120.44	3.142	O4 <sup>iii</sup>
Ow2-Hw2a	0.782	2.293	149.94	2.996	O8
Ow2-Hw2b	0.836	2.389	142.17	3.091	O3
O2-H2a	0.802	1.877	170.13	2.670	O3 <sup>iii</sup>
O6-H6a	0.915	1.779	165.40	2.675	O8 <sup>iii</sup>

**Codes de symétrie**

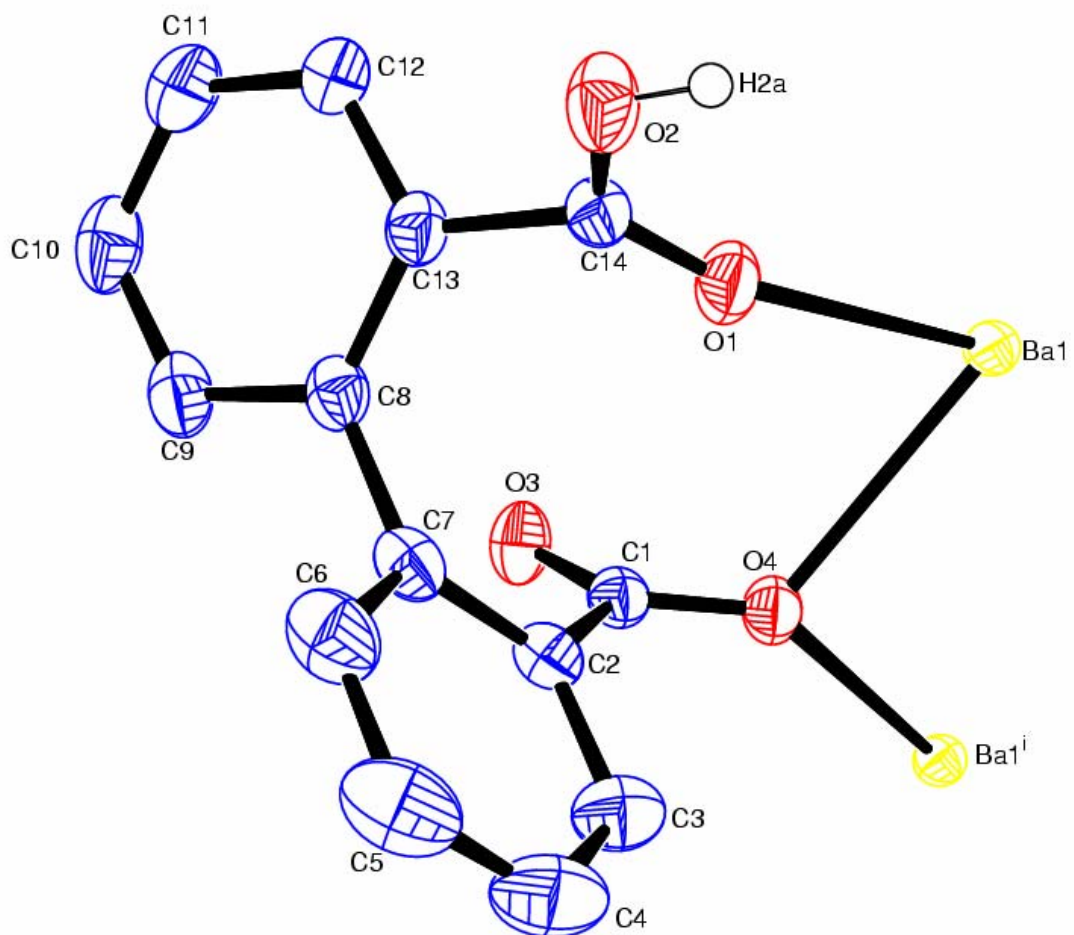
- (i)  $-x+1/2,$   $y+1/2,$   $-z+1/2$   
(ii)  $-x+1/2,$   $y-1/2,$   $-z+1/2$   
(iii)  $x,$   $y-1,$   $z$

**Tableau 9d : Facteurs de température anisotropes**

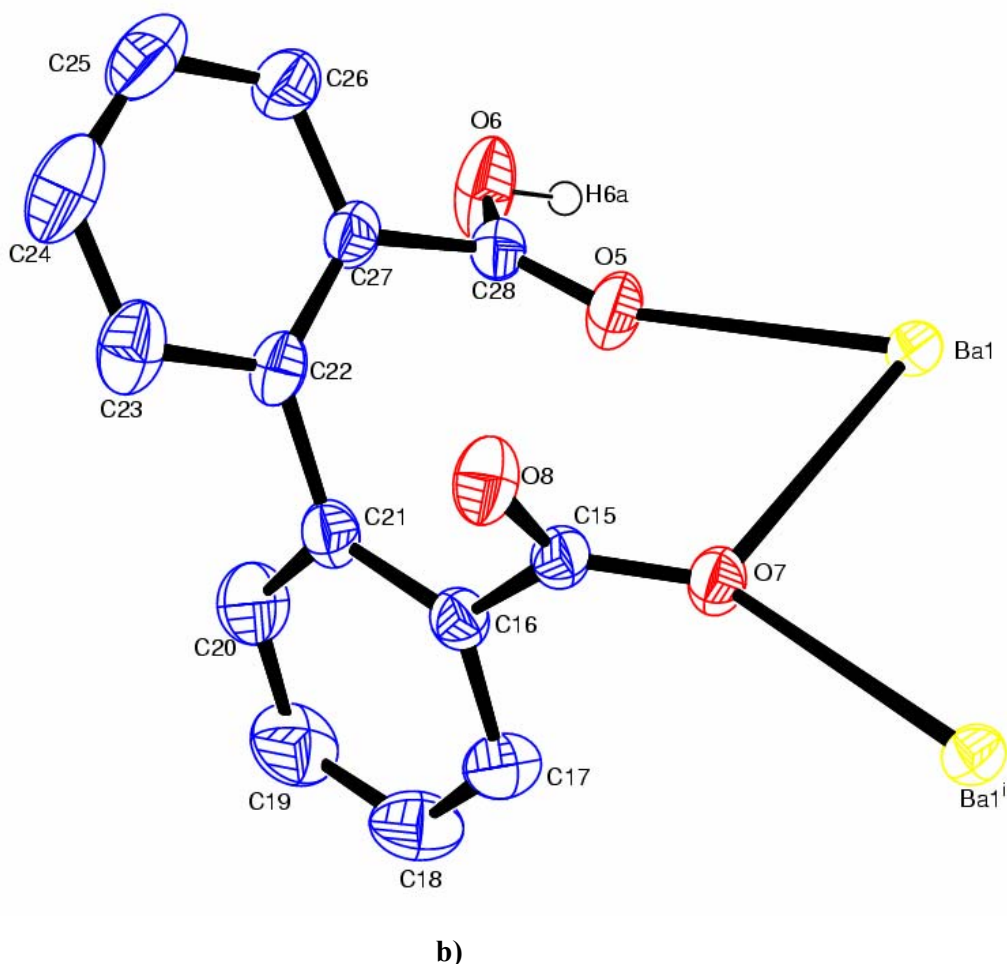
	U11	U22	U33	U12	U13	U23
BA (1)	0.0252 (1)	0.0172 (0)	0.0210 (1)	0.0004 (0)	0.0026 (0)	0.0003 (0)
O (1)	0.0496 (9)	0.0365 (7)	0.0281 (6)	-0.0021 (7)	0.0168 (6)	0.0006 (6)
O (2)	0.066 (1)	0.028 (1)	0.040 (1)	0.004 (1)	0.026 (1)	0.004 (1)
O (3)	0.0367 (7)	0.0342 (7)	0.0331 (7)	0.0094 (6)	0.0139 (6)	0.0088 (5)
O (4)	0.0351 (7)	0.0277 (6)	0.0268 (6)	-0.0018 (5)	0.0105 (5)	0.0004 (5)
O (5)	0.0300 (7)	0.0402 (8)	0.0421 (8)	0.0031 (6)	-0.0072 (6)	-0.0012 (7)
O (6)	0.0417 (9)	0.0303 (8)	0.0817 (13)	-0.0001 (7)	-0.0197 (9)	-0.0003 (8)
O (7)	0.0235 (6)	0.0270 (6)	0.0318 (6)	0.0004 (5)	0.0001 (5)	-0.0026 (5)
O (8)	0.0277 (6)	0.0350 (7)	0.0382 (7)	-0.0007 (5)	0.0021 (5)	0.0104 (6)
OW (1)	0.0280 (6)	0.0228 (6)	0.0326 (7)	-0.0011 (5)	0.0081 (5)	-0.0035 (5)
OW (2)	0.058 (1)	0.044 (1)	0.037 (1)	0.006 (1)	0.006 (1)	0.006 (1)
C (1)	0.0290 (8)	0.0211 (7)	0.0266 (7)	-0.0017 (6)	0.0078 (6)	-0.0024 (6)
C (2)	0.0257 (8)	0.0245 (7)	0.0335 (9)	-0.0022 (6)	0.0079 (6)	-0.0014 (7)
C (3)	0.036 (1)	0.038 (1)	0.042 (1)	0.002 (1)	0.000 (1)	-0.004 (1)
C (4)	0.033 (1)	0.050 (1)	0.063 (2)	0.002 (1)	-0.006 (1)	-0.005 (1)
C (5)	0.025 (1)	0.055 (2)	0.081 (2)	0.005 (1)	0.009 (1)	-0.005 (1)
C (6)	0.032 (1)	0.046 (1)	0.058 (1)	0.001 (1)	0.019 (1)	-0.005 (1)
C (7)	0.0275 (8)	0.0275 (8)	0.0380 (9)	-0.0022 (7)	0.0123 (7)	-0.0008 (7)
C (8)	0.0308 (8)	0.0268 (8)	0.0305 (8)	0.0017 (7)	0.0145 (7)	-0.0011 (6)
C (9)	0.047 (1)	0.029 (1)	0.039 (1)	-0.001 (1)	0.022 (1)	0.003 (1)
C (10)	0.059 (1)	0.037 (1)	0.037 (1)	0.009 (1)	0.021 (1)	0.012 (1)
C (11)	0.049 (1)	0.050 (1)	0.030 (1)	0.005 (1)	0.007 (1)	0.007 (1)
C (12)	0.040 (1)	0.038 (1)	0.028 (1)	-0.002 (1)	0.009 (1)	0.002 (1)
C (13)	0.0317 (8)	0.0287 (8)	0.0270 (8)	0.0010 (7)	0.0124 (7)	0.0009 (6)
C (14)	0.0270 (8)	0.0297 (9)	0.0279 (8)	-0.0023 (6)	0.0072 (6)	0.0012 (6)
C (15)	0.0231 (7)	0.0234 (7)	0.0285 (8)	-0.0004 (6)	0.0021 (6)	-0.0038 (6)
C (16)	0.0251 (7)	0.0249 (7)	0.0307 (8)	0.0013 (6)	0.0056 (6)	-0.0022 (6)
C (17)	0.041 (1)	0.041 (1)	0.033 (1)	-0.006 (1)	0.010 (1)	-0.005 (1)
C (18)	0.061 (2)	0.053 (1)	0.042 (1)	-0.007 (1)	0.027 (1)	-0.005 (1)
C (19)	0.045 (1)	0.066 (2)	0.060 (2)	-0.008 (1)	0.030 (1)	-0.002 (1)
C (20)	0.0273 (9)	0.0590 (15)	0.0542 (14)	-0.0073 (10)	0.0102 (9)	-0.0040 (12)
C (21)	0.0236 (8)	0.0294 (8)	0.0370 (9)	0.0013 (7)	0.0051 (7)	-0.0018 (7)
C (22)	0.0227 (7)	0.0315 (9)	0.0336 (9)	-0.0024 (7)	-0.0015 (6)	0.0029 (7)
C (23)	0.038 (1)	0.032 (1)	0.052 (1)	0.000 (1)	-0.005 (1)	0.005 (1)
C (24)	0.050 (1)	0.050 (1)	0.052 (1)	-0.003 (1)	-0.010 (1)	0.022 (1)
C (25)	0.043 (1)	0.073 (2)	0.032 (1)	-0.006 (1)	-0.003 (1)	0.015 (1)
C (26)	0.032 (1)	0.057 (1)	0.032 (1)	-0.001 (1)	0.003 (1)	0.000 (1)
C (27)	0.0224 (7)	0.0359 (9)	0.0297 (8)	-0.0008 (7)	0.0008 (6)	0.0015 (7)
C (28)	0.0250 (8)	0.0336 (9)	0.0312 (8)	0.0025 (7)	0.0030 (6)	-0.0022 (7)

Les deux ligands hydrogéo-diphénate liés respectivement à deux atomes de baryum, présentent le même mode de coordination tridentate comme le montre la figure 13.

En effet, chacun des deux ligands adopte un comportement pontant - bidentate pour les groupements carboxylate (atomes O4 et O7 respectivement) et un comportement monodentate pour les groupements acide (atomes O1 et O5 respectivement).



a)



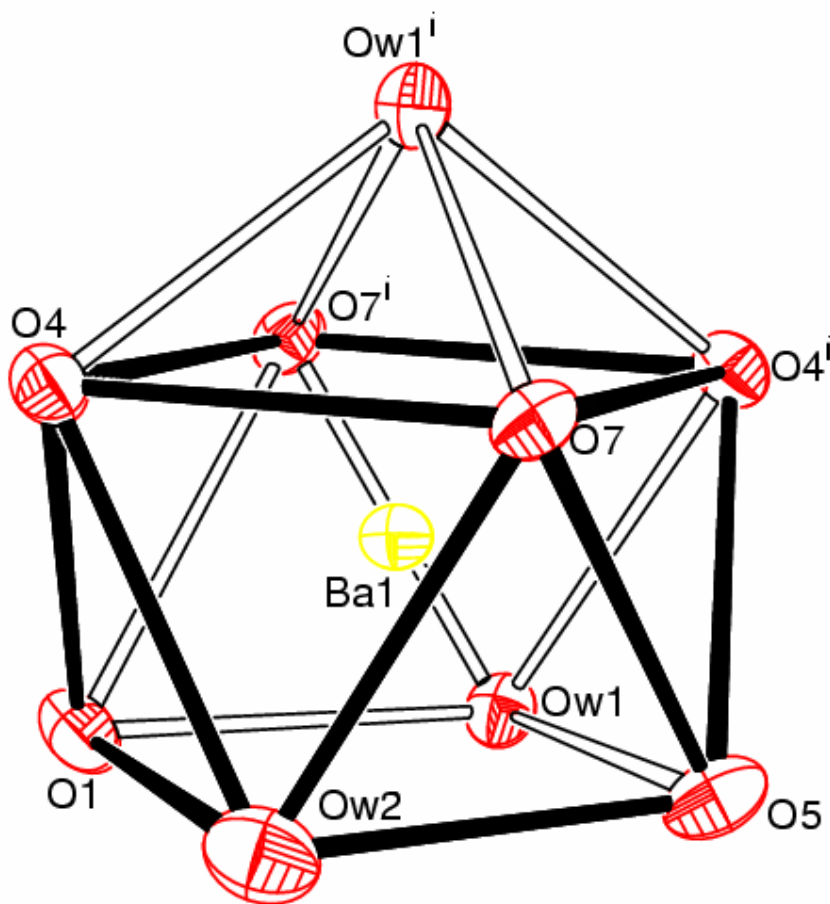
**Figure 13:** mode de coordination des deux ligands [Hdpdc]<sup>-</sup>

Les atomes de baryum sont nona-coordinés avec un ensemble de 9 atomes d'oxygène donneurs :

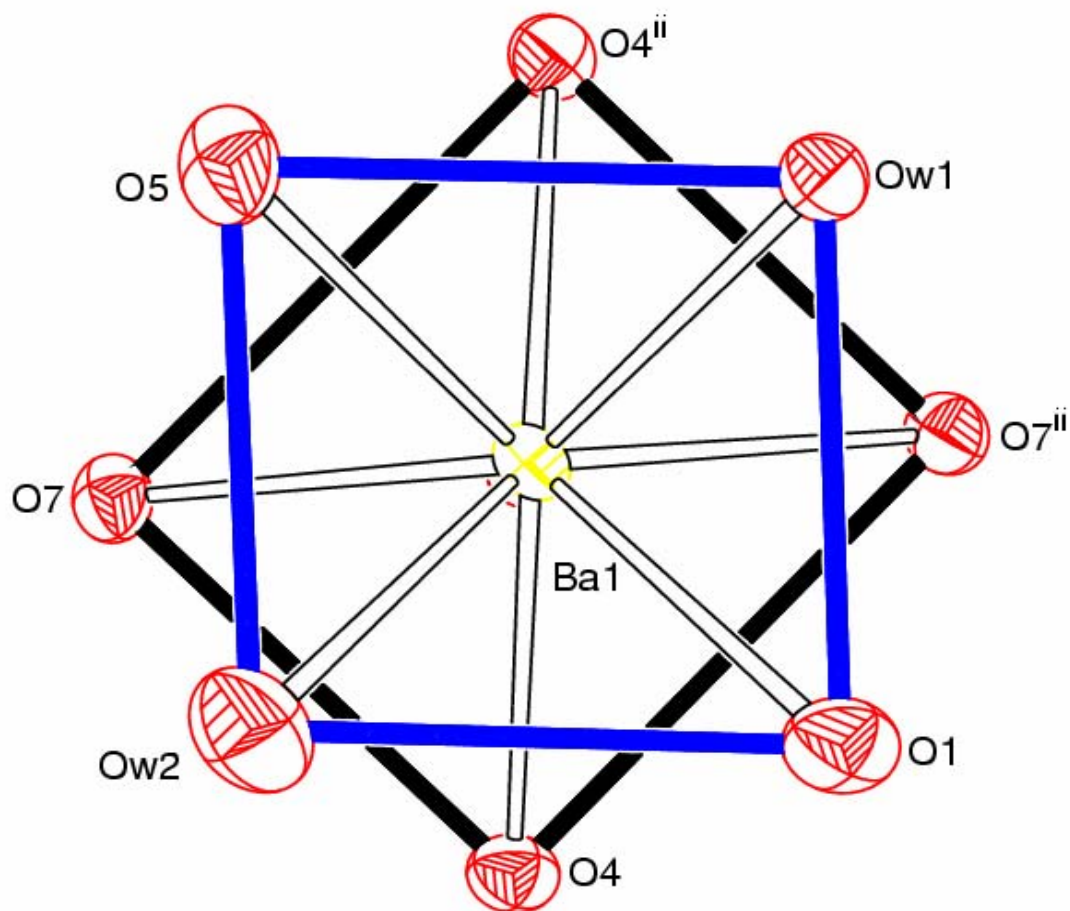
- six atomes d'oxygène proviennent de quatre ligands diphénate tridentate se répartissant comme suit : les atomes (O4 et O7) et (O4<sup>i</sup> et O7<sup>i</sup>) appartiennent respectivement à un groupement carboxylate pontant-bidentate et les deux atomes O1 et O5 à un groupement acide monodentate.
- trois atomes d'oxygène Ow1, Ow1<sup>i</sup> et Ow2 provenant respectivement de molécules d'eau pontantes et monodentate.

En conséquence, le polyèdre de coordination de l'atome de baryum est un antiprisme carré monocappé déformé. Les faces carrées de ce polyèdre constituées respectivement des atomes O4, O4<sup>ii</sup>, O7, O7<sup>ii</sup> et O1, O5, Ow1 et Ow2 sont quasi planes (l'écart maximum à chacun des deux plans étant 0,0547 (8) et 0,003(3) Å) et quasi parallèles, l'angle dièdre entre ces deux faces n'étant que de 3,1 ° comme le montre le tableau des plans moyens (tableau 10). La sphère de coordination de l'atome de baryum est complétée par l'atome d'oxygène Ow1<sup>i</sup>, qui constitue le cap de la face carrée formée des atomes O4, O4<sup>ii</sup>, O7 et O7<sup>ii</sup>. La distance de cet atome d'oxygène au plan moyen correspondant est de 1,824 Å.

Le polyèdre de coordination de l'atome de baryum, ainsi que sa projection dans le plan sont représentés sur les figures 14 et 15 respectivement



**Figure 14 : Polyèdre de coordination de Ba**



**Figure 15 : Projection des faces carrées du polyèdre de coordination de l'atome de Ba**

Les géométries, et en particulier les angles valenciels de la sphère de coordination du métal, sont distordues, conséquence probable des forces électrostatiques existant entre atomes d'oxygène et métal central. Toutefois, cette déformation affecte peu les longueurs de liaison Ba-O qui demeurent comprises dans un intervalle restreint (2,692(2) - 2,9140(15)Å), et restent comparables à celles reportées pour des complexes carboxylate de baryum [17 - 23].

La comparaison des différents types de liaisons Ba-O amène les remarques suivantes : la moyenne des distances Ba-O<sub>diphenate</sub> (2,7855(17)Å) est plus courte que celle des distances Ba-O<sub>H<sub>2</sub>O</sub> (2,814( 12)Å). Il en est de même en ce qui concerne la valeur moyenne des distances Ba-O<sub>diphenate pontant</sub> (2,7732(16)Å), plus courte que la moyenne des distances Ba-O<sub>diphenate monodentate</sub> (2,8102( 16)Å).

Les 36 différents angles autour des atomes de baryum nanocoordinés, quant à eux, sont compris dans un très large intervalle ( $66,36(4)^\circ$  et  $142,99(5)^\circ$ ). Notons que le petit angle de  $66,36(4)^\circ$  est celui impliquant les atomes Ow1<sup>i</sup> et O7<sup>ii</sup> appartenant respectivement aux ligands diphénate et molécule d'eau pontante, alors que le plus grand angle implique le même atome O7<sup>ii</sup> de l'anion diphénate mais ici c'est l'atome Ow2 de la molécule d'eau monodentate qui intervient.

Les groupements carboxylate et carboxylique ne sont pas coplanaires avec les cycles phényle auxquels ils sont rattachés. En effet à cause de l'encombrement stérique, les angles dièdres entre les plans moyens des groupement carboxylique et cycle phényle sont respectivement de  $59,03$  et  $53,43^\circ$  pour les deux ligands [Hdpdc]<sup>-</sup> et sont beaucoup plus élevés que ceux entre groupes carboxylate et cycles phényle (angles dièdres  $40,16$  et  $39,28^\circ$ ).

Une plus grande rotation existe entre les plans moyens de cycles phényle d'un même ligand acide, quasi perpendiculaires comme en attestent les valeurs des angles dièdres ( $82,28$  et  $81,87^\circ$  respectivement pour les deux ligands, tableau 10). Ces valeurs demeurent toutefois semblables à celles relevées dans d'autres complexes de l'acide 2,2'-biphenyldicarboxylique [24 -32] ou même dans l'acide lui-même [33]. Il est à noter également que les groupements carboxylate et carboxylique de chaque ligand sont twistés, les angles dièdres entre leurs plans moyens étant respectivement  $52,15$  et  $55,49^\circ$ .

Il est intéressant de relever que le mode de coordination adopté par les groupes carboxylate et carboxylique n'a pratiquement aucune influence sur les valeurs des angles O-C-O. En effet les valeurs des angles O-C-O des groupements carboxylate pontants ( $123,30(17)^\circ$  et  $123,42(17)^\circ$ ) sont quasi égales à celles des groupements carboxylique ( $123,81(18)^\circ$  et  $123,34(19)^\circ$ ). Les deux groupements -CCOO de chaque ligand diphénate sont plans (les écarts maximum aux plans moyens de ces groupements étant de  $0,0090(16)$  Å pour l'atome C14 et  $0,0068(17)$  Å pour l'atome C28, tableau 10) et sont respectivement inclinés de  $50,24$  et  $55,89^\circ$  l'un vers l'autre.

**Tableau 10 : Plans moyens****1. Equations de plan moyens et distances en (Å) des atomes au plan moyen**

$$a X + B y + c Z + d = 0$$

X, Y, Z sont les coordonnées en (Å) dans un repère orthogonal

**Plan I :** plan défini par les atomes C2, C3, C4, C5, C6, C7

$$4,7326 X + 6,7506 Y - 5,2413 Z - 3,3665 = 0$$

Atomes	Distance(Å )	Atomes	Distance(Å )
C2	0,0112(14)	C5	0,0085(20)
C3	-0,0103(17)	C6	-0,0074(18)
C4	0,0004(20)	C7	-0,0024(15)

**Plan II :** plan défini par les atomes C8, C9, C10, C11, C12, C13

$$13,3884 X - 3,2860 Y - 11,7130 Z - 4,0115 = 0$$

Atomes	Distance(Å )	Atomes	Distance(Å )
C8	-0,0051(13)	C11	-0,0082(17)
C9	0,0135(15)	C12	0,0164(15)
C10	-0,0068(16)	C13	-0,0097(13)

**Plan III :** plan défini par les atomes C16, C17, C18, C19, C20, C21

$$-5,4462 X + 6,7563 Y + 0,5735 Z - 2,2553 = 0$$

Atomes	Distance(Å )	Atomes	Distance(Å )
C16	0,0153(15)	C19	0,0114(22)
C17	-0,0122(17)	C20	-0,0081(20)
C18	-0,0011(20)	C21	-0,0052(16)

**Plan IV :** plan défini par les atomes C22, C23, C24, C25, C26, C27

$$-14,5611 X - 3,3013 Y + 5,1577 Z - 1,1328 = 0$$

Atomes	Distance(Å )	Atomes	Distance(Å )
C22	-0,0061(14)	C25	-0,0099(20)
C23	0,0168(17)	C26	0,0203(16)
C24	-0,0088(19)	C27	-0,0123(14)

**Plan V** : plan défini par les atomes **O5, Ow2, O1, Ow1**

$$3,1649 X + 2,8729 Y + 18,6711 Z - 3,0071 = 0$$

Atomes	Distance(Å )	Atomes	Distance(Å )
O5	0,0540(8)	O1	0,0542(8)
Ow2	-0,0547(8)	Ow1	-0,0534(8)

**Plan VI** : plan défini par les atomes **O7, O4, O4<sup>ii</sup>, O7<sup>ii</sup>**

$$3,2104 X + 2,5134 Y + 19,0997 Z - 5,7917 = 0$$

Atomes	Distance(Å )	Atomes	Distance(Å )
O7	0,0031(3)	O7 <sup>ii</sup>	0,0031(3)
O4	-0,0031(3)	Ow1 <sup>i</sup>	1,8240(3)
O4 <sup>ii</sup>	-0,0031(3)		

**Plan VII** : plan défini par les atomes **C1, O3, O4**

$$5,8215 X + 5,7003 Y + 9,0517 Z - 5,6664 = 0$$

**Plan VIII** : plan défini par les atomes **O1, C14, O2, H2A**

$$14,4946 X + 0,6666 Y + 5,7787 Z - 5,2275 = 0$$

Atomes	Distance(Å )	Atomes	Distance(Å )
O1	0,0094(4)	O2	0,0201(9)
C14	-0,017(7)	H2A	-0,0126(5)

**Plan IX** : plan défini par les atomes **C15, O7, O8**

$$-1,9131 X + 5,8058 Y + 13,1619 Z - 4,7932 = 0$$

**Plan X** : plan défini par les atomes **C28, O5, O6, H6A**

$$-11,2265 X + 0,5686 Y + 19,2106 Z - 2,4856 = 0$$

Atomes	Distance(Å )	Atomes	Distance(Å )
C27	-0,0020(5)	O6	-0,0022(6)
C28	0,0068(17)	H6A	0,0210(4)
O5	-0,0027(7)		

**Plan XI** : plan défini par les atomes **C13, C14, O1, O2**  
 $14,7021 X + 1,0922 Y + 4,7943 Z - 5,1775 = 0$

Atomes	Distance(Å )	Atomes	Distance(Å )
C13	-0,0026(4)	O2	-0,0029(5)
O1	-0,0035(6)	H2A	-0,0938(31)
C14	0,0090(16)		

**Plan XII** : plan défini par les atomes **C2, C1, O3, O4**  
 $5,7196 X + 5,7167 Y + 9,0977 Z - 5,6467 = 0$

Atomes	Distance(Å )	Atomes	Distance(Å )
C2	0,0008(4)	O3	0,0011(5)
C1	-0,0029(14)	O4	0,0010(5)

**Plan XIII** : plan défini par les atomes **C16, C15, O7, O8**  
 $-1,9065 X + 5,8068 Y + 13,1571 Z - 4,7932 = 0$

Atomes	Distance(Å )	Atomes	Distance(Å )
C16	0,0001(4)	O7	0,0001(5)
C15	-0,0002(14)	O8	0,0001(5)

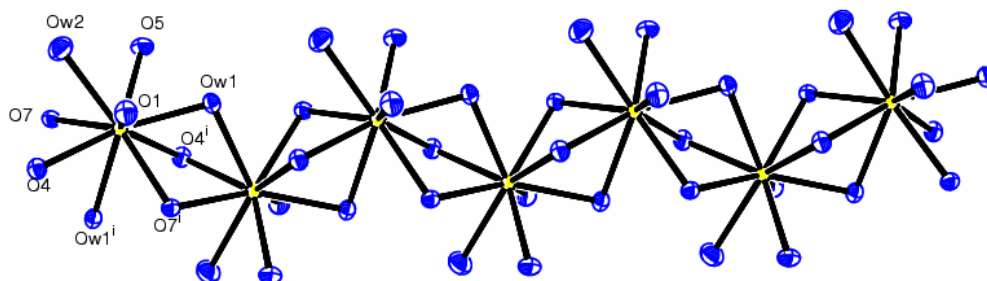
**Plan XIV** : plan défini par les atomes **C27, C28, O5, O6**  
 $14,7021 X + 1,0922 Y + 4,7943 Z - 5,1775 = 0$

Atomes	Distance(Å )	Atomes	Distance(Å )
C27	-0,002(5)	O6	-0,0022(6)
C28	-0,0068(17)	H6A	0,021(40)
O5	-0,0027(7)		

## 2. Angles dièdres

I – II : 82,28°      II – III : 81,87°      V – VI : 3,10°  
 I – VII : 40,16°      II – VIII : 59,03°      III - IX : 39,28°  
 IV – IX : 53,43°      VII – VIII : 52,15°      I X – X : 55,49°  
 XI – XII: 50,24°      XIII – XIV: 55,89°

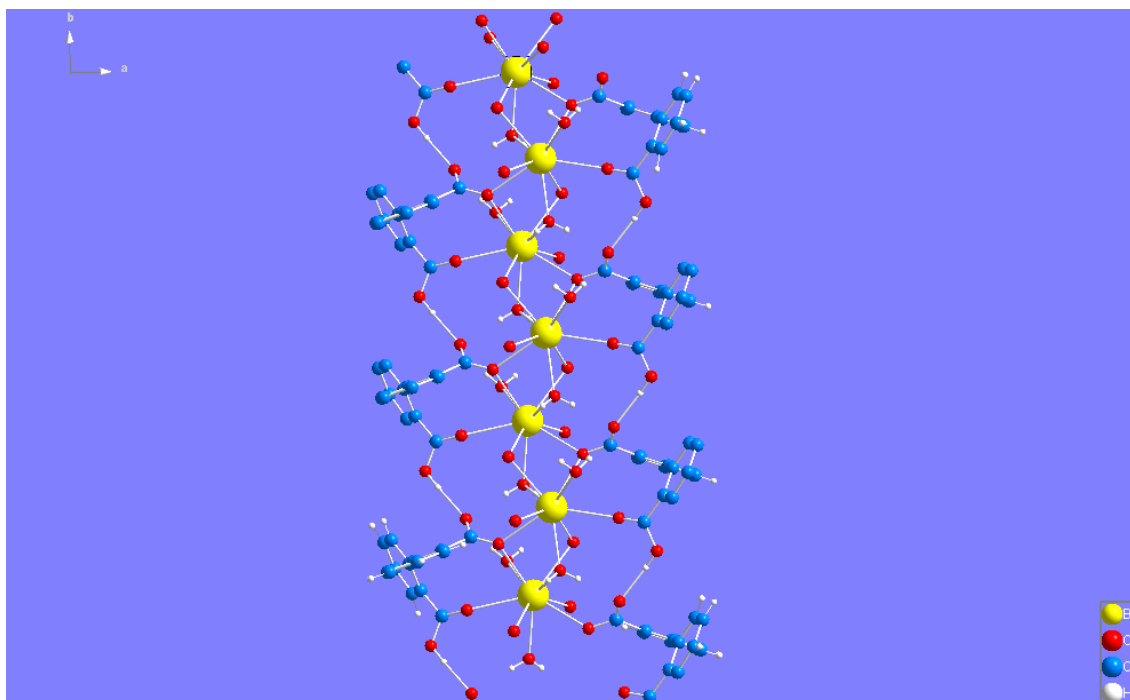
La combinaison de tous les twists existant dans ce composé conduit à la formation d'une chaîne en zigzag infinie, composée d'atomes de Ba et d'atomes d'oxygène pontants, avec des angles Ba...Ba...Ba égaux à  $120,7^\circ$  comme le montre la figure suivante :



**Figure 16 : Chaîne en zigzag des entités BaO<sub>9</sub>**

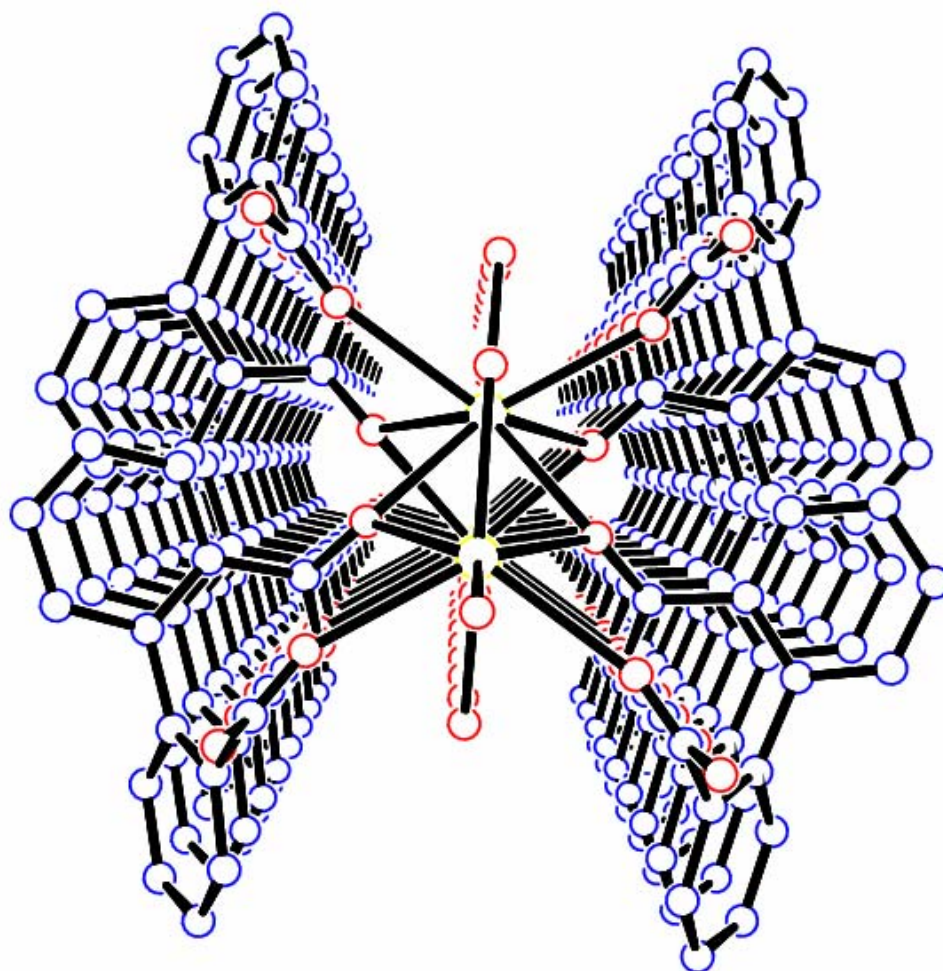
Chaque atome de baryum est lié le long d'une chaîne, de manière identique à deux autres atomes métalliques, via trois atomes d'oxygène pontants, l'un provenant d'une molécule d'eau (Ow1<sup>i</sup>), les deux autres de groupements carboxylate (O4 et O7). Ces deux derniers atomes d'oxygène sont tricoordinés chacun à deux atomes de baryum et à un atome de carbone des anions carboxylate. La distance Ba...Ba le long de la chaîne est égale à 4,139 (2) Å, légèrement plus courte que la somme des rayons de Van der Waals des deux atomes de baryum (4,50 Å), indiquant l'existence de faibles interactions Ba...Ba au sein de ce complexe. Les anions hydrogéné-diphénate sont liés le long d'une chaîne, par de fortes liaisons hydrogène entre :

- les atomes d'oxygène des groupements acide et les atomes d'oxygène non coordonnés des groupements carboxylate appartenant à des anions [Hdpdc]<sup>-</sup> adjacents [O2-O3<sup>ii</sup> : 2,670 Å et O6-O8<sup>ii</sup> : 2,675 Å] d'une part
- les molécules d'eau pontantes Ow1 et les mêmes atomes des groupements carboxylate [Ow1-O3<sup>iii</sup> : 2,754 Å et Ow1-O8<sup>iii</sup> : 2,756 Å] d'autre part. La figure 17 montre une partie de ces liaisons hydrogène.



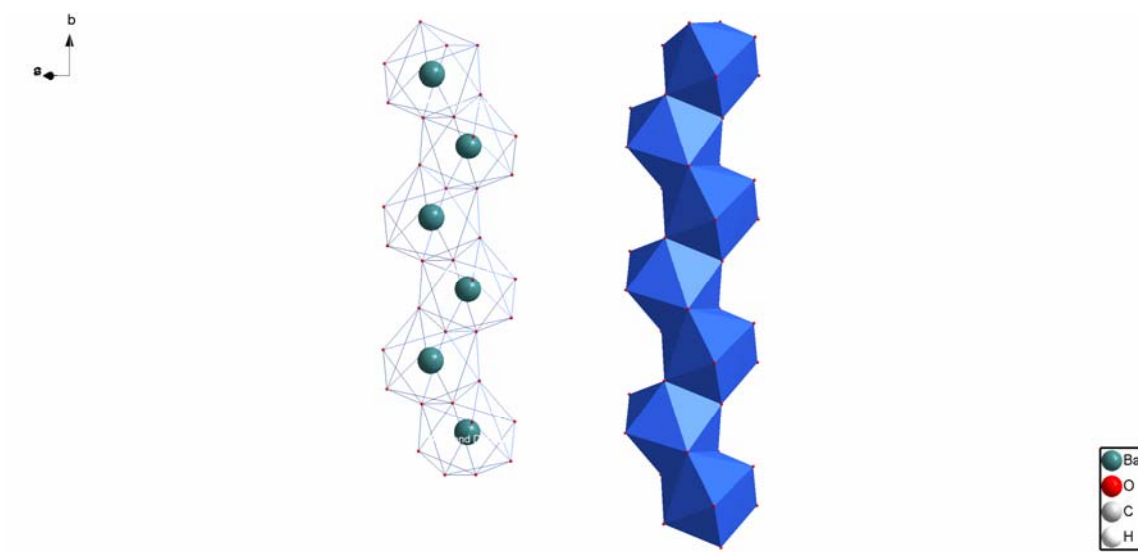
**Figure 17 : Représentation des liaisons hydrogène**

Les cycles phényle des ligands appartenant aux mêmes groupes d'une chaîne sont tous parallèles l'un à l'autre, comme le montre la figure 18, en projection dans le plan a, c (les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté). Les distances entre les centroides des cycles phényle parallèles, comprises entre 3,90Å et 4,42Å, montrent qu'il n'existe aucune interaction de type  $\pi$ - $\pi$ .



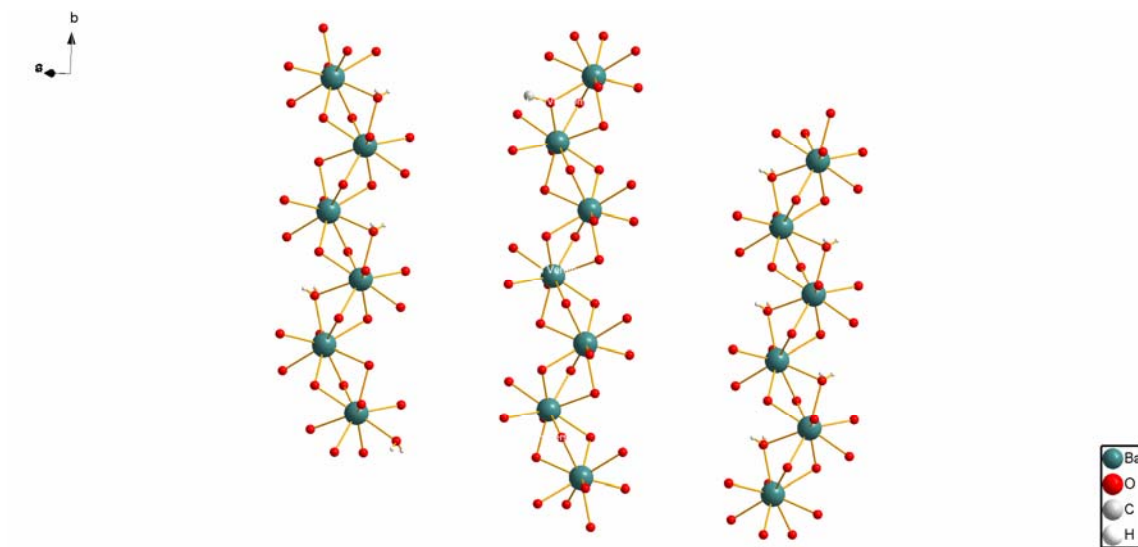
**Figure 18** : Projection de la structure  $[\text{Ba}(\text{Hdpdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  dans le plan a, c.

Ce complexe possède une structure infinie monodimensionnelle (structure 1D), qui peut être considérée comme constituée d'une chaîne d'antiprismes carrés monocappés partageant une face commune, et de ligands  $[\text{Hdpdc}]^-$  (Figure 19).



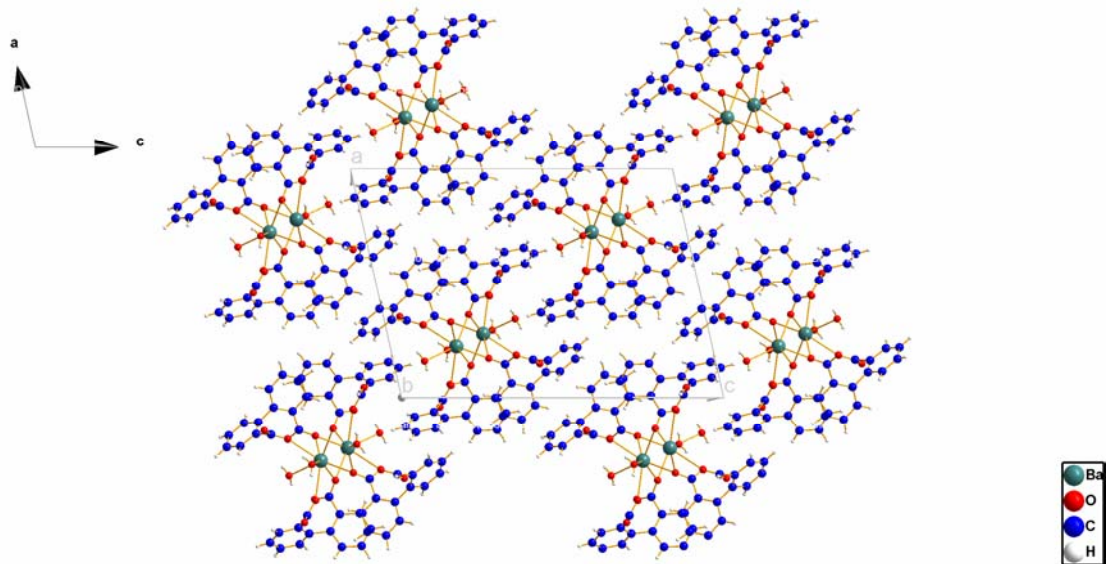
**Figure 19:** Chaîne infinie d'antiprismes carrés monocappés

La figure 20 présente l'enchaînement des polyèdres le long de l'axe b pour des chaînes parallèles.



**Figure 20 :** Chaines 1D parallèles

Ces chaînes parallèles entre elles et se déployant dans la direction [010] (Figures 20), sont liées par des interactions de Van der Waals, et conduisent à la formation d'un réseau bidimensionnel comme le montre la figure 21



**Figure 21** : réseau bidimensionnel de chaînes  $[\text{Ba}(\text{Hdpc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

## Références :

- 1- D.G. Robinson, C. H. L Kennard, *Cryst. Struct. Commun.*, 1, **1972**, 185.
- 2- J. Whitnall, C. H. L Kennard, J. Nimmo, F. H. Moore, *Cryst. Struct., Commun.*, 4, **1975**, 717.
- 3- E. N. Maslen, K. J. Watson, F. H. Moore, *Acta Cryst.*, B44, **1988**,102.
- 4- E. N. Maslen, S. C. Ridout, K. J. Watson, F. H. Moore, *Acta Cryst.*, C44, **1988**,96.
- 5- E. N. Maslen, S. C. Ridout, K. J. Watson, F. H. Moore, *Acta Cryst.*, C44, **1988**, 409.
- 6- E. N. Maslen, S. C. Ridout, K. J. Watson, F. H. Moore, *Acta Cryst.*, C44, **1988**, 412.
- 7- E. N. Maslen, K. J. Watson, S. C. Ridout, F. H. Moore, *Acta Cryst.*, C44, **1988**, 1510.
- 8- A. Kirfel, H. Klapper, W. Shafer, *Z. Kristallogr.*, 213, **1998**, 456.
- 9- Y. He, J.Chen, G. Su, X. Zhang, G. Lee, R. Jiang, *J. Cryst. Growth*, 233, **2001**, 409.
- 10- P. G. Hodgeson, J. Whitnall, C. H. L. Kennard, F. H. Moore, *Cryst. Struct. Commun.*, 4, **1975**, 713.
- 11- S. Djehni, F. Balegroune, A. Guehria-Laidoudi, M. Hamadène, S. Dahaoui, C. Lecomte, *CRAC-2*, Constantine, 17-21 Avril **2005**.
- 12- G. Su, X. Zhuang, Y. He, Z. Li, G. Li, J. Ma, G. Wang, Z. Huang, *Cryst. Res. Technol.*, 38, **2003**, 1087.
- 13- X. Zhuang, G. Su, G. Wang, G. Li, Z. Huang., *Cryst. Res. Technol.*, 39, **2004**, 754.
- 14- Y. Q. Zheng, Z. P. Kong, *Journal of Coordination Chemistry*, 56 (11), **2003**, 967.
- 15- F. Balegroune, S. Djehni, A. Guehria-Laidoudi, E. Wegner, XX<sup>ème</sup> IUCR, 24-31 Août, Florence, **2005**, Italie.
- 16- K. Nakatomo, *Infrared and Raman Spectra of Organic and Coordination Compounds*, 4<sup>th</sup> Ed., Wiley Interscience Publication, New York, **1986**, 231.
- 17- V. B. Kasthuri, P. M. Rao, M. Nethadji, *Cryst. Res. Technol.*, 31, **1996**, 287.
- 18- P.W. Borthwick, *Acta Cryst.*, B36, **1980**, 628.
- 19- J. Housky et M. Hospital, *Acta Cryst.*, 21,**1966**, 553.
- 20- A. Djeghri, F. Balegroune, A. Guehria-Laidoudi, L. Toupet, P. Briand, *ECM19*, Nancy, France, 26-31 Août, **2000**.
- 21- A. Djeghri, F. Balegroune, A. Guehria- Laidoudi, P.Briand, *ECSSC8*, Oslo, Norvège, 4-7 Juillet, **2001**
- 22- A. Djeghri, F. Balegroune, A. Guehria-Laidoudi, P. Briand, T. Roisnel, *ECM22*, Budapest, Hongrie, 26-31 Août, **2004**.

- 23- A. Djeghri, F. Balegroune, A. Guehria-Laidoudi, D. Grandjean, *VII<sup>ème</sup> Conférence Internationale de l'Etat Solide*, Madrid, Espagne, Septembre **1999**.
- 24- A. Thirumurugan, S.K. Pati, M. A. Green, S. Natarajan, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 630, **2004**, 579.
- 25- J. M. Rueff, S. Pillet, N. Claiser, G. Bonaventure , M. Souhassou, P. Rabu, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 895.
- 26- R.Wang, F. Jiang, L. Han, Y. Gong, Y. Zhou, M. Hong, *J. Mol. Struct.*, 699, **2004**, 79.
- 27- J.Gao, S. H. Zhong , *journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 164, **2000**, 1.
- 28- Y. B. Wang, X. J. Zheng, W. J. Zhuang, L. P. Jin , *Eur.J. Inorg. Chem.*, **2003**, 1355.
- 29- J. M. Rueff, S. Pillet, G. Bonaventure, M. Souhassou, P. Rabu, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 4173.
- 30- J. Y. Lu, V. Schauss, M. Kurmoo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 75, **2002**, 1283.
- 31- R. Wang, M.Hong, J. Luo, R. Cao, J. Weng, *Chem. Comm.*, **2003**,1018.
- 32- J. Gao, S. L. Ma, C. Y. Jin, *Polyhedron*, Vol 15, **1996**, 2633.
- 33- F. R. Fronczek, S. T. Davis, L. M. B. Gehrig, R. D. Gandour, *Acta Cryst.*, C43, **1987**, 1615.

# **CONCLUSION GENERALE**

Au cours de ce travail, deux complexes ont été synthétisés, sous forme monocristalline, dont l'un pour la première fois.

Les structures cristallines et moléculaires des deux complexes ont été déterminées. La structure du complexe diphénate acide de baryum constitue, à notre connaissance, la première structure cristalline établie dans la série des alcalino-terreux.

Les données cristallographiques et géométriques ont mis en évidence une structure moléculaire pour le complexe de nickel et une structure polymérique pour le composé diphénate.

Le complexe de nickel,  $\mathbf{K}_2[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$ , fait partie d'une série bien connue, la série des sels de Tutton. Sa structure avait été sommairement décrite par isotypie et sur la base d'une analyse de diffraction de neutrons. Nous avons donc au cours de ce travail déterminé la structure et avons fait une étude cristallographique complète en étudiant le polyèdre de coordination de l'atome de nickel, celui du soufre ainsi que celui du potassium. En déterminant tous les paramètres structuraux de ce composé, nous avons enrichi la banque de données des sels de Tutton  $\text{M}^{\text{I}}_2[\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$  ( $\text{M}^{\text{I}}$ : alcalin,  $\text{M}^{\text{II}}$ : métal divalent).

Dans le cas du complexe de baryum, il s'agit du premier bis-hydrogéo-diphénate d'alcalino-terreux synthétisé  $[\text{Ba}(\text{HOOC}-(\text{C}_6\text{H}_4)_2-\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ . Sa structure a été déterminée. Cette détermination structurale nous a permis de déduire :

- le polyèdre de coordination de l'atome de baryum : antiprisme carré monocappé formé des neuf atomes d'oxygène provenant respectivement de trois molécules d'eau et de quatre molécules acide  $(\text{HOOC}-(\text{C}_6\text{H}_4)_2-\text{COO})^-$

- le mode de coordination de l'anion hydrogéo-diphénate, : mode tridentate

- que la structure est constituée de chaînes monodimensionnelles infinies de polyèdres de baryum partageant une face et se déployant parallèlement à la direction [010]. La distance Ba...Ba le long de ces chaînes est égale à 4,139 (2) Å, et est légèrement plus courte que la

somme des rayons de van der Waals des deux atomes de baryum, indiquant l'existence de faibles interactions Ba...Ba au sein de ce complexe .

- l'existence de fortes liaisons hydrogène entre groupements acide et groupements carboxylate d'une part et molécules d'eau pontantes et groupements carboxylate d'autre part

L'ensemble des travaux effectués a permis la détermination des paramètres structuraux de deux composés dont l'un inédit. Ce dernier résultat, prometteur nous laisse envisager pour la suite de nos travaux, la synthèse et la caractérisation de complexes homonucléaires ou hétéronucléaires de l'acide diphénique ou d'autres acides polycarboxyliques insaturés.

# **ANNEXES**

**ANNEXE 1**

**LISTE DES TABLEAUX**

## LISTE DES TABLEAUX

## PAGES

### Composé $[K_2Ni(H_2O)_6](SO_4)_2$

Tableau 1 : Propriétés des liaisons hydrogène .....	7
Tableau 2 : Propriétés physiques des acides carboxyliques .....	11
Tableau 3 : Indexations des diffractogrammes expérimental et simulé de $K_2[Ni(H_2O)_6](SO_4)_2$ .....	37
Tableau 4 : Données cristallographiques préliminaires et conditions d'enregistrement pour le composé $K_2[Ni(H_2O)_6](SO_4)_2$ .....	41
Tableau 5 : Coordonnées atomiques .....	43
Tableau 5a : Principales distances.....	43
Tableau 5b : Principaux angles valenciel( $^\circ$ ) .....	44
Tableau 5c : Liaisons hydrogène.....	44
Tableau 5d : Facteurs de température anisotropes .....	45

### Composé $[Ba(HOOC-(C_6H_4)_2-COO)_2(H_2O)_2]$

Tableau 6 : Principales bandes de vibration IR.....	48
Tableau 7 : Indexation des diffractogrammes expérimental et simulé du composé $[Ba(HOOC-(C_6H_4)_2-COO)_2(H_2O)_2]$ .....	52
Tableau 8 : Données cristallographiques préliminaires et conditions d'enregistrement pour le composé $[Ba(HOOC-(C_6H_4)_2-COO)_2(H_2O)_2]$ .....	56
Tableau 9 : Coordonnées atomiques .....	57
Tableau 9a : Principales distances.....	59
Tableau 9b : Principaux angles valenciel .....	60
Tableau 9c : Liaisons hydrogène.....	62
Tableau 9d : Facteurs de température anisotropes .....	63
Tableau 10 : Plans moyens.....	69

**ANNEXE 2**

**LISTE DES FIGURES**

**LISTE DES FIGURES****PAGES**

Figure 1	: Conformations des deux cycles phényle dans l'anion diphénate .....	13
Figure 2	: Vue Ortep de l'acide diphénique .....	14
Figure 3	: Spectre IR du composé $K_2[Ni(H_2O)_6](SO_4)_2$ .....	35
Figure 4	: Courbe TG du composé $K_2[Ni(H_2O)_6](SO_4)_2$ .....	36
Figure 5a	: Diffractogramme de poudres expérimental du composé $K_2[Ni(H_2O)_6](SO_4)_2$ .....	38
Figure 5b	: Diffractogramme de poudres simulé du composé $K_2[Ni(H_2O)_6](SO_4)_2$ ....	39
Figure 6	: Environnements des atomes de Nickel et de Soufre.....	42
Figure 7	: Empilement moléculaire de $K_2[Ni(H_2O)_6](SO_4)_2$ .....	46
Figure 8	: Spectre IR du composé $[Ba(HOOC-(C_6H_4)_2-COO)_2(H_2O)_2]$ .....	49
Figure 9	: Spectre IR de l'acide diphénique .....	50
Figure 10	: Courbe TG du composé $[Ba(HOOC-(C_6H_4)_2-COO)_2(H_2O)_2]$ .....	51
Figure 11a	: Diffractogramme de poudres expérimental du composé $[Ba(HOOC-(C_6H_4)-COO)_2(H_2O)_2]$ .....	53
Figure 11b	: Diffractogramme de poudres simulés du composé $[Ba(HOOC-(C_6H_4)-COO)_2(H_2O)_2]$ .....	54
Figure 12	: Environnement de l'atome de Baryum .....	55
Figure 13	: Mode de coordination des deux ligands $[Hdpdc]^-$ .....	65
Figure 14	: Polyèdre de coordination de l'atome de Baryum .....	66
Figure 15	: Projection des faces carrées du polyèdre de coordination de l'atome de Baryum .....	67
Figure 16	: Chaîne en zigzag des entités $BaO_9$ .....	71
Figure 17	: Représentation des liaisons hydrogène .....	72
Figure 18	: Projection de la structure $[Ba(Hdpdc)_2(H_2O)_2]$ dans le plan a, c .....	74
Figure 19	: Chaîne infinie d'antiprismes carrés .....	74
Figure 20	: Chaînes 1D parallèles .....	74
Figure 21	: Réseau bidimensionnel de chaînes parallèles $[Ba(HOOC-(C_6H_4)-COO)_2(H_2O)_2]$ .....	76