

50.376
1984
143

50376.
1984.
143.

THESE

presentee à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE
pour obtenir le grade de

DOCTEUR 3ème CYCLE

(Spectrochimie et Methodes d'Analyse)

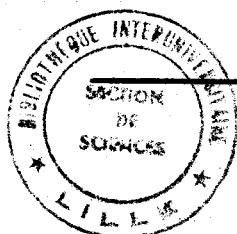
par

Abderrafi BRITEL

COMPLEXES CUIVRIQUES ET URANYLES D'ACIDES PHOSPHONIQUES : STABILITE EN SOLUTION ET STRUCTURES CRISTALLINES

Soutenue le 27 Septembre 1984, devant la commission d'examen

MM.	D. THOMAS	Président
	J.C. BOIVIN	Rapporteur
	F. ABRAHAM	Examineur
	B. ELOUADI	Examineur
	H. FONTAINE	Examineur
	M. WOZNIAK	Examineur



DOYENS HONORAIRES DE L'ANCIENNE FACULTE DES SCIENCES

MM. R. DEFRETIN, H. LEFEBVRE, M. PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES DES ANCIENNES FACULTES DE DROIT
ET SCIENCES ECONOMIQUES, DES SCIENCES ET DES LETTRES

MM. ARNOULT, Mme BEAUJEU, BONTE, BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN, DECUYPER, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, GLACET, GONTIER, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARD, SCHILTZ, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

PROFESSEUR EMERITE

M. A. LEBRUN.

ANCIENS PRESIDENTS DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET
TECHNIQUES DE LILLE

MM. R. DEFRETIN, M. PARREAU, J. LOMBARD, M. MIGEON.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DE LILLE

M. J. CORTOIS.

PROFESSEURS - CLASSE EXCEPTIONNELLE

M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
M. TRIDOT Gabriel	Chimie appliquée
M. VIVIER Emile	Biologie cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique atomique et moléculaire

PROFESSEURS - 1ère CLASSE

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean Pierre	Chimie physique
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BILLARD Jean	Physique du solide
M. BOILLY Bénoni	Biologie

M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie végétale
M. BREZINSKI Claude	Analyse numérique
M. CELET Paul	Géologie générale
M. CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des entreprises
M. DYMENT Arthur	Mécanique
M. ESCAIG Bertrand	Physique du solide
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOCT Jacques	Métallurgie
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences économiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. LABLACHE COMBIER Alain	Chimie organique
M. LACOSTE Louis	Biologie végétale
M. LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M. LEHMANN Daniel	Géométrie
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique atomique et moléculaire
M. LHOMME Jean	Chimie organique biologique
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LOUCHEUX Claude	Chimie physique
M. LUCQUIN Michel	Chimie physique
M. MAILLET Pierre	Sciences économiques
M. PAQUET Jacques	Géologie générale
M. POUZET Pierre	Analyse numérique
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie animale
M. SALMER Georges	Electronique
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. STANKIEWICZ François	Sciences économiques
M. TILLIEU Jacques	Physique théorique
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS - 2ème classe

M. AL FAKIR Sabah	Algèbre
M. ALLAMANDO Etienne	Electronique et électrotechnique
M. ANCIAN Bernard	Spectrochimie
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie animale
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie
M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BELLET Jean	Physique atomique et moléculaire
M. BERZIN Robert	Analyse
M. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BODARD Marcel	Biologie végétale
M. BOIVIN Jean-Claude	Chimie minérale
M. BONNELLE Jean-Pierre	Catalyse
M. BOSCOQ Denis	Probabilités
M. BOUQUELET Stéphane	Biochimie structurale
M. BRASSELET Jean-Paul	Géométrie et topologie

.../...

M. BRIDOUX Michel	Chimie physique
M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CAPURON Alfred	Biologie animale
M. CARREZ Christian	Informatique
M. CHAPOTON Alain	Electronique
M. COQUERY Jean-Marie	Psychophysiologie
Mme CORSIN Paule	Paléontologie
M. CORTOIS Jean	Physique nucléaire et corpusculaire
M. COUTURIER Daniel	Chimie organique
M. CRAMPON Norbert	Hydrogéologie et environnement
M. CROSNIER Yves	Electronique
Mlle DACHARRY Monique	Géographie
M. DAUCHET Max	Informatique
M. DEBRABANT Pierre	Géologie appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie animale
M. DE MASSON D'AUTUME Antoine	Sciences économiques
M. DEMUNTER Paul	Sociologie
M. DENEL JACQUES	Informatique
M. DE PARIS Jean-Claude	Analyse
M. DEPREZ Gilbert	Physique du solide et cristallographie
M. DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
Mlle DESSAUX Odile	Spectroscopie de la réactivité chimique
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie minérale
M. DHAINAUT André	Biologie animale
Mme DHAINAUT Nicole	Biologie animale
M. DORMARD Serge	Sciences économiques
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique du solide
M. DUBOIS Henri	Spectroscopie hertzienne
M. DUBRULLE Alain	Spectroscopie hertzienne
M. DUBUS Jean-Paul	Spectrométrie des solides
M. DUPONT Christophe	Vie de la firme (I.P.A.)
Mme EVRARD Micheline	Chimie appliquée
M. FONTAINE Hubert	Dynamique des cristaux
M. FOUQUART Yves	Optique atmosphérique
M. FOURNET Bernard	Biochimie structurale
M. FRONTIER Serge	Ecologie numérique
M. GAMBLIN André	Géographie urbaine, industrielle et démographie
M. GLORIEUX Pierre	Physique moléculaire et rayonnements atmosphériques
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GREMY Jean-Paul	Sociologie
M. GREVET Patrick	Sciences économiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie animale
M. HENRY Jean-Pierre	Génie mécanique
M. HERMAN Maurice	Physique spatiale
M. HOUDART René	Physique atomique et moléculaire
M. JACOB Gérard	Informatique
M. JACOB Pierre	Probabilités et statistiques
M. JACQUILLAT Bertrand	Gestion
M. JEAN Raymond	Biologie des populations végétales
M. JOFFRE Patrick	Vie de la firme (I.P.A.)
M. JOURNAL Gérard	Spectroscopie hertzienne
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LANGRAND Claude	Probabilités et statistiques

Mme LECLERCQ Ginette	Catalyse
M. LEFEVRE Christian	Pétrologie
Mlle LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle LEGRAND Solange	Algèbre
Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LEMAIRE Jean	Spectroscopie hertzienne
M. LE MAROIS Henri	Vie de la firme (I.P.A.)
M. LEROY Jean Marie	Chimie appliquée
M. LEROY Yves	Electronique, électrotechnique, automatique
M. LESENNE Jacques	Electrotechnique
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique théorique
M. LOSFELD Joseph	Informatique
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MACKE Bruno	Physique moléculaire et rayonnements atmosphé-
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique atomique et moléculaire
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M. MESMACQUE Gérard	Génie mécanique
M. MESSELYN Jean	Physique atomique et moléculaire
M. MESSERLIN Patrick	Sciences économiques
M. MIGNOT Fulbert	Analyse numérique
M. MONTEL Marc	Physique du solide
M. MONTUELLE Bernard	Biologie et biochimie appliquées
Mme MOUNIER Yvonne	Physiologie des structures contractiles
Mme N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. NICOLE Jacques	Chimie analytique
M. NOTELET Francis	Electronique, électrotechnique, automatique
M. PARSY Fernand	Mécanique
M. PASZKOWSKI Stéphan	Analyse numérique
Mlle PAUPARDIN Colette	Biologie physiologie végétales
M. PECQUE Marcel	Chimie organique
M. PERROT Pierre	Chimie appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie animale
M. PETIT Francis	Chimie organique, minérale et analytique
M. PONSOLLE Louis	Chimie physique
M. PORCHET Maurice	Biologie animale
M. POVY Lucien	Automatique
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. RAOULT Jean-François	Géologie structurale
M. RICHARD Alain	Biologie animale
M. RIETSCH François	Physique des polymères
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROY Jean-Claude	Psychophysiologie
M. SCHAMPS Joël	Spectroscopie moléculaire
Mme SCHWARZBACH Yvette	Géométrie
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SLIWA Henri	Chimie organique
M. SOMME Jean	Géographie
Mlle SPIK Geneviève	Biochimie
M. STERBOUL François	Informatique
M. TAILLIEZ Roger	Génie alimentaire
M. THERY Pierre	Electronique, électrotechnique, automatique
M. TOULOTTE Jean-Marc	Automatique
M. TURREL Georges	Spectrochimie infrarouge et Raman
M. VANDORPE Bernard	Chimie minérale
M. VAST Pierre	Chimie inorganique
M. VERBERT André	Biochimie
M. VERNET Philippe	Génétique
M. VILETTE Michel	Résistance des matériaux

M. WALLART Francis
M. WARTEL Michel
M. WATERLOT Michel
M. WERNER Georges
M. WOSNIAK Michel
Mme ZINN Justin Nicole

Spectrochimie infrarouge et Raman
Chimie inorganique
Géologie générale
Informatique fondamentale appliquée
Hydrométallurgie
Algèbre

A la mémoire de mon Père

A la mémoire de mon frère SERGHINI

A ma Mère

A mes frères et soeurs

A tous ceux qui me sont chers

Témoignage de ma profonde affection

Le présent travail a été réalisé au Laboratoire de Cristallochimie et Physicochimie du Solide de L'Université des Sciences et Techniques de Lille, sous la direction de Monsieur le Professeur Daniel THOMAS de l'Université de Valenciennes.

Je lui suis particulièrement reconnaissant de m'avoir accueilli dans son laboratoire. Je le remercie pour la bienveillante attention qu'il a toujours manifestée pour mes activités. Qu'il me permette de lui témoigner mes sentiments respectueux.

J'exprime mes vifs remerciements à Monsieur Brahim ELOUADI, Professeur à la Faculté des Sciences de RABAT, pour l'intérêt bienveillant qu'il porte à mon travail et pour avoir bien voulu examiner ce mémoire. Qu'il soit assuré que sa participation au jury de ma thèse m'est un grand honneur.

Monsieur le Professeur Hubert FONTAINE, de l'Université des Sciences et Techniques de Lille, m'a fait l'honneur d'examiner ce mémoire et d'avoir accepté de faire partie de mon jury. Je le prie de croire en mes sentiments respectueux.

Mes remerciements vont également à Monsieur Francis ABRAHAM Maître-Assistant à l'Université de Valenciennes, pour la disponibilité qu'il a toujours manifestée à mon égard et pour avoir accepté d'examiner ce mémoire et faire partie du jury de ma thèse.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur Jean-Claude BOIVIN, Professeur à L'E.N.S.C.L., pour l'efficace orientation qu'il a su donner à mon travail. Grâce à sa juste compétence, à ses conseils précieux et à son soutien actif, ce travail a pu être réalisé. Je lui en suis très reconnaissant. Qu'il soit assuré de ma sympathie respectueuse.

Je remercie de même Monsieur le Professeur Michel WOZNIAK, Directeur du Laboratoire d'hydrométallurgie de L'E.N.S.C.L., pour son soutien actif, ses conseils précieux et la part prépondérante qu'il a prise dans ce travail. Qu'il croit en ma profonde sympathie.

J'exprime également ma reconnaissance à Monsieur le Professeur Guy NOWOGROCKI, de l'Université de Picardie, pour les judicieux conseils qu'il m'a souvent prodigués. Je le prie de croire en ma grande admiration et en mon profond respect.

Enfin, je remercie tous ceux qui ont contribué à la réussite de ce mémoire et plus particulièrement Mesdames BURYLO et DENIS pour avoir assumé, si aimablement avec beaucoup de soin et d'efficacité, la frappe de cette thèse.

Que tous mes camarades de laboratoire croient au plaisir que j'ai éprouvé en travaillant à leurs côtés.

SOMMAIRE

- <u>INTRODUCTION</u>	5
Bibliographie	12
 I. <u>TECHNIQUES EXPERIMENTALES</u>	13
 I.1. <u>ETUDES DES COMPLEXES EN SOLUTION</u>	15
 I.1.1. Généralités	15
I.1.2. Mise en oeuvre des neutralisations	15
I.1.2.1. Solutions à neutraliser, réglages préliminaires	15
I.1.2.2. Saisie des données expérimentales	16
I.1.3. Logiciels d'étude	21
I.1.3.1. Détermination des constantes d'acidité	21
I.1.3.2. Détection des espèces formées et affinement des constantes de stabilité	23
 I.2. <u>ETUDE STRUCTURALE PAR DIFFRACTION X</u>	25
 I.2.1. Préparation d'échantillons monocristallins	25
I.2.2. Détermination des caractéristiques géométriques de la maille et du groupe spatial	25
I.2.2.1. La méthode du cristal tournant	25
I.2.2.2. La méthode de Weissenberg	26
I.2.2.3. Détermination du nombre de motifs par maille	26
I.2.3. Mesures des intensités sur diffractomètre automatique	27
I.2.3.1. Détermination de la maille	27
I.2.3.2. Paramètres de la collecte des intensités	28
I.2.4. Traitement des intensités et détermination des structures	30
- Bibliographie	37
 II. <u>ETUDE EN SOLUTION DES COMPLEXES CUIVRIQUES DE L'ACIDE-3-PHOSPHONOPROPIONIQUE ET DETERMINATION DE LEURS STRUCTURES</u>	39
 II.1. <u>ETUDE DES COMPLEXES CUIVRIQUES EN SOLUTION</u>	41
 II.1.1. Courbes de neutralisation	41
II.1.2. Résultats des traitements des données expérimentales	41
II.1.3. Essai de mise en évidence des espèces formées	46

II.2. ETUDE STRUCTURALE DU COMPLEXE NEUTRE : $\text{Cu}_3(\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{PO}_3)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

II.2.1. Préparation des monocristaux	65
II.2.2. Etude radiocristallographique	65
II.2.3. Détermination de la formule du complexe et du nombre d'éléments formulaires par maille	66
II.2.4. Mesures des intensités des réflexions	67
II.2.5. Synthèse de Patterson	68
II.2.6. Affinement des coordonnées des atomes de cuivre	71
II.2.7. Recherche des autres atomes de la maille	72
II.2.8. Description de la structure du complexe.	
II.2.8.1. Environnement cuivrique	80
II.2.8.2. Description de l'entité moléculaire phosphonocarboxylique.	85
II.2.8.3. Molécules d'eau d'hydratation et liaisons hydrogène	90

II.3. ETUDE STRUCTURALE DU COMPLEXE ACIDE : $\text{Cu}(\text{HO}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{PO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

II.3.1. Préparation des monocristaux	99
II.3.2. Etude radiocristallographique	99
II.3.3. Densité et nombre de groupements formulaires par maille	100
II.3.4. Mesure des intensités diffractées	100
II.3.5. Positionnement et affinement des coordonnées des atomes de cuivre	100
II.3.6. Mise en évidence des atomes légers	101
II.3.7. Description de la structure	106
II.3.7.1. Environnement des atomes de cuivre	106
II.3.7.2. Groupement phosphonocarboxylique	109
II.3.7.3. Molécules d'eau et liaisons hydrogène	109

II.4. EVOLUTION COMPAREE DE LA STABILITE DES COMPLEXES ET

<u>DES PROPRIETES STRUCTURALES</u>	123
--	-----

- Bibliographie	130
-----------------------	-----

III. ETUDE EN SOLUTION DES COMPLEXES DE UO_2^{2+} AVEC QUELQUES ACIDES

PHOSPHONIQUES ET DETERMINATION STRUCTURALE DES COMPLEXES :

$UO_2(HO-CH_2-PO_3), 5H_2O$ et $UO_2(HO_3P-CH_2-PO_3H), 3H_2O$	131
--	-----

III.1. <u>ETUDE PRELIMINAIRE EN SOLUTION DES COMPLEXES DE UO_2^{2+} AVEC QUELQUES ACIDES PHOSPHONIQUES</u>	133
---	-----

III.1.1. Courbes de neutralisation	133
--	-----

III.1.2. Constantes de stabilité	149
--	-----

III.2. <u>ETUDE STRUCTURALE DU COMPLEXE : $UO_2(HO-CH_2-PO_3), 5H_2O$</u>	159
--	-----

III.2.1. Préparation du complexe	159
--	-----

III.2.2. Etude radiocristallographique	159
--	-----

III.2.3. Nombre de groupements formulaires par maille	160
---	-----

III.2.4. Mesure des intensités par le diffractomètre automatique ...	160
--	-----

III.2.5. Localisation des atomes lourds	163
---	-----

III.2.6. Affinement de la position de l'atome d'uranium	163
---	-----

III.2.7. Recherche des autres atomes de la maille par synthèse de Fourier différence	164
---	-----

III.2.8. Description et discussion de la structure du complexe.	166
--	-----

III.2.8.1 Environnement de l'ion uranyle	166
--	-----

III.2.8.2 Environnement de l'ion hydroxyméthylphosphonique $HOCH_2PO_3^{2-}$	174
---	-----

III.2.8.3 Enchaînement tridimensionnel	179
--	-----

III.3. <u>ETUDE STRUCTURALE DU COMPLEXE ACIDE DE L'ION URANYLE AVEC L'ACIDE METHYLENE DIPHOSPHONIQUE : $H_2O_3P-CH_2-PO_3H_2$</u>	193
--	-----

III.3.1. Préparation du complexe cristallisé	193
--	-----

III.3.2. Etude radiocristallographique	193
--	-----

III.3.3. Nombre de groupements formulaires par maille	194
---	-----

III.3.4. Enregistrement des intensités des réflexions	195
---	-----

III.3.5. Détermination de la position des atomes d'uranium et affinement des coordonnées	195
---	-----

III.3.6. Détermination et affinement de la position des autres atomes	196
---	-----

III.3.7. Description de la structure	198
--	-----

III.3.7.1 Environnement de l'atome d'uranium	198
--	-----

III.3.7.2 Enchaînement méthylène diphosphonique	198
---	-----

III.3.7.3 Enchaînement tridimensionnel .	205
--	-----

III.4. <u>DISCUSSION</u>	221
- Bibliographie	223
- Conclusion	225

INTRODUCTION

Les acides phosphoniques mono et difonctionnels, de formules générales $R-PO_3H_2$ et $H_2O_3P-R'-PO_3H_2$, où les fonctions phosphoniques sont directement liées à un atome de carbone, possèdent des propriétés acides et complexantes de grand intérêt, particulièrement dans le domaine de la biochimie et dans certaines applications industrielles.

En effet, les acides phosphoniques peuvent intervenir dans divers processus biochimiques en tant qu'analogues structuraux des acides aminocarboxyliques des phosphates naturels. Leur affinité pour certains cations, tel que Ca^{2+} est quelquefois déterminante: ainsi les acides diphosphoniques tels que l'éthane-1-hydroxy-1, 1diphosphonique (EHDF), le dichlorométhylène-diphosphonique (Cl_2MDP), et l'acide 3-amino-1-hydroxy-propane-1, 1diphosphonique (APD), proches des pyrophosphates, ont apporté un progrès majeur dans le traitement de certaines affections osseuses (1,2).

De nombreuses applications dans le domaine industriel mettent en oeuvre également leur pouvoir complexant. Un grand nombre d'acides polyphosphoniques, contenant souvent les motifs $N-C-PO_3H_2$ ou $C-PO_3H_2$, sont utilisés dans la fabrication des détergents et détartrants, ainsi que dans les traitements de surface. D'autres acides, surtout les difonctionnels, sont particulièrement intéressants pour leurs applications analytiques comme échangeurs d'ions (3) et extractants de métaux (4-6).

A ce titre, la récupération par extraction liquide-liquide, des actinides contenus dans des solutions d'acide phosphorique et plus particulièrement la récupération de l'uranium, sous forme de U^{4+} ou de UO_2^{2+} , sont des sujets à l'ordre du jour. Les acides diphosphoniques ($H_2O_3P-R'-PO_3H_2$) sont les plus utilisés dans ce but: leur chaîne hydrocarbonée R' comporte alors un grand nombre d'atomes de carbones de manière à rendre la molécule immiscible en phase aqueuse. A titre d'exemple, les acides hydroxyméthylène, aminométhylène et méthylène diphosphoniques substitués sont considérés comme les plus actifs. Ce dernier présente la meilleure stabilité chimique avec d'excellentes caractéristiques d'extraction (7).

Il faut signaler enfin, que la stabilité remarquable de la liaison C-P rend les acides phosphoniques particulièrement résistants à la dégradation par hydrolyse et en fait par conséquent des concurrents majeurs des phosphates et pyrophosphates dans les domaines évoqués précédemment.

L'étude des propriétés complexantes des acides phosphoniques en solution aqueuse a déjà permis la mise en évidence d'un certain nombre de facteurs favorisant le pouvoir complexant (pouvoir inducteur, acidité, chélation, empêchement stérique ...).

Les premières études systématiques et approfondies, effectuées dans ce sens, ont été entreprises par WOZNIAK et al(8-9) sur un large éventail d'acides alkylphosphoniques substitués RPO_3H_2 et aminoalkylphosphoniques.

A titre d'exemple, l'évolution des constantes de stabilité ($\log\beta_{101}$) des complexes cuivriques, contenant un seul motif phosphonique, en fonction de la constante d'acidité ($\log\beta_{011}$) de l'acide correspondant (free-energy plot (10)) est représentée sur la figure 1. La constante de stabilité $\log\beta_{101}$ est une fonction linéaire et croissante de la constante d'acidité $\log\beta_{011}$:

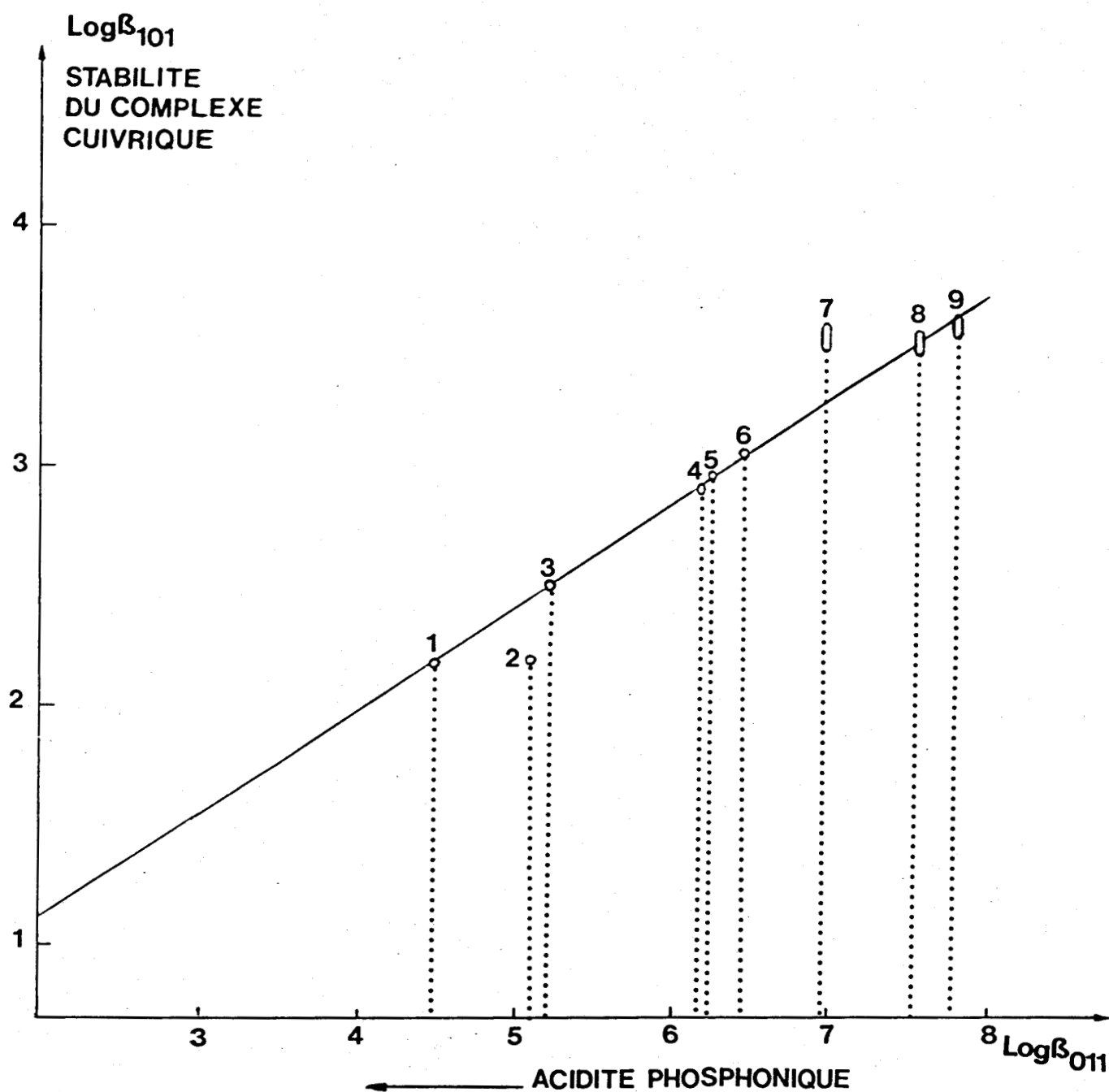
$\log\beta_{101} = 0,23 + 0,434 \log\beta_{011}$. La presque totalité des complexes sont alors situés sur la même droite. Ce phénomène peut être attribué aux effets induits par la chaîne carbonée.

Cependant, l'hydroxyméthylphosphonate échappe à la relation ci-dessus et manifeste une stabilité plus marquée que prévue. Il est en particulier plus stable que son homologue, le dérivé de l'acide méthylphosphonique, dont il ne diffère pourtant que par la présence d'une fonction hydroxyle à la place d'un hydrogène sur le groupement méthyle.

Pour tenter d'expliquer l'origine de ce phénomène, des études structurales ont été réalisées au laboratoire par HOUTTEMANE et al(11) sur les deux complexes. Les résultats (12,13) ont montré que, sous sa forme cristallisée, l'hydroxyméthylphosphonate de cuivre se présentait sous forme de chélate.

Bien que nous ne disposons pas d'informations expérimentales (qui pourraient nous être fournies par exemple par la RMN du phosphore 31), nous pouvons avancer raisonnablement l'hypothèse de la présence de ce chélate en solution, présence qui permet d'expliquer le comportement singulier de ce complexe.

Il faut cependant garder constamment à l'esprit que l'extrapolation des résultats est soumise à certaines réserves du fait notamment de l'intervention des produits de solubilité : l'espèce la plus stable en solution n'est pas obligatoirement celle qui cristallise la première. L'une des études structurales que nous décrivons en constitue une illustration.



- | | | |
|----------|--------------------------|----------|
| 1 Cl₃C— | 2 Me₃N ⁺ CH₂— | 3 Cl₂CH— |
| 4 ClCH₂— | 5 BrCH₂— | 6 ICH₂— |
| 7 HOCH₂— | 8 Me— | 9 Et— |

Figure 1. Stabilité des complexes cuivriques ($\log \beta_{101}$) en fonction de l'acidité du groupement phosphonique ($pK_A = \log \beta_{011}$).

NB : Les entités numérotées ci-dessus correspondent aux radicaux R des acides phosphoniques RPO_3H_2 .

Néanmoins la comparaison des résultats en solution et à l'état solide, au sein de familles homogènes, peut apporter des informations précieuses.

Elle permet de plus, par la rencontre de deux disciplines à priori très éloignées l'une de l'autre, de mieux cerner les corrélations que l'on peut raisonnablement admettre entre les comportements à l'état solide et en solution .

L'extension que nous avons donnée aux premiers travaux a pris deux aspects :

- d'une part l'étude de l'influence de la nature de l'acide phosphonique; c'est ainsi que nous nous sommes intéressés aux dérivés cuivriques de l'acide phosphono-3-propionique.

- d'autre part, l'influence de la nature du cation complexé. Notre choix s'est porté sur l'ion uranyle qui a l'avantage, outre les applications déjà évoquées au sujet de la récupération de l'uranium, d'avoir une géométrie très différente de l'ion cuivrique tout en portant la même charge.

Notre mémoire sera donc constitué de deux parties consacrées à chacun de ces cations. Dans chacune de ces parties nous présenterons les résultats de l'étude des complexes en solution puis ceux des études structurales que nous avons réalisées sur des échantillons monocristallins.

1. A. CHANTRAINE, A. JUNG, Ch. VAN OUWENALLER et A. DONATH, *La presse Médicale*, 1984, 13(8), 479.
2. M. TUBIANA-HULIN, M.C. DE VERNEJOUL, M. BRIERE, L. MIRAVET et B. CLAVEL, *La presse Médicale*, 1984, 13(8), 483.
3. C. HEITNER-WIRGUIN et J. KENDLER, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1971, 33, 3119.
4. V. JAGODIC et D. GRDENIC; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1964, 26, 1103.
5. V. JAGODIC et M.J. HERAK; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1970, 32, 1323.
6. V. JAGODIC et M.J. HERAK; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1971, 33, 2641.
7. P. BLANQUET et F. RICALENS (MINEMET Recherche; Société Nationale des Poudres et explosifs), *Eur. Pat. Appl. EP38*, 764 (cl.B01J39/12), 1981, 36pp.
8. M.WOZNIAK et G. NOWOGROCKI, *Talanta*, 1979, 26, 381.
9. M.WOZNIAK et G. NOWOGROCKI, *Talanta*, 1979, 26, 1135.
10. H. IRVING et H.S. ROSSOTTI, *J. Chem. Soc.*, 1954, 2904.
11. C. HOUTTEMANE, Thèse docteur ingénieur, Lille 1980.
12. C. HOUTTEMANE, J.C. BOIVIN, D.J. THOMAS, M. WOZNIAK et G. NOWOGROCKI, *Mat. Res. Bull.*, 1981, 16, 801.
13. C. HOUTTEMANE, J.C. BOIVIN, D.J. THOMAS, M. WOZNIAK et G. NOWOGROCKI, *Acta Cryst.*, 1979, B35, 2033.

CHAPITRE I

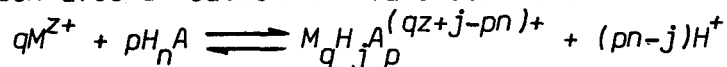
TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I.1. ETUDE DES COMPLEXES EN SOLUTION :

I.1.1. Généralités :

Les techniques pHmétriques sont les plus utilisées pour l'étude de la formation de complexes métalliques faisant intervenir des complexants qui sont les bases conjuguées d'acides faibles.

En effet, partant d'un acide dont la formule est H_nA , où A est la forme totalement ionisée du coordinat, la réaction générale de complexation avec un cation M^{Z+} va s'écrire :



La substitution de H par M entraîne une libération de protons qui va provoquer une diminution du pH de la solution. Cet abaissement sera d'autant plus important que le complexe formé est stable ou que, compte tenu de sa stoechiométrie, il conduit à la libération d'un grand nombre de protons.

La neutralisation par une base forte, de mélanges d'acide H_nA et de cation M^{Z+} , va consommer ces protons tout en déplaçant les équilibres correspondants. En suivant alors l'évolution du pH avec précision, il doit être possible, grâce à des calculs appropriés

- de détecter les espèces $M_qH_jA_p^{(qz+j-pn)+}$ formées.
- de calculer les constantes de stabilité correspondantes.

La mise en oeuvre des techniques expérimentales et des méthodes de calcul doit donc permettre d'atteindre ces objectifs.

I.1.2. Mise en oeuvre des neutralisations :

I.1.2.1. Solutions à neutraliser, réglages préliminaires.

Les solutions comportant l'acide et le cation à étudier sont préparées à partir des solutions concentrées correspondantes de manière à aboutir, après dilution, aux concentrations désirées.

Généralement, les différents rapports molaires utilisés sont $C_M/C_A = 0 ; 0,5 ; 1 ; 2 ; \infty$.

où C_M est la concentration totale de l'ion métallique et C_A la concentration totale du complexant, c'est-à-dire de l'acide.

En outre, pour maintenir constants les coefficients d'activités dont les variations pourraient altérer le pH, on ajoute du KNO_3 comme sel de fond de manière à fixer la concentration $[NO_3^-]$ à une valeur égale à 0,100.

La chaîne de mesure du pH, qui est une électrode combinée verre-calomel (SCHOTT), est standardisée avant chaque dosage par une solution 10^{-3} en H^+ ($-\log[H^+] = 3,000$) en milieu 0,100M en NO_3^- .

Dans tous les cas, les solutions sont thermostatées à $25^\circ C \pm 0,05^\circ C$ avec passage d'azote au-dessus de la solution. Le réactif titrant utilisé est ici de la potasse 0,001N.

I.1.2.2. Saisie des données expérimentales.

Le traitement des données expérimentales (volume de réactif, pH de la solution) par les techniques d'affinement requiert des mesures de grande précision et à l'équilibre pour ce qui concerne le pH.

Pour les obtenir, un ensemble automatisé, mis au point antérieurement (1), a été utilisé. Il est constitué (fig. I.1.1)

- d'un calculateur HP9825
- d'un voltmètre pHmètre muni d'une sortie BCD connectée au calculateur par une interface de lecture du pH.
- d'une burette électronique possédant une sortie BCD et une entrée de commande d'addition de réactif, reliée au calculateur par une interface entrée/sortie standard.

L'organigramme de la figure I.1.2. explicite le déroulement d'un dosage :

- . après introduction de trois variables (D, T, V_{max}),
- . le calculateur lit le pH qui est en fait une valeur intégrée sur cinq secondes,
- . puis calcule la dérive sur les trois dernières valeurs de ce pH,
- . cette dérive est comparée à la dérive maximale admise D (généralement 0,001 unité pH/mn).

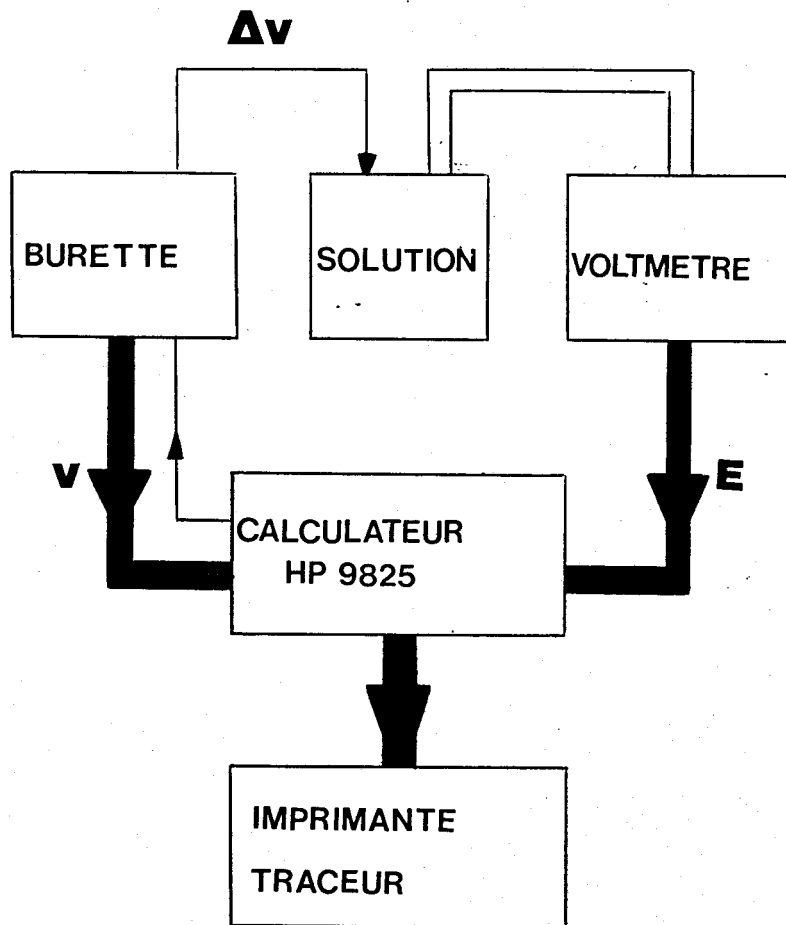


Figure I.1.1. Ensemble automatisé de mesure et de traitement des données expérimentales de neutralisation.

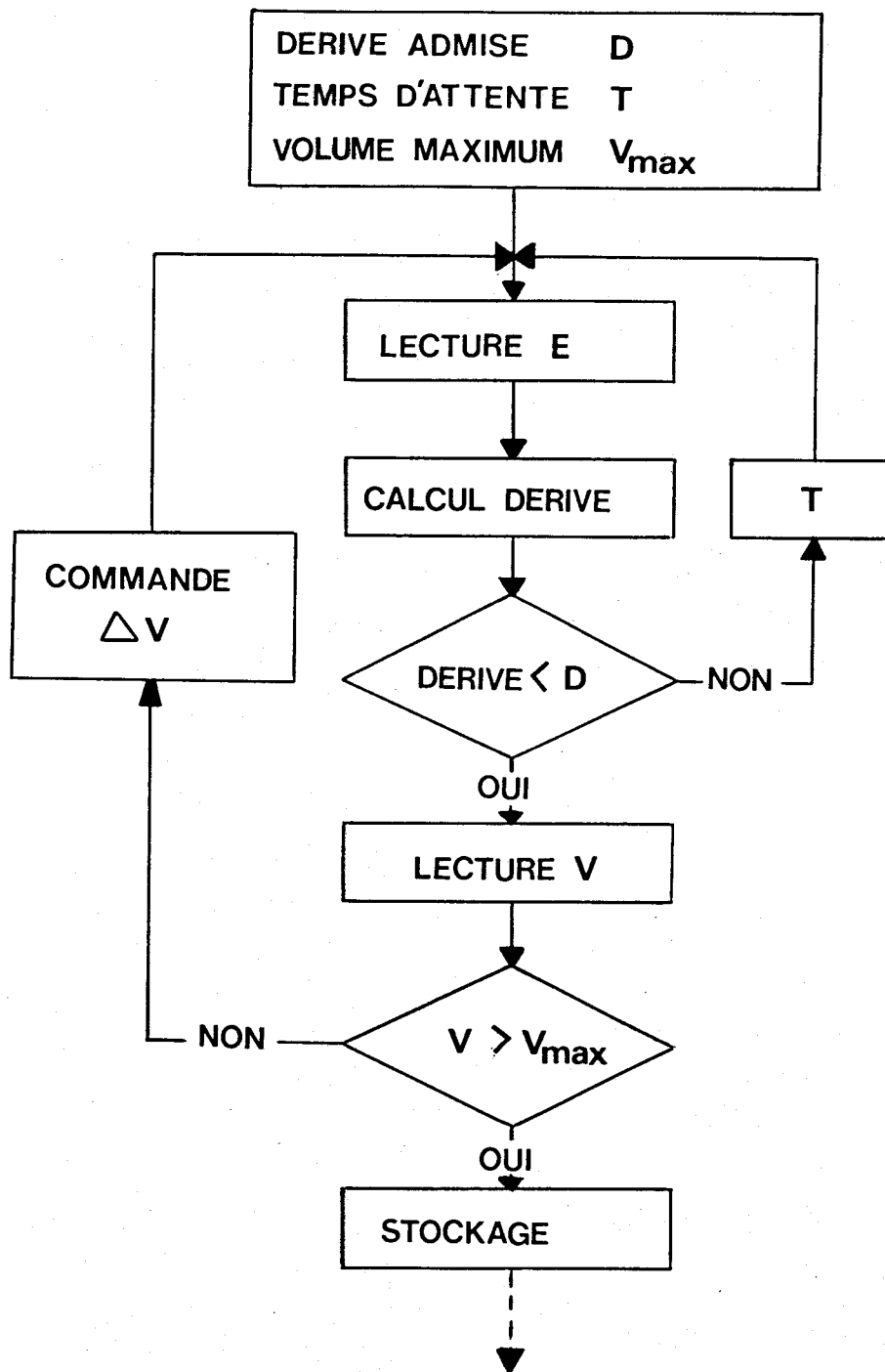


Figure I.1.2. Organigramme explicitant le déroulement d'un dosage pH métrique.

Si elle est supérieure à D, le cycle de lecture du pH est repris après un temps d'attente T (une dizaine de seconde).

. Sinon le volume de réactif est lu et comparé au volume maximum admis.

- s'il est inférieur, le calculateur commande l'addition d'un incrément Δv de réactif.

- dans le cas contraire, la manipulation est stoppée.

. Tous les points v , pH relevés sont stockés sur bande magnétique permettant leur traitement ultérieur.

Ce mode opératoire

- assure une grande liberté de manoeuvre

- garantit l'absence de valeurs aberrantes du potentiel grâce à l'attente d'une quasi-stabilité

- les données ainsi obtenues sont particulièrement adaptées aux traitements mathématiques qui vont être développés ci-après et qui concernent

1) l'obtention des constantes de dissociation de l'acide et de sa concentration à partir des données de neutralisation de l'acide seul.

2) la détection des complexes formés et la détermination de leurs constantes de stabilité à l'aide des données de neutralisation des mélanges.

I.1.3. Logiciels d'étude :

I.1.3.1. Détermination des constantes d'acidité.

Les constantes d'acidité, la concentration de l'acide et d'éventuelles impuretés, les caractéristiques du réactif titrant et celles de la chaîne de mesure doivent être connues en vue des déterminations relatives à la complexation.

Les relations nécessaires au calcul de ces paramètres inconnus sont les suivantes :

a- la concentration en H^+ est reliée au pH lu par l'expression

$$[1] \quad -\log[H^+] = \epsilon + \epsilon_{ja}[H^+] + \epsilon_{jb}K_w[H^+]^{-1} + S.pH$$

où ϵ est une constante assimilable à un décalage d'origine

K_w le produit ionique de l'eau

S la pente, ou sensibilité, de l'électrode de verre

ϵ_{ja} et ϵ_{jb} étant des constantes rattachées aux potentiels de jonction acide et basique.

b- le volume de réactif ajouté v_c se calcule par une expression générale (1-5) dans laquelle peuvent intervenir tous les composés acido-basiques susceptibles d'intervenir lors du dosage, qu'il s'agisse des espèces principales ou des impuretés.

Dans le cadre de notre étude où les composés à étudier doivent être évidemment purs, cette relation va se simplifier pour s'écrire:

$$[2] \quad v_c = v_0 \frac{H_i + C_A \left(N_A - \frac{\sum_{j=1}^{N_A} j \beta_j [H^+]^j}{1 + \sum_{j=1}^{N_A} \beta_j [H^+]^j} \right) - [H^+] + \frac{K_w}{[H^+]}}{-H_x - C_x \left(2 - \frac{\beta_{x1} [H^+] + 2 \beta_{x2} [H^+]^2}{1 + \beta_{x1} [H^+] + \beta_{x2} [H^+]^2} \right) + [H^+] - \frac{K_w}{[H^+]}}$$

dans laquelle on a:

v_0 : volume initial de la solution à neutraliser

H_i : concentration en acide fort dans la solution à neutraliser

C_A : concentration de l'acide à étudier

N_A : nombre d'acidités de l'acide à étudier

β_j : constante globale d'acidité : $\beta_j = [H_j A] / [H]^j [A]$
(charges omises pour simplifier)

H_x : concentration de la base forte titrante ($H_x < 0$)

C_x : concentration de l'impureté carbonate inévitablement présente dans la base forte

β_{x1}, β_{x2} : constantes globales d'acidité de H_2CO_3
($\log \beta_{x1} = 9,78$; $\log \beta_{x2} = 15,9$)

Pour obtenir les paramètres inconnus figurant dans les expressions [1] et [2], on utilise une technique d'affinement par la méthode des moindres carrés qui a été décrite en détails par ailleurs(1-5).

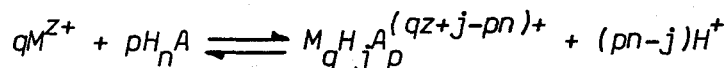
Elle consiste, en schématisant, à corriger progressivement les valeurs des paramètres inconnus ($\beta_j, C_A, C_x, \dots$) jusqu'à obtenir la meilleure coïncidence entre la courbe calculée ($pH = f(v_c)$) et les points expérimentaux (pH, v); cette coïncidence est jugée correcte lorsque la somme étendue à tous les points expérimentaux, $S = \sum W(v - v_c)^2$, est minimale.

Le terme de pondération W tient compte des incertitudes expérimentales sur le volume et sur le pH (1,4,5). On cherche ainsi à faire passer la courbe calculée dans des rectangles d'incertitude encadrant les points expérimentaux.

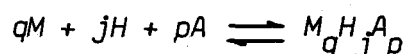
Il est évidemment avantageux de scinder les déterminations, donc les neutralisations, de manière à réduire le nombre des inconnues à déterminer. Ainsi, on procède toujours à un dosage préalable d'acide fort (on a alors $C_A = 0$) par la base forte titrante de façon à déterminer, par la même technique d'affinement, un certain nombre de paramètres. (H_x , C_x , K_w , ϵ , ϵ_{ja} , ϵ_{jb} , S). Ceux-ci pourront ensuite être éventuellement fixés dans les calculs ultérieurs concernant l'acide à étudier.

I.1.3.2. Détection des complexes formés et affinement des constantes de stabilité.

La réaction de complexation



introduite précédemment pour expliquer le principe de la technique pHmétrique peut s'écrire de manière plus générale :



en omettant les charges pour simplifier l'écriture. A cette réaction va correspondre une constante globale de stabilité :

$$\beta_{qjp} = \frac{[M_qH_jA_p]}{[M]^q[H]^j[A]^p}$$

Cette définition des constantes de stabilité permet d'inclure les constantes d'acidité ($q = 0$; $p = 1$), les formes hydroxylées du cation métallique ($p = 0$; $j < 0$) et même l'ion OH^- ($q=p=0$; $j=-1$)

Le système d'équations permettant de décrire la courbe de neutralisation d'un mélange de cation M en présence du complexant A comprend :

- l'expression de $\log[H^+]$ précédente [1].
- ainsi que les équations de bilan relatives aux divers constituants (M, A, H) dans lesquelles vont apparaître les constantes de stabilité, soit :

$$[3] \quad \frac{v_o}{(v_o + v_c)} C_M = [M] + \sum q [M_q H_j A_p] \\ = [M] + \sum q \beta_{qjp} [M]^q [H]^j [A]^p$$

$$[4] \quad \frac{v_o}{(v_o + v_c)} C_A = [A] + \sum p [M_q H_j A_p] = [A] + \sum p \beta_{qjp} [M]^q [H]^j [A]^p$$

$$[5] \quad \frac{v_o}{(v_o + v_c)} (H_i + N_A C_A) + \frac{v_c}{(v_o + v_c)} (H_x + 2C_x) \\ = [H] + \sum j [M_q H_j A_p] + 2[H_2CO_3] + [HCO_3^-] \\ = [H] + \sum j \beta_{qjp} [M]^q [H]^j [A]^p + \frac{2\beta_{x2}[H]^2 + \beta_{x1}[H]}{\beta_{x2}[H]^2 + \beta_{x1}[H] + 1} C_x$$

L'obtention des inconnues, qui maintenant sont essentiellement les coefficients stoechiométriques q, j, p et les constantes de stabilité correspondantes β_{qjp} , est effectuée à l'aide du programme d'affinement MUCOMP (6-7). Son principal avantage est de permettre la compensation des erreurs systematiques provenant, par exemple, des concentrations des réactants ou des caractéristiques de la chaîne de mesure rendant ainsi beaucoup plus sûre la détection des espèces formées.

Le modèle (formule des espèces et β_{qjp}) retenu à la fin des calculs est celui pour lequel l'écart type calculé à partir de $S = \sum w(v - v_c)^2$ est du même ordre de grandeur que la précision expérimentale sur v (compte tenu évidemment de W qui prend en compte l'erreur sur le pH).

I.2. ETUDE STRUCTURALE PAR DIFFRACTION X :

I.2.1. Préparation d'échantillons monocristallins :

La détermination des structures implique presque toujours de disposer d'échantillons monocristallins. Ceux-ci doivent en outre être de qualité et de dimensions suffisantes (quelques centaines de microns pour des matériaux de la nature de ceux étudiés dans notre mémoire). Pour obtenir ces monocristaux nous avons mis en oeuvre différentes techniques rappelées brièvement ci-dessous.

- Méthode par évaporation.

Les solutions du complexe à cristalliser sont concentrées lentement par maintien en enceinte thermostatée à 40°C. Cette méthode donne de bons résultats lorsque le produit de solubilité du complexe ne possède pas une valeur trop faible.

- Méthode par diffusion

Dans cette technique deux solutions, l'une contenant l'ion à complexer, l'autre le complexant, sont placées dans deux enceintes communicantes.

La diffusion lente entraîne une cristallisation progressive dans la zone de mélange des deux solutions où se manifeste un gradient de concentration (8).

I.2.2. Détermination des caractéristiques géométriques de la maille et du groupe spatial :

Elle est réalisée par les méthodes classiques de cristal tournant et de Weissenberg. Dans les deux cas, la radiation utilisée est issue d'une anticathode de cuivre, la raie K_{α} est isolée grâce à un filtre de nickel ($\lambda_{CuK_{\alpha}} = 1,54178 \text{ \AA}$). Elles sont mises en oeuvre sur une chambre de type STOE.

I.2.2.1. La méthode du cristal tournant.

Le monocristal est collé à l'extrémité d'une tige de silice placée sur une tête goniométrique. De faibles oscillations

permettent d'"orienter le monocristal", c'est à dire de faire coïncider un axe cristallographique avec l'axe de rotation. Une oscillation plus importante ($\pm 100^\circ$) peut alors être appliquée, elle conduit à la détermination du paramètre de maille selon la direction de rotation.

$$\frac{n \lambda (R^2 + y_n^2)^{1/2}}{y_n}$$

R : rayon de la chambre
 λ : longueur d'onde du rayonnement
 y_n : distance entre la strate équatoriale et la strate n sur le film

I.2.2.2. La méthode de Weissenberg.

Nous avons retenu la méthode d'équinclinaison. Elle permet la reconstruction du réseau réciproque et la détermination des paramètres réciproques autres que la période de répétition suivant l'axe de rotation. Il est alors possible d'accéder à l'ensemble des six paramètres de maille qui seront affinés par la suite.

L'examen de l'égalité des intensités des réflexions conduit à la connaissance des symétries et donc du groupe de Laue. L'indexation des réflexions révèle les extinctions qui correspondent au réseau de Bravais et/ou aux éléments de symétrie avec glissement. Ces extinctions déterminent les groupes spatiaux possibles. Dans les cas où subsiste une ambiguïté, le choix entre ces groupes est effectué lors de la détermination structurale.

I.2.2.3. Détermination du nombre de motifs par maille.

Le nombre d'unités formulaires par maille Z est déduit de la mesure de la masse volumique :

$$Z = \frac{N \cdot \rho \cdot V}{M}$$

M: masse molaire

N: nombre d'Avogadro

V: volume de la maille

ρ : masse volumique du produit

Lorsque la densité est inférieure à 3, ce qui est toujours le cas dans les complexes que nous avons étudiés, la masse volumique est déterminée par la méthode de flottation qui a l'avantage de pouvoir se réaliser à l'aide d'un seul monocristal. Elle consiste à obte-

nir l'équilibre hydrostatique en immergeant le monocristal dans un mélange de deux liquides de masse volumique encadrant celle du composé étudié; l'addition de l'un ou l'autre des liquides permet d'obtenir l'équilibre. La masse volumique du mélange liquide est mesurée à l'aide d'un microdensimètre JOUAN DMA 02 C.

I.2.3. Mesures des intensités sur diffractomètre automatique :

Elles ont été réalisées sur le diffractomètre quatre cercles Philips PW1100 du Centre Commun de Mesures de l'Université de Lille I. Dans tous les cas la radiation utilisée est issue d'une anticathode de molybdène, la longueur d'onde K_{α} est isolée par un monochromateur en graphite. $\lambda_{MoK_{\alpha}} = 0,7107 \text{ \AA}$.

Le monocristal est animé de rotations autour de trois axes (Fig I.2.1) notés χ , ω , φ de façon à amener successivement chaque plan réticulaire en position de réflexion. Le détecteur est animé d'un mouvement de rotation autour de l'axe vertical (commun avec ω) d'amplitude 2θ . La géométrie utilisée est telle que $\theta = \omega$.

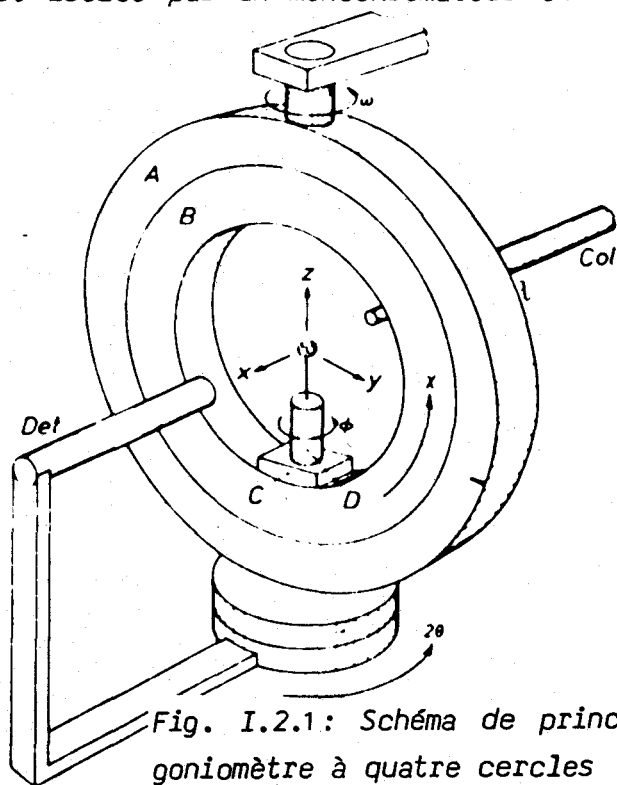


Fig. I.2.1: Schéma de principe du goniomètre à quatre cercles

I.2.3.1. Détermination de la maille.

Le centrage du monocristal à l'intersection des trois axes de rotation étant réalisé, la recherche de la maille et de la matrice d'orientation s'effectue à l'aide du programme "PEAK HUNTING". Pour cela le diffractomètre explore l'espace réciproque de manière systématique et repère les angles de positionnement χ , θ et φ de 25 réflexions. A la fin de cette procédure, le calculateur détermine les trois vecteurs réciproques non coplanaires les plus courts et explicite la matrice d'orientation définissant les coordonnées de ces trois vecteurs suivant un trièdre de référence xyz:

$$UB = \begin{vmatrix} a_x^* & b_x^* & c_x^* \\ a_y^* & b_y^* & c_y^* \\ a_z^* & b_z^* & c_z^* \end{vmatrix}$$

Le calculateur détermine également les caractéristiques de la maille réciproque contenues dans la matrice M:

$$M = UB^T \cdot UB = \begin{vmatrix} a^{*2} & a^* b^* \cos \gamma^* & a^* c^* \cos \beta^* \\ b^* a^* \cos \gamma^* & b^{*2} & b^* c^* \cos \alpha^* \\ c^* a^* \cos \beta^* & c^* b^* \cos \alpha^* & c^{*2} \end{vmatrix}$$

Dans le cas d'un réseau de Bravais non primitif, la procédure précédente conduit à l'obtention de la maille primitive de symétrie moins élevée correspondante. L'examen des particularités de la matrice M fournit alors la transformation nécessaire à l'obtention de la maille convenable (réduction de Dirichlet). Les paramètres de la maille directe sont alors calculés. Ils doivent évidemment coïncider avec ceux déduits de l'étude photographique. Les 25 réflexions sont indexées.

L'opérateur optimise alors les données initiales en supprimant les réflexions de faibles intensités et en les remplaçant par les équivalentes, notamment par les réflexions de Friedel, des réflexions plus fortes. Les angles X , θ , φ des 25 réflexions sont alors remesurés avec des fentes compteur fines et les paramètres de mailles sont affinés à partir de ces angles par une procédure de moindres carrés.

La maille et la matrice d'orientation étant déterminées, le calculateur est maintenant capable de calculer les angles X , θ , φ correspondant aux conditions de réflexion de chaque famille de plan réticulaire, la collecte des intensités peut donc être entreprise.

I.2.3.2. Paramètres de la collecte des intensités.

Il faut maintenant définir la procédure de mesure des intensités et le domaine du réseau réciproque exploré.

Les angles X et φ étant fixes, l'intensité est intégrée par balayage en $\theta/2\theta$, les paramètres définis par l'opérateur sont:

-la largeur de balayage en ω (SWD); elle est déterminée de façon à atteindre le fond continu de part et d'autre de la réflexion.

-la vitesse de balayage en ω (SPE) (de l'ordre de 0,03 degré par seconde); dans le mode de mesure retenu, le fond continu est mesuré "à droite et à gauche" de la réflexion pendant une durée moitié du temps d'intégration.

Le domaine du réseau réciproque exploré est défini par:

-la valeur minimale de θ définie par l'angle mort de l'appareil (2°): $\theta_{\min}$.

-la valeur maximale de θ : $\theta_{\max}$.

-les valeurs maximales des indices de Miller h , k et l correspondant à $\theta_{\max}$.

-l'unité asymétrique permettant la mesure des intensités des réflexions indépendantes; elle dépend du système cristallin:

.triclinique: max une demi-sphère

.monoclinique: un quart de sphère

.orthorhombique: un huitième de sphère, ...

Dans le cas des réseaux de Bravais non primitifs, la mesure des intensités des réflexions systématiquement absentes est évitée en incrémentant, de ± 1 , des indices H, K, L définis par

$$\begin{vmatrix} h \\ k \\ l \end{vmatrix} = SEQ \begin{vmatrix} H \\ K \\ L \end{vmatrix}$$

SEQ vaut, par exemple, dans le cas d'un réseau I:

$$SEQ = \begin{vmatrix} 2 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

Durant l'enregistrement, 3 réflexions de références sont mesurées à intervalle de temps régulier (en général 2 heures), afin de tester la stabilité du cristal et de l'électronique de l'appareil et de s'affranchir de tout léger mouvement du cristal. Soient ω_0 l'angle au maximum d'intensité d'une réflexion de référence et I_0 l'intensité intégrée au début de l'intervalle et soient ω_1 et I_1 les valeurs correspondantes à la fin de l'intervalle; si

$$|\omega_1 - \omega_0| > \Delta\omega \quad \text{ou} \quad |I_1 - I_0| > f\sqrt{I_0}$$

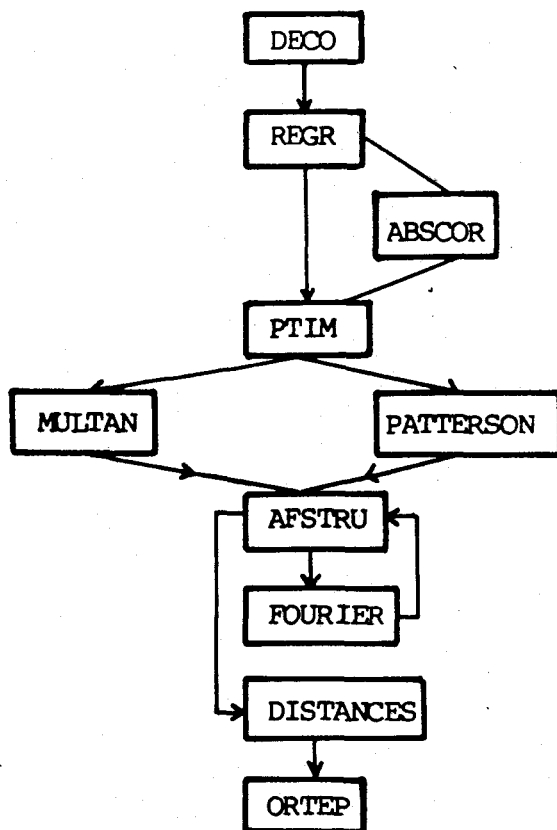
l'ordinateur commande automatiquement la procédure de "recentrage" du monocristal: les 25 réflexions sont explorées, et les matrices UB et M recalculées. Dans tous les cas, nous avons choisi

$$\Delta\omega = 0,05^\circ \text{ et } f=8.$$

Pour chaque réflexion, les indices de Miller h, k, l , le nombre de coups recueillis durant le balayage de la raie P, le nombre de coups recueillis durant le comptage du bruit de fond de part et d'autre de la raie B_1 et B_2 sont enregistrés sur une bande magnétique.

I.2.4. Traitement des intensités et détermination des structures :

Le traitement des intensités et la détermination des structures sont réalisés à l'aide de la chaîne de programmes suivants:



Hormis les deux derniers, l'ensemble de ces programmes est écrit en langage FORTRAN et a été utilisé sur ordinateur CII H-B. IRIS 80 du Centre Interrégional du Traitement de l'Information de l'Université de Lille I. Depuis le début de 1983, les programmes ont été retranscrits pour utilisation sur le MINI 6 commun de la chimie ce qui apporte un confort d'utilisation appréciable même si les calculs sont un peu plus lents. Seuls DECO (qui nécessite une lecture de bande) et MULTAN (qui exige une grande place en mémoire centrale) restent pour l'instant au CITI. Les deux derniers programmes sont écrits en langage HPL(proche du BASIC) et utilisés sur calculateur Hewlett Packard 9825.

Nous décrivons brièvement le rôle de chacun de ces programmes:

-DECO:

.réalise le décodage de la bande magnétique
(code ISO—>code DCB)

.effectue les déductions de fond continu:

$$I_{F.C} = P - (B_1 + B_2)$$

.applique les corrections de Lorentz et de polarisation

$$I_{obs} = I_{F.C} \times L^{-1} P^{-1}$$

avec $L^{-1} P^{-1} = \sin 2\theta (1+Q)/(Q+\cos^2 2\theta)$

$$Q = \cos^2 2\theta_{mon}$$

θ_{mon} est l'angle de réflexion du monochromateur (graphite) pour la radiation MoK_{α} ($\theta_{mon} = 6,05^\circ$)

.calcule l'écart-type sur chaque intensité:

Pour le mode d'enregistrement choisi:

$$\sigma(I) = [P + (B_1 + B_2) + (p \cdot I_{F.C})^2]^{1/2}$$

p représente les erreurs statistiques sur le comptage et vaut, dans le cas de l'électronique utilisée, 0,04.

-REGR

.rejette les réflexions dont l'intensité I_{obs} est inférieure à N fois l'écart type $\sigma(I)$ et qui sont considérées comme non significatives (dans toutes les structures étudiées $N = 3$).

.regroupe les réflexions équivalentes compte tenu du groupe de Laüe.

-ABSCOR: programme optionnel.

.Effectue, lorsque cela est nécessaire, les corrections d'absorption. Il utilise la méthode analytique de J. DE MEULENAER et H. TOMPA (9) qui permet de calculer le facteur de transmission T de chaque réflexion avec une très bonne précision.

$$T = \int_0^V \frac{1}{V} e^{-\mu e} dV$$

e : épaisseur traversée par le faisceau dans un cristal de volume V

μ : coefficient d'absorption linéaire.

A partir des données définissant le cristal (équations des faces), le programme applique aux intensités observées la correction :

$$I_{CORR} = \frac{I_{OBS}}{T}$$

-PTIM

Il constitue la dernière étape préparant toutes les données nécessaires à l'affinement. Après avoir effectué la moyenne des intensités équivalentes, ce programme crée un nouveau fichier, où se trouvent en regard de chaque triplet (h,k,l), l'intensité I, $\sigma(I)$ et les facteurs de diffusion de chaque atome pour la réflexion considérée qui sont déterminés par interpolation de Lagrange à partir des valeurs tabulées de CROMER et WABER (10).

-MULTAN et PATTERSON

La valeur accessible expérimentalement est l'intensité des réflexions, c'est à dire le carré du module du facteur de structure, la phase du facteur de structure est inconnue. Or, la détermination directe de la répartition de la densité électronique dans la maille (xyz) nécessite la connaissance de la valeur de la phase, qui intervient dans l'expression de la transformée de Fourier:

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)}$$

Dans la pratique il existe, deux méthodes pour lever cette indétermination: les méthodes directes et la méthode de l'atome lourd.

.Les méthodes directes: elles sont mises en oeuvre dans le programme MULTAN et sont utilisées lorsque tous les atomes ont une contribution voisine aux facteurs de structure donc lorsqu'ils ont des facteurs de diffusion voisins: c'est le cas essentiellement des composés organiques. La présence dans les composés étudiés d'un atome de numéro atomique suffisant (Cu ou U) nous a incité à employer plutôt la méthode de l'atome lourd.

.Celle-ci consiste dans un premier temps à calculer la fonction de PATTERSON; obtenue par produit de convolution des fonctions densité électronique, elle est accessible à partir des intensités expérimentales. Son expression peut être mise sous la forme suivante:

$$P(XYZ) = \frac{1}{V^2} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl}^2 \cos[2\pi(hX+kY+lZ)].$$

Cette fonction tridimensionnelle possède des maxima. Le vecteur joignant l'origine à un maximum est équipollent à un vecteur interatomique entre deux atomes A et B du cristal; l'intensité du maximum est égale, en première approximation, au produit des numéros atomiques des atomes A et B. Dans le cas des complexes étudiés, les maxima les plus intenses représenteront donc les vecteurs interatomiques Métal - Métal; il sera alors possible d'en déduire les coordonnées des atomes métalliques (Cu ou U).

-AFSTRU

C'est le programme d'affinement des paramètres structuraux (coordonnées réduites x, y, z et coefficients d'agitation thermique). L'affinement est réalisé à l'aide d'une modification mise au point au laboratoire (11), du programme d'affinement par moindres carrés SFLS-5 de PREWITT (12). La fonction minimisée est $\sum \omega (|F_o| - |F_c|)^2$ où ω représente le terme de pondération, $|F_o|$ la racine carrée de l'intensité observée et $|F_c|$ le module du facteur de structure calculé à partir de l'expression générale:

$$F_c = K \sum f_j e^{2i(hx_j + ky_j + lz_j)} e^{-B_j}$$

dans laquelle K est le facteur d'échelle, f_j le facteur de diffusion atomique et e^{-B_j} le facteur de température de l'atome j .

Remarques:

α . Le facteur de mise à l'échelle K est affiné par moindres carrés à chaque cycle. Lors d'un premier calcul sans affinement, il est estimé par remise à l'échelle simple:

$$K = \frac{\sum F_o}{\sum F_c}$$

β . Le facteur f_j est formé de plusieurs termes:

- Le facteur de diffusion proprement dit qui varie en fonction de $\sin \theta / \lambda$.

- Les termes de correction de la dispersion anormale. Celle-ci intervient lorsque la longueur d'onde du rayonnement incident est proche d'une discontinuité d'absorption de l'élément diffractant; elle est corrigée par l'introduction d'un facteur qui comprend une partie réelle f' , généralement négative, et une composante imaginaire f'' . Le facteur de diffusion de l'atome j s'écrit alors:

$$f_j = f_{0j} + \Delta f'_j + i \Delta f''_j$$

Les valeurs utilisées sont celles répertoriées par CROMER et LIBERMAN (13).

v. Dans les premières étapes de l'affinement, la vibration thermique des atomes est supposée isotrope; le facteur de température intervient donc par l'expression:

$$\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} e^{-\beta_j}$$

Le coefficient d'agitation thermique isotrope β_j exprimé en $\text{\AA}^2$ sera affiné.

Par la suite, l'agitation thermique est considérée comme anisotrope et est représentée par un ellipsoïde dont la connaissance nécessite l'affinement de six coefficients β_{ij} qui interviennent dans l'expression:

$$\exp(-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl))$$

Les positions équivalentes du groupe d'espace sont générées à partir de cartes décrivant les opérations de symétrie, abstraction faite de celles dues au réseau de BRAVAIS. Le programme tient compte des contraintes imposées par les éléments de symétrie à certaines positions (exemple: position x, x, x , un seul paramètre doit être affiné et la correction appliquée aux trois coordonnées).

Les facteurs de reliabilité R_1 et R_2 permettent de contrôler la convergence de l'affinement et donnent une indication de la vraisemblance des résultats: plus ces facteurs sont faibles, plus la confiance accordée aux résultats doit être importante. Les expressions de R_1 et R_2 sont:

$$R_1 = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$$

$$R_2 = \left\{ \frac{\sum \omega (|F_o| - |F_c|)^2}{\sum \omega F_o^2} \right\}^{1/2}$$

ω est un coefficient de pondération tenant compte des erreurs expérimentales.

-FOURIER.

La synthèse de Fourier différence ou "série différence" permet de déterminer les positions des atomes légers, celles des atomes lourds étant connues.

La densité électronique à l'intérieur d'un cristal est:

$$\rho(x,y,z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_K \sum_l F_{hkl} e^{-2i\pi(hx+ky+lz)}$$

Si la densité électronique ρ_c due aux atomes lourds est retranchée de cette fonction, l'expression obtenue représentera la contribution à la densité électronique des atomes légers:

$$\Delta\rho = \rho - \rho_c = \frac{1}{V} \sum_h \sum_K \sum_l (|F_o| - |F_c|) e^{i\alpha_c} e^{-2i\pi(hx+ky+lz)}$$

où F_o est le facteur de structure observé et F_c le facteur de structure calculé pour les atomes lourds; cette fonction appelée "série différence" peut être calculée en attribuant à $|F_o| - |F_c|$ la phase α_c calculée pour F_c .

Il est donc possible en alternant les cycles d'affinement et les synthèses de Fourier différences de trouver de proche en proche la position de l'ensemble des atomes constituant le motif moléculaire.

-DISTANCES

Ce programme calcule les distances interatomiques et les angles de liaison, il permet aussi d'accéder à l'équation de plans moyens et de la distance des atomes à ces plans lorsque la molécule comporte des parties proches de la planéité. L'expression du plan moyen est sous la forme:

$PX+QY+RZ+S=0$, où X, Y, Z sont en Å et P, Q, R sont les cosinus directeurs par rapport à un système d'axes orthonormés (x le long de a , y dans le plan ab , z le long de c^*).

-ORTEP

La représentation de la structure est réalisée sur la table traçante d'un ordinateur HEWLETT-PACKARD 9825. Le programme mis en oeuvre est une version locale de NOWOGROCKI du programme ORTEP de JOHNSON (14)

Bibliographie

1. G. NOWOGROCKI, J. CANONNE et M. WOZNIAK, *Anal. Chem. Acta, Computer Techn. and optimiz.*, 1979, 112, 185.
2. G. NOWOGROCKI, J. CANONNE et M. WOZNIAK, *Bull. Soc. Chim.*, 1976, 1-2, 5.
3. G. NOWOGROCKI, J. CANONNE et M. WOZNIAK, *Bull. Soc. Chim.*, 1976, 9-10, 1369.
4. M. WOZNIAK et G. NOWOGROCKI, *Talanta*, 1978, 25, 633.
5. M. WOZNIAK et G. NOWOGROCKI, *Talanta*, 1979, 28, 575.
6. M. WOZNIAK et G. NOWOGROCKI, *Talanta*, 1978, 25, 643.
7. M. WOZNIAK, J. CANONNE et G. NOWOGROCKI, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1981, 2419.
8. F. WEIGEL et G. HOFFMANN, *Journal of the Less-Common Metals*, 1976, 44, 99.
9. J. DE MEULENAER et H. TOMPA, *Acta Cryst.*, 1965, 19, 1014.
10. D.T. CROMER et J.T. WABER, *Acta Cryst.*, 1965, 18, 104.
11. J. TREHOUX et G. NOWOGROCKI, Programme d'affinement des paramètres Structuraux (non publié).
12. C.T. PREWITT, Fortran IV Full Matrix Crystallographica Least Squares Program, SFLS-5, 1966.
13. D.T. CROMER et P. LIBERMAN, *J. Chem. Phys.*, 1970, 53, 1898.
14. C.K. JOHNSON, ORTEP, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, 1965.

ETUDE EN SOLUTION ET DETERMINATION STRUCTURALE DE COMPLEXES CUIVRIQUES
DE L'ACIDE-3-PHOSPHONOPROPIONIQUE

II.1. ETUDE DES COMPLEXES CUIVRIQUES EN SOLUTION :

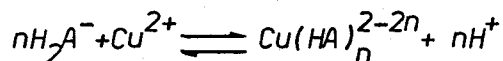
II.1.1. Courbes de neutralisation :

Les courbes de neutralisation de l'acide phosphono-3 propionique seul et en présence de Cu^{2+} sont représentées sur la figure II.1.1.

On constate que la dissociation des protons de $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$ (symbole H_3A) a lieu dans trois zones de pH différentes, la première zone de pH (taux de neutralisation $x < 1$) ne présentant pas de point d'inflexion ce qui est caractéristique d'un acide fortement dissocié ($\text{H}_3\text{A} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{A}^- + \text{H}^+$) à la concentration de l'étude.

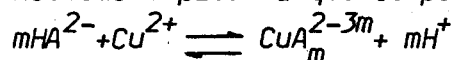
La formation des complexes se traduit par un abaissement de pH par rapport à la courbe de neutralisation de l'acide seul.

La complexation est déjà perceptible pour $1 < x < 2$; les formes prédominantes de l'acide sont alors H_2A^- et HA^{2-} et la réaction de déplacement des protons peut s'écrire :



L'abaissement de pH, très faible, indiquant une stabilité peu importante du ou des complexes formés.

Dès que $x \geq 2$, où HA^{2-} et A^{3-} prédominent, l'abaissement de pH est nettement plus marqué et peut s'expliquer par :



Cependant, le domaine dans lequel cette réaction est observable est limité car une précipitation intervient à partir de $x \geq 2,2$.

II.1.2. Résultats des traitements des données expérimentales :

Les programmes d'affinement, décrits dans le chapitre I, appliqués aux données expérimentales (v,pH) relatives aux neutralisa-

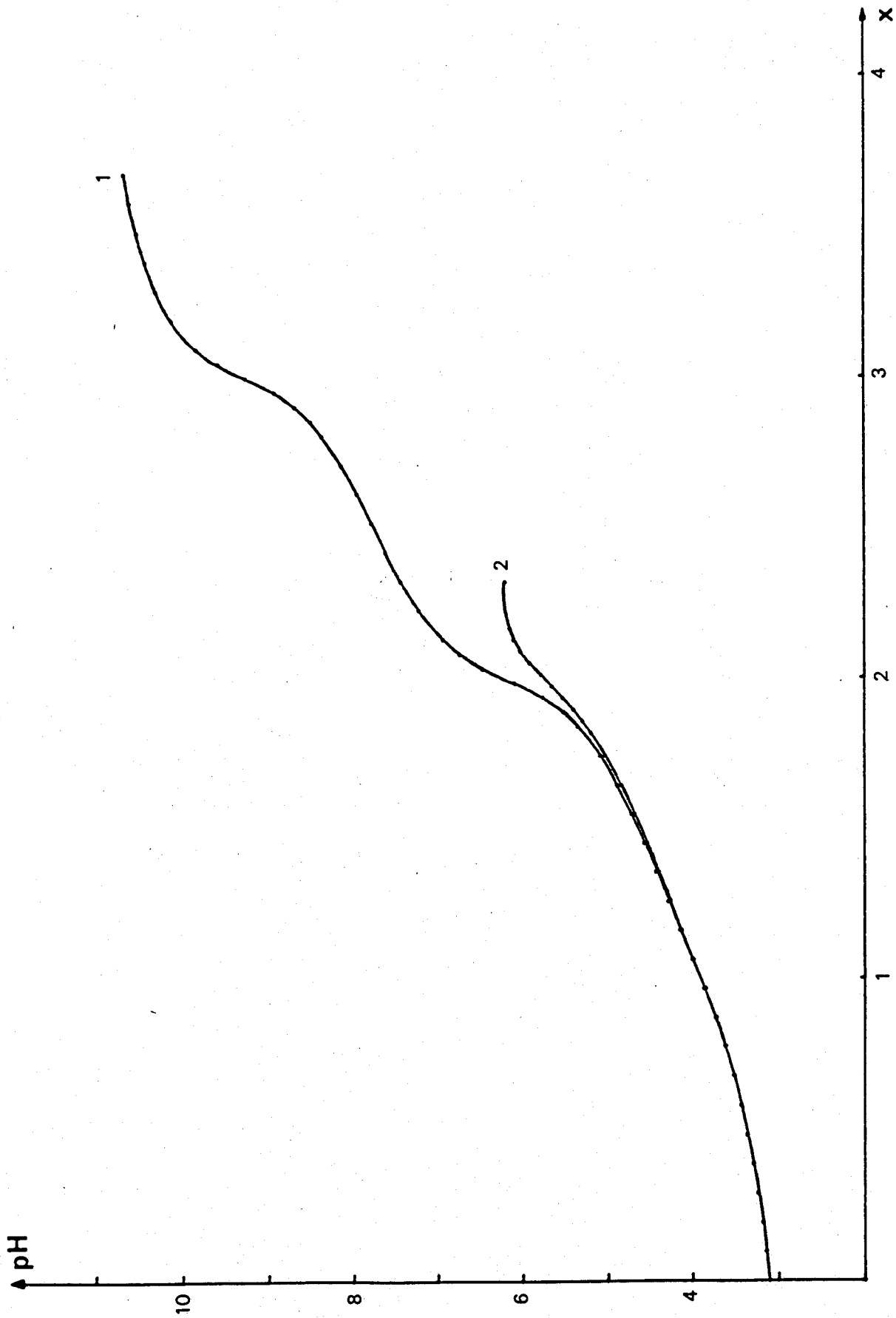


Figure II.1.1.1. Courbes de neutralisations $pH = f(x)$:

1 - acide seul ($C_A = 2 \cdot 10^{-3}$).

2 - acide ($C_A = 2 \cdot 10^{-3}$) en présence de Cu^{2+} ($C_M = 10^{-3}$).

x - taux de neutralisation.

tions précédentes, conduisent aux résultats du tableau II.1.1. Les constantes globales de formation (β_{qjp}) qui y figurent correspondent à la réaction :

$$q\text{Cu}^{2+} + j\text{H}^+ + p\text{A}^{3-} \rightleftharpoons \text{Cu}_q\text{H}_j\text{A}_p^{(2q+j-3p)}$$

Soit $\beta_{qjp} = \frac{[\text{Cu}_q\text{H}_j\text{A}_p]}{[\text{Cu}]^q[\text{H}]^j[\text{A}]^p}$ en omettant les charges pour simplifier l'écriture

q j p	Espèce formée	$\log \beta_{qjp} (3\sigma)$	Constantes dérivées
0 1 1	HA^{2-}	7,708(0,005)	$\text{pK}_3^{\text{H}} = 7,708$
0 2 1	H_2A^-	12,231(0,01)	$\text{pK}_2^{\text{H}} = 4,523$
0 3 1	H_3A	14,24(0,03)	$\text{pK}_1^{\text{H}} = 2,01$
1 1 1	CuHA	9,93(0,1)	$\log K_{\text{Cu}(\text{HA})}^{\text{Cu}} = 2,22$
1 0 1	CuA^-	4,28(0,07)	$\log K_{\text{CuA}^-}^{\text{Cu}} = 4,28$

Tableau II.1.1.

Constantes globales de formation des espèces $\text{Cu}_q\text{H}_j\text{A}_p$ ($\text{A}^{3-} = ^-\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{PO}_3^{2-}$), à 25°C et à une force ionique de 0,1 (KNO_3) ; σ = déviation standard.

Dans le tableau II.1.1. apparaissent également un certain nombre de constantes partielles de formation qui sont plus significatives que les constantes globales. En effet, ces dernières sont toutes exprimées en fonction du coordinat totalement ionisé A^{3-} et non en fonction des entités réellement complexantes (ici A^{3-} et HA^{2-}).

Ont aussi été introduits :

$$\text{pK}_3^{\text{H}} = \log ([\text{HA}^{2-}]/[\text{H}^+][\text{A}^{3-}]) = \log \beta_{011}$$

$$\text{pK}_2^{\text{H}} = \log ([\text{H}_2\text{A}^-]/[\text{H}^+][\text{HA}^{2-}]) = \log \beta_{021} - \log \beta_{011}$$

$$\text{pK}_1^{\text{H}} = \log ([\text{H}_3\text{A}]/[\text{H}^+][\text{H}_2\text{A}^-]) = \log \beta_{031} - \log \beta_{021}$$

dont les valeurs correspondent à des points caractéristiques sur la courbe de neutralisation de H_3A seul, ainsi que

$$\log K_{Cu(HA)}^{Cu} = \log([CuHA]/[Cu^{2+}][HA^{2-}]) = \log \beta_{111} - \log \beta_{011}$$

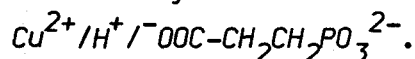
qui exprime que la formation de $CuHA$ s'effectue directement à partir de l'entité HA^{2-} , ce qui est logique puisque dans le domaine de formation de $Cu(HA)$ ($1 < x < 2$ sur la figure II.1.1.) les espèces prédominantes de l'acide sont H_2A^- et HA^{2-} .

A partir des constantes de stabilité, on peut tracer les courbes de répartition des espèces en solution, en fonction du pH

- pour l'acide H_3A seul ($C_A = 2 \cdot 10^{-3}$) (fig. II.1.2.)
- pour l'acide H_3A en présence de Cu^{2+} à la même concentration ($C_A = C_M = 2 \cdot 10^{-3}$) (fig. II.1.3.). Ce tracé, vers les pH supérieurs, doit être limité à $pH \approx 6,1$, qui est le pH de précipitation d'un phosphonate de cuivre.

II.1.3. Essai de mise en évidence des espèces formées :

Toutes les valeurs précédentes ne renseignent que sur le comportement d'ensemble du système :



Cependant, une question fondamentale subsiste : quelles sont les liaisons réellement échangées entre Cu^{2+}/H^+ et les différents atomes donneurs du coordinat, à savoir les oxygènes ionisés des groupements carboxylate et phosphonate.

Malheureusement, sur la base des seules constantes d'équilibre, on ne peut avancer qu'un certain nombre d'hypothèses, en utilisant les schémas microscopiques de dissociation.

Pour l'acide H_3A qui comporte 3 sites protonés, on peut écrire le schéma de la figure II.1.4. qui tient compte de toutes les possibilités de dissociation auxquelles correspondent des constantes "microscopiques" $K_1, K_2, K_{12}, K_{21}, K_{23}, K_{123}$ et K_{231} .

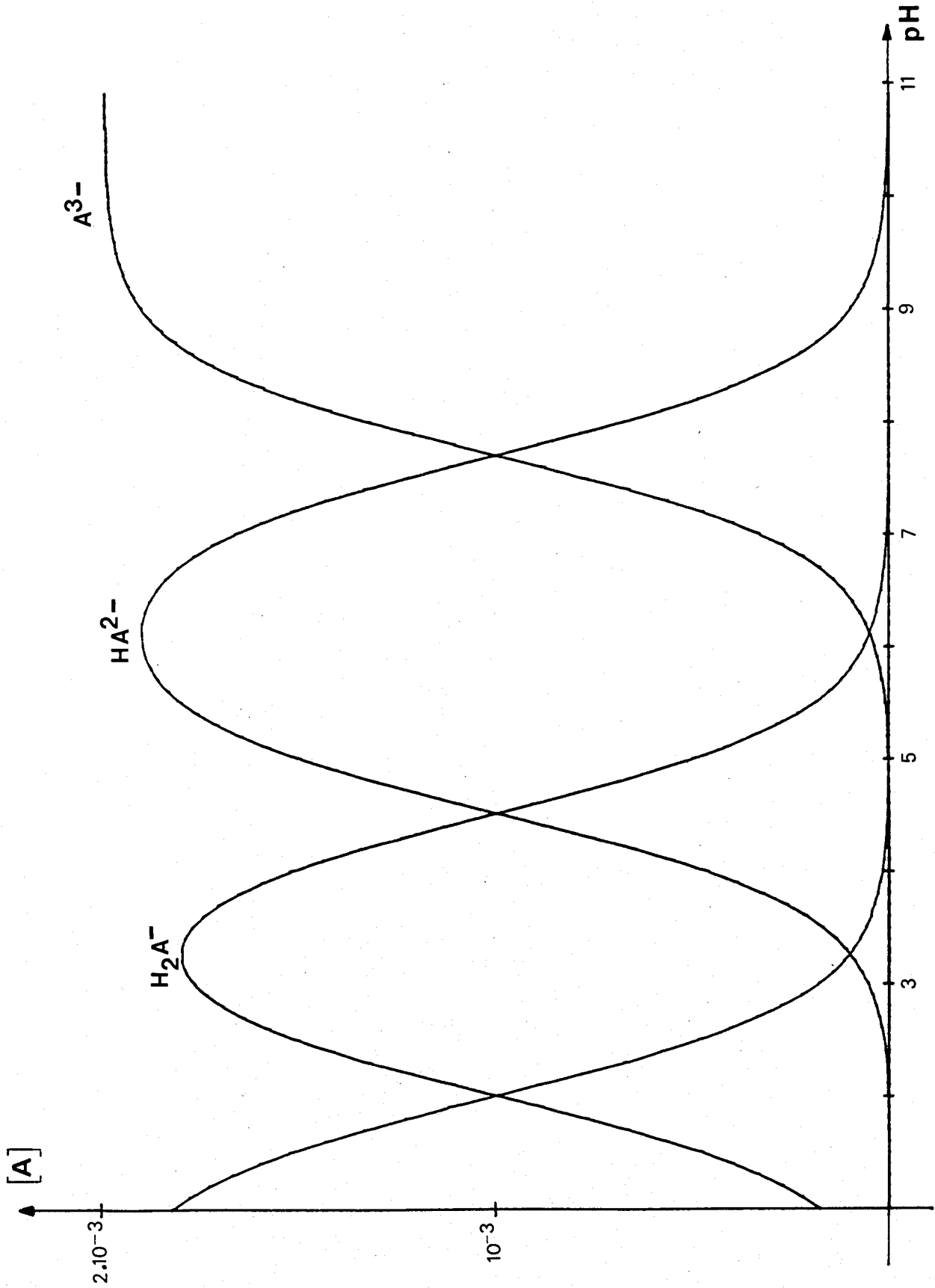


Figure II.1.1.2. Courbes de répartition des diverses formes de l'acide phosphono-3-propionique (symbole H_3A) ($C_A = 2.10^{-3}$) en fonction du pH.

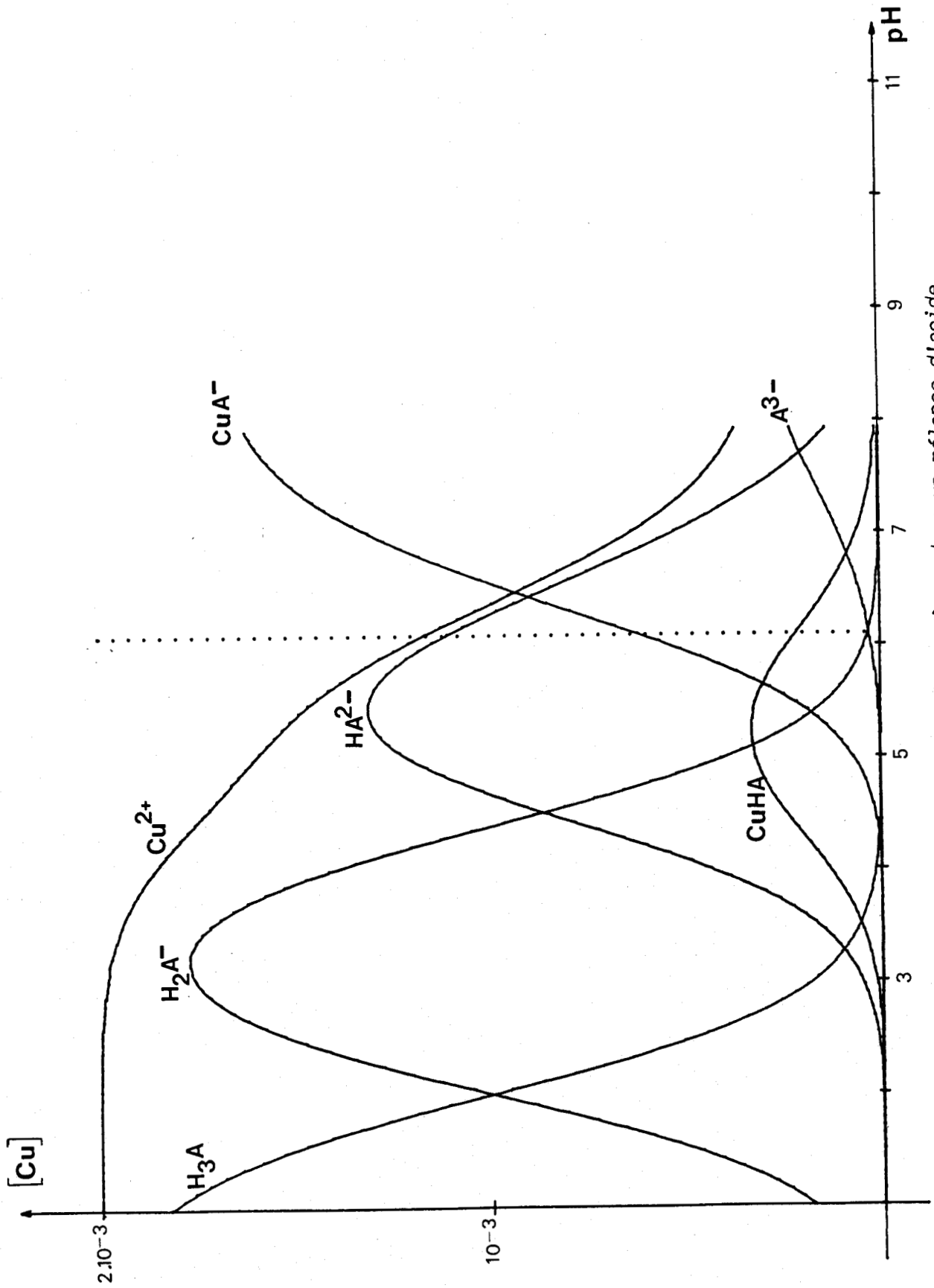


Figure II.1.3. Courbes de répartition des espèces dans un mélange d'acide phosphono-3-propionique ($C_A = 2 \cdot 10^{-3}$) et de Cu^{2+} ($C_M = 2 \cdot 10^{-3}$).

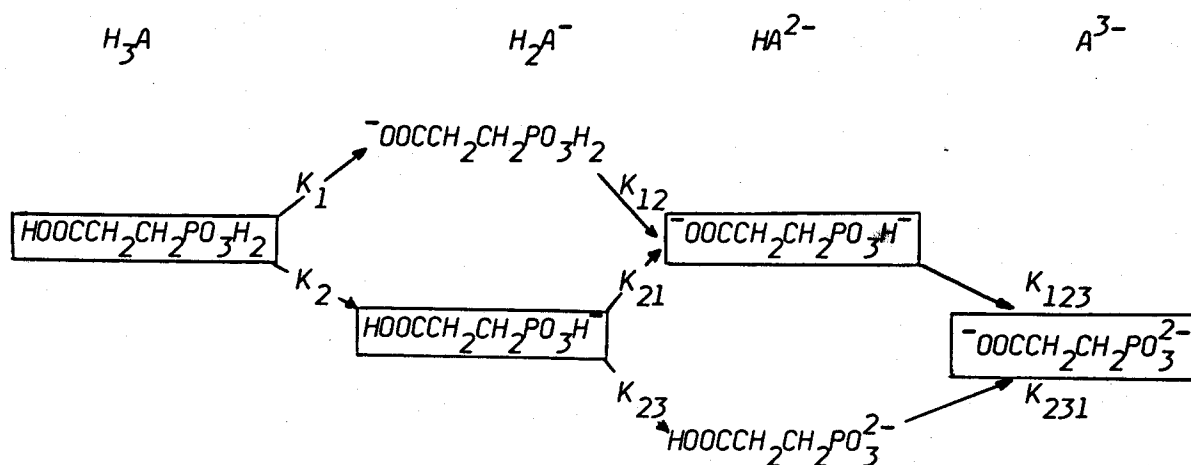
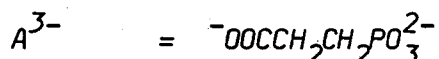
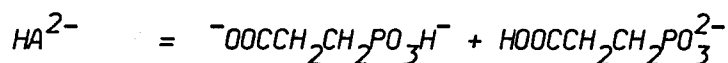
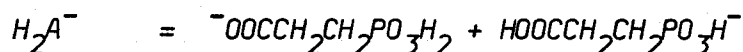


Figure II.1.4. Formes microscopiques de l'acide phosphono 3 propionique

Les constantes déterminées précédemment caractérisant le comportement global des formes:



Il nous faut maintenant examiner s'il existe des formes microscopiques prédominantes auxquelles correspondront des sites donneurs bien définis.

La dissociation du premier proton conduit aux relations:

$$[1] \quad K_1 = \frac{[^-OOCCH_2CH_2PO_3H_2][H^+]}{[HOOCCH_2CH_2PO_3H_2]}$$

$$[2] \quad K_2 = \frac{[HOOCCH_2CH_2PO_3H^-][H^+]}{[HOOCCH_2CH_2PO_3H_2]}$$

$$[3] \quad K_1^H = \frac{\{[^-OOCCH_2CH_2PO_3H_2] + [HOOCCH_2CH_2PO_3H^-]\}[H^+]}{[HOOCCH_2CH_2PO_3H_2]} = K_1 + K_2$$

Or, il a été montré (1) que, pour la première acidité des acides RPO_3H_2 , la loi de TAFT, dans laquelle le pK varie linéairement avec le pouvoir inducteur de R, était vérifiée tout au moins pour des groupements R modérément électronégatifs (voir la figure II.1.5.).

La relation linéaire obtenue est:

$$[4] \quad \text{pK} = 2,20 - 1,07 \sigma^*$$

dans laquelle σ^* est le pouvoir inducteur de R, des valeurs de σ^* étant compilées dans les travaux de TAFT (2) ou de CHARTON (3).

On peut ainsi, dans notre cas, si on connaît le σ^* caractéristique de $\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$, calculer la première constante d'acidité de $\text{-PO}_3\text{H}_2$, c'est à dire la constante microscopique k_2 .

La seule valeur de σ^* disponible dans les tables est celle correspondant à $\text{R} = \text{HOOC-CH}_2\text{-}$. On utilise alors le fait que σ^* diminue d'un facteur 2,8 lorsqu'on interpose un méthylène, ce qui nous donne:

$$\sigma^* = \frac{0,74}{2,8} = 0,26$$

Habituellement, les incertitudes sur σ^* de référence sont de l'ordre de 0,05 ce qui, compte tenu de nos approximations, va conduire à une incertitude d'environ 0,1 sur le σ^* de $\text{COOH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$.

La valeur de σ^* , reportée dans [4], nous donne:

$$\text{pK}_2 = 1,92 \pm 0,1$$

Cette valeur recoupe parfaitement la valeur obtenue pour le pK_1^{H} de H_3A ; en d'autres termes, compte-tenu de la relation [3], la constante microscopique K_1 est quasiment nulle et la première dissociation conduit exclusivement à $\text{HOOC-CH}_2\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}^-$.

Puisque $\text{-OOC-CH}_2\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$ est négligeable, on est maintenant conduit à déterminer K_{21} , K_{23} , K_{123} et K_{231} qui sont reliés par les équations:

$$[5] \quad K_2^{\text{H}} = K_{21} + K_{23}$$

$$[6] \quad \frac{1}{K_3^{\text{H}}} = \frac{1}{K_{123}} + \frac{1}{K_{231}} \quad \text{ou} \quad K_2^{\text{H}} K_3^{\text{H}} = K_{21} K_{123} = K_{23} K_{231}$$

Cette fois, c'est la variation du deuxième pK des acides phosphoniques ($\text{RPO}_3\text{H}^- \rightleftharpoons \text{RPO}_3^{2-} + \text{H}^+$) en fonction du pouvoir inducteur qui est utilisable (Fig. II.1.6.), soit:

$$\text{pK} = 7,55 - 1,22 \sigma^*$$

ce qui, avec la valeur de σ^* utilisée précédemment, nous donne:

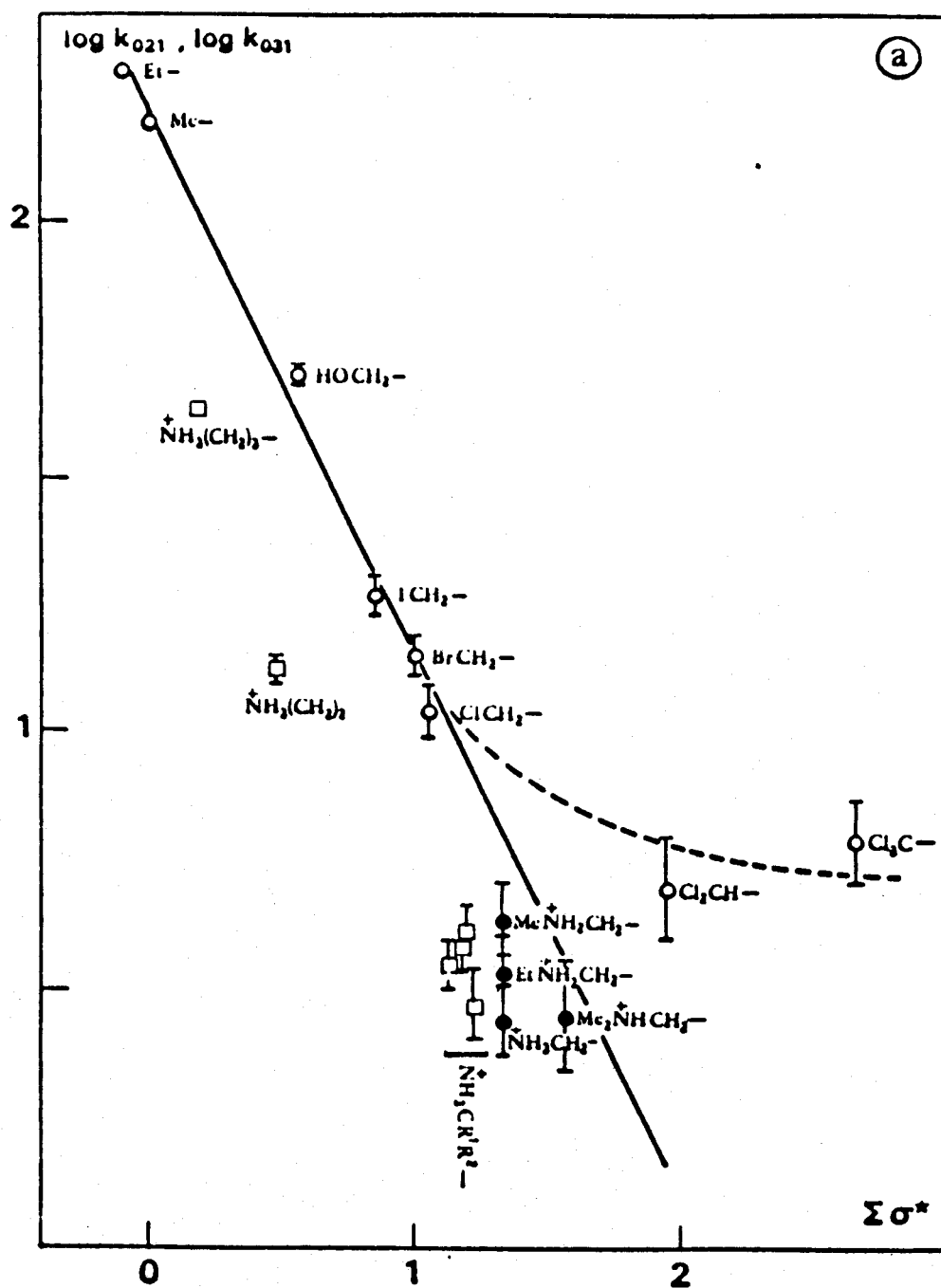
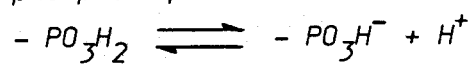


Figure II.1.5. Tracé de TAFT appliqué à la première dissociation des acides phosphoniques:



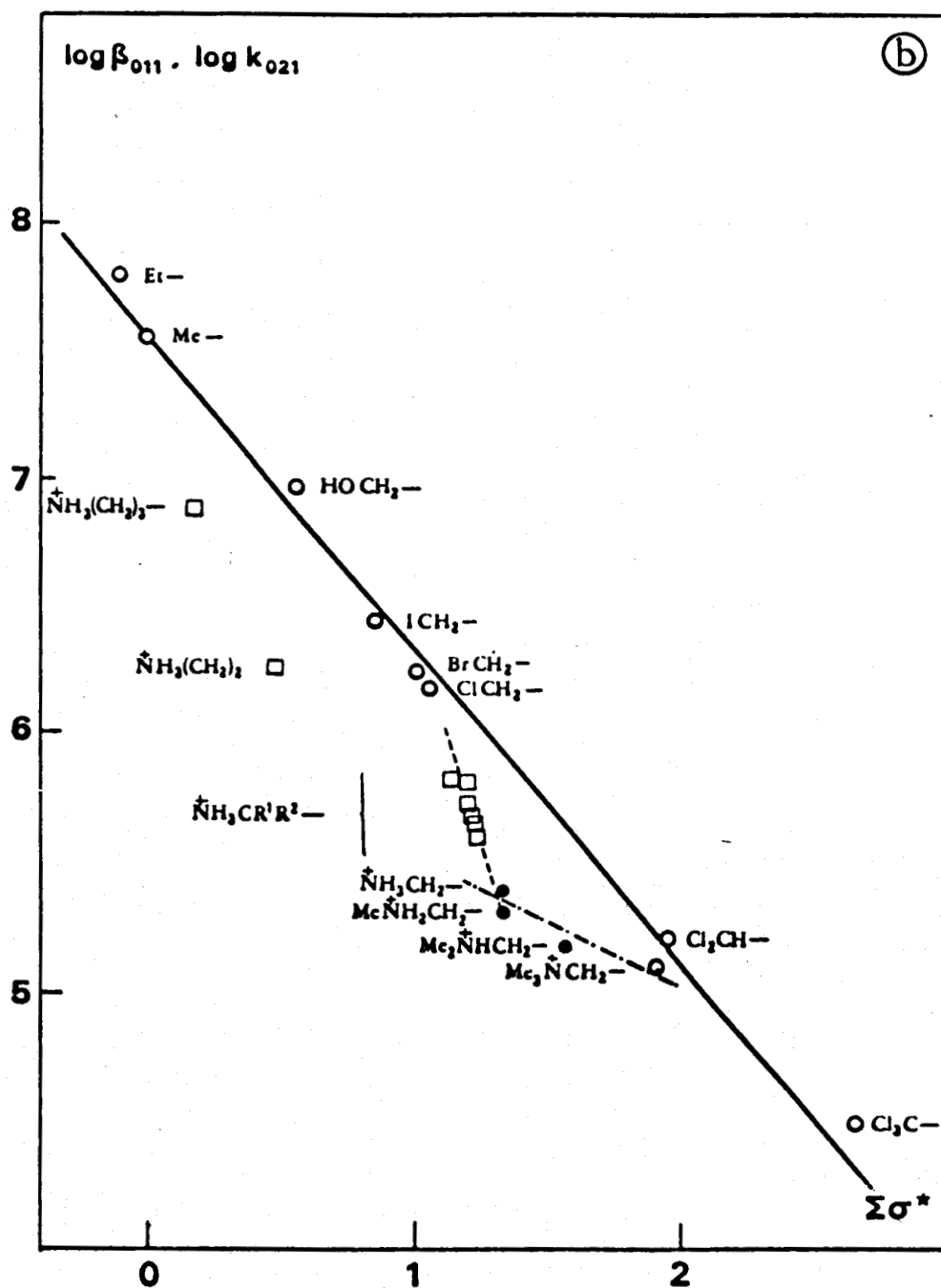
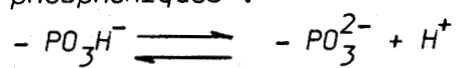


Figure II.1.6. Tracé de TAFT appliqué à la seconde dissociation des acides phosphoniques :



$$pK = pK_{23} = 7,23$$

De la relation [5], on tire $K_{21} = 2,99.10^{-5}$ soit $pK_{21} = 4,524$, ce qui indique que, dans la forme H_2A^- , c'est la dissociation du groupement carboxylique qui est la plus facile.

Il est finalement possible de tirer de la relation [6]

$$12,231 = 4,524 + pK_{123} = 7,23 + pK_{231}$$

soit

$$pK_{123} = 7,707$$

$$pK_{231} = 5,001$$

La valeur de pK_{123} est très proche de celle du pK_3^H expérimental (7,708) et indique que, dans la dissociation de HA^{2-} , c'est l'ionisation du groupement PO_3H^- qui est nettement prépondérante. C'est une confirmation directe de l'ionisation préférencielle du groupement carboxylique au cours de l'étape précédente.

A partir des constantes microscopiques précédentes, il est possible de tracer les courbes de répartition de toutes les espèces susceptibles de se former en fonction du pH (Fig. II.1.7). On confirme aussi ce qui a déjà été indiqué, à savoir que H_2A^- , HA^{2-} et A^{3-} existent essentiellement sous forme des espèces microscopiques encadrées sur la figure II.1.4, c'est à dire que H_2A^- peut être assimilé à $HOOCCH_2CH_2PO_3H^-$ et HA^{2-} à $^-OOCCH_2CH_2PO_3H^-$

L'interaction de Cu^{2+} avec les différentes espèces précédentes va conduire à la formation de $CuHA^0$ et de CuA^- .

Il est tout d'abord intéressant de situer les constantes de stabilité obtenues par rapport à celles des complexes cuivriques d'acides phosphoniques. Pour cela, on utilise le tracé représentant le logarithme des constantes de stabilité en fonction des pK de l'acide correspondant; comme le pK varie avec le pouvoir inducteur, ce tracé traduit également l'influence des effets induits sur la stabilité.

Le point représentatif de l'espèce $CuHA$ a pour coordonnées $\log K_{CuHA}^{HA}$ (interaction Cu^{2+}/HA^{2-}) et pK_2^H (interaction H^+/HA^{2-}) tandis que CuA^- se trouve au point de coordonnées $\log \beta_{101}$ (interaction Cu^{2+}/A^{3-}) et pK_3^H (interaction H^+/A^{3-}).

A l'examen du tracé (Fig. II.1.8.), on constate :

- que la stabilité de CuA^- est supérieure à la stabilité attendue.

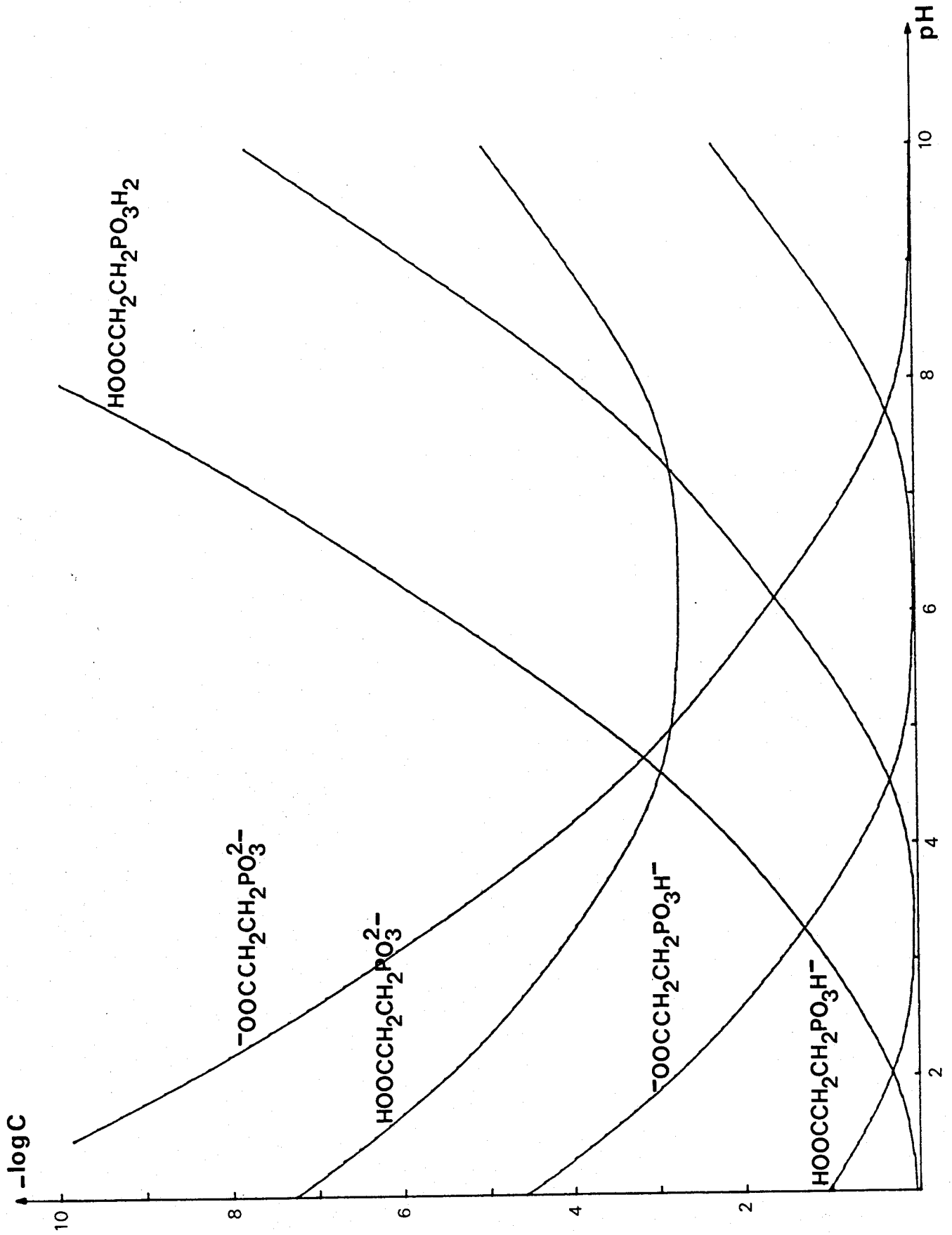
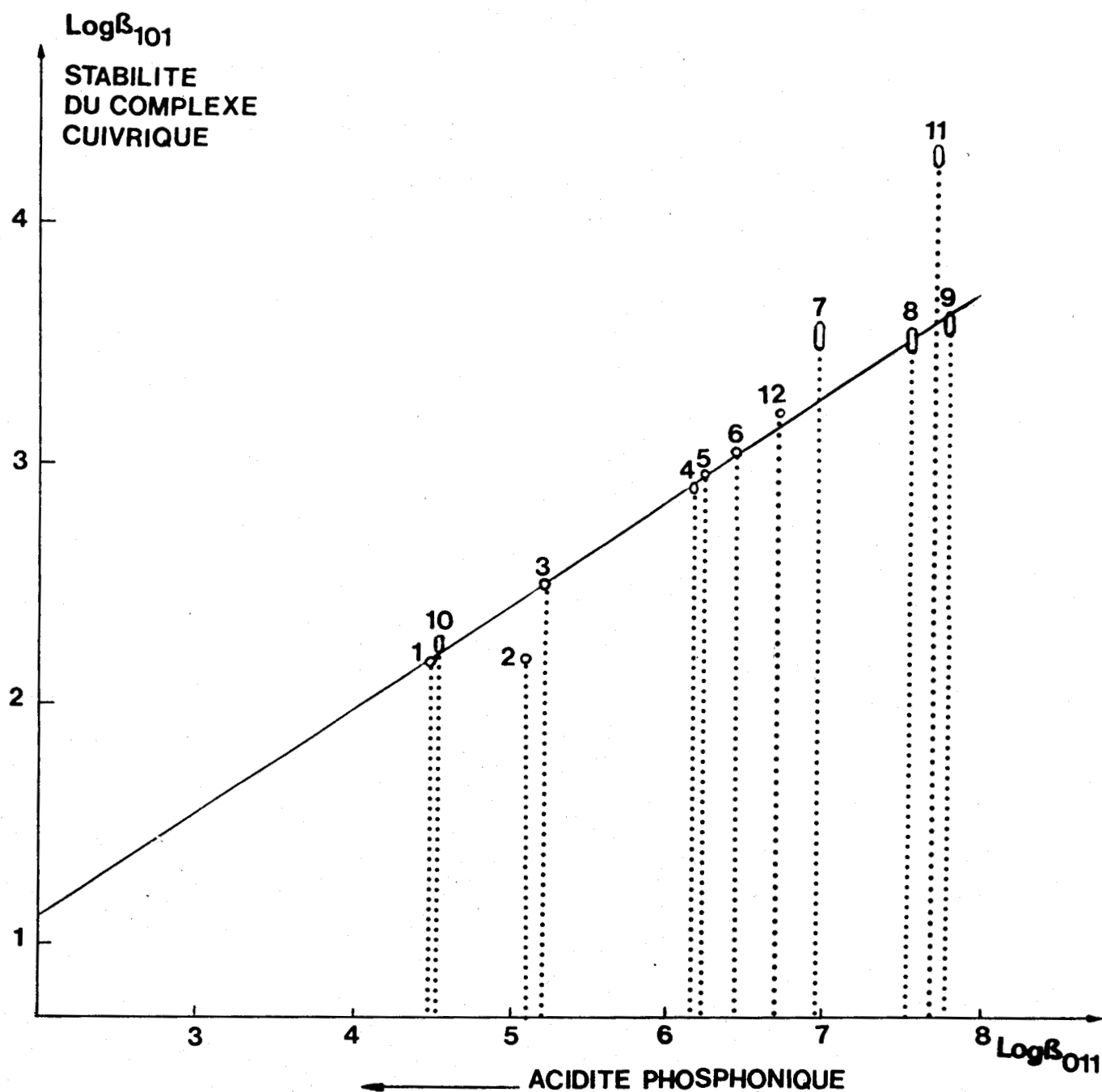


Figure II.1.7. Répartition des formes microscopiques en fonction du pH.



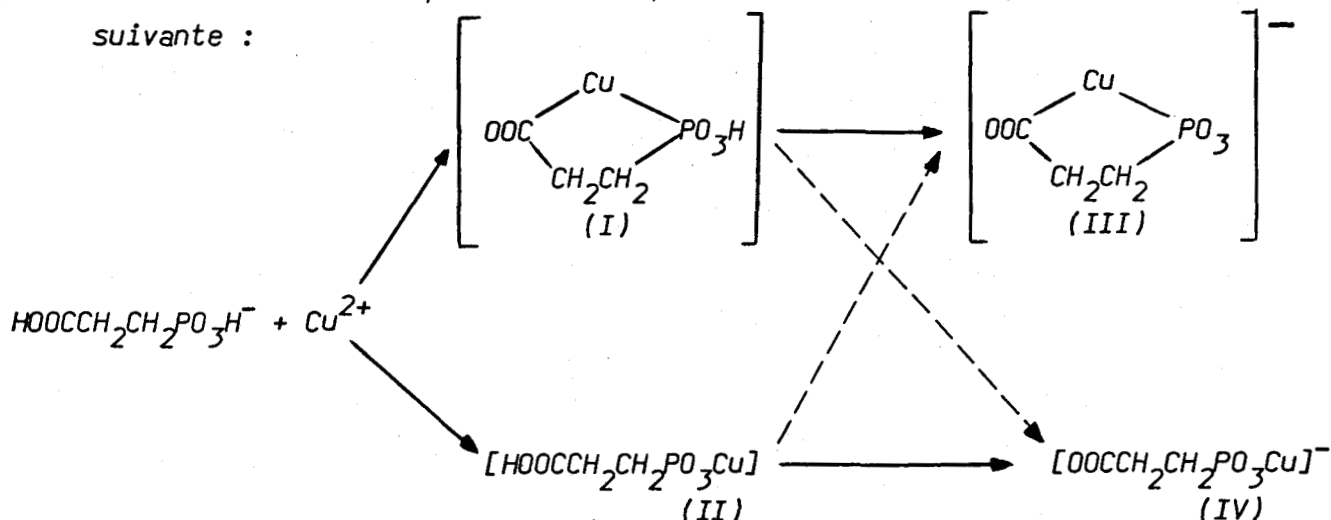
- | | | |
|-----------------|---------------------------|-----------|
| 1: Cl₃C— | 2: Me₃N ⁺ CH₂— | 3: Cl₂CH— |
| 4: ClCH₂— | 5: BrCH₂— | 6: ICH₂— |
| 7: HOCH₂— | 8: Me— | 9: Et— |
| 10: HOOCCH₂CH₂— | 11: OOCCH₂CH₂— | 12: HO— |

Figure II.1.8. Stabilité des complexes cuivriques ($\log \beta_{101}$) en fonction de l'acidité du groupement phosphonique ($pK_A = \log \beta_{011}$).

NB : Les entités numérotées ci-dessus correspondent aux radicaux R des acides phosphoniques RPO_3H_2 .

- que CuHA obéit tout à fait à la loi linéaire de variation des stabilités ($\log \beta_{101} = 0,23 + 0,434 \log \beta_{011}$).

A ces observations, on peut ajouter également un schéma plausible de formation des complexes cuivriques dont la forme simplifiée est la suivante :



Or, d'après le schéma de dissociation de l'acide seul, on peut s'attendre à ce que Cu^{2+} se fixe sur l'espèce HA^{2-} prédominante, c'est à dire $\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}^-$, la formation d'un chélate serait alors observée (Forme I).

Cependant, le chélate formé peut très bien ne pas être favorisé, vu sa taille (cycle à 7 chaînons). C'est alors la forme II qui apparaît.

L'espèce CuA^- qui se forme par dissociation du proton donnant lieu aux mêmes possibilités (Formes III et IV).

L'étude structurale vise donc à apporter des éléments d'informations concernant les différents points précédents, avec, évidemment, les réserves d'usage sur la transposition solution-état solide.

II.2. ETUDE STRUCTURALE DU COMPLEXE NEUTRE : $\text{Cu}_3(\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{PO}_3)_2, 8 \text{ H}_2\text{O}$

II.2.1. Préparation des monocristaux :

L'étude en solution a montré l'existence de plusieurs complexes cuivriques de stabilité différente. La difficulté principale pour la préparation des monocristaux réside dans la nécessité de maîtriser les paramètres d'acidité de la solution propres à favoriser la précipitation d'un seul complexe.

A ce niveau, de très nombreux essais ont été nécessaires, la plupart d'entre eux conduisant à des précipitations anarchiques ou à la formation de cristaux de taille ou de qualité incompatible avec les impératifs d'une étude structurale.

Les meilleurs résultats ont été obtenus à l'aide du mode opératoire ci-dessous :

0,72 g d'hydroxycarbonate de cuivre sont ajoutés, par fractions très petites, à 100 ml d'une solution contenant $6,5 \cdot 10^{-2}$ mole d'acide par litre. Compte tenu de la faible solubilité de l'hydroxycarbonate de cuivre, une agitation importante est maintenue pendant toute l'opération de complexation. La solution obtenue est ensuite thermostatée à la température de 40°C .

Au bout d'une centaine d'heures, celle-ci laisse déposer des cristaux d'aspect homogène se présentant sous forme d'aiguilles de couleur bleue d'une longueur de quelques centaines de μ . Ces échantillons sont alors extraits de la solution et lavés rapidement à l'eau distillée puis séchés.

II.2.2. Etude radiocristallographique :

Parmi les monocristaux obtenus, nous avons sélectionné, pour réaliser l'étude structurale, une aiguille de dimensions $350 \times 30 \times 30 \mu$.

Celle-ci a d'abord été étudiée par la méthode du cristal tournant en choisissant l'axe principal de l'aiguille comme axe de rotation. Le cliché obtenu montre la présence de raies de diffraction de bonne qualité et conduit à un paramètre de maille suivant l'axe de rotation $c = 5,02(5) \text{ \AA}$.

L'étude des strates du réseau réciproque perpendiculaires à l'axe de rotation a été effectuée sur un goniomètre de Weissenberg. Leur examen montre que les axes $h\ 0\ 0$ et $h\ 0\ 1$ sont superposables, par contre, un léger décalage se manifeste entre les axes $0\ k\ 0$ et $0\ k\ 1$

traduisant l'existence d'un angle β^* différent de 90° .

La considération des intensités des réflexions relevées sur les spectres montre en outre la présence d'un plan miroir perpendiculaire à l'axe b^* ($I(h\ k\ l) = I(h\ \bar{k}\ l)$; $I(h\ k\ l) = I(\bar{h}\ k\ l)$ lorsque $l = 0$). Ceci caractérise le groupe de Laüe $2/m$ d'une maille de symétrie monoclinique. Les paramètres correspondant valent :

$a = 15,43(5)$; $b = 12,35(5)$; $c = 5,02(3)\text{\AA}$; et $\beta = 92(1)^\circ$.

Les conditions d'existence des réflexions obéissent aux relations :

$$0\ k\ 0 : k = 2n$$

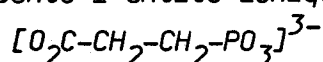
$$h\ 0\ l : h + l = 2n$$

Celles-ci correspondent à un réseau de Bravais primitif, groupe d'espace $P2_1/n$.

II.2.3. Détermination de la formule du complexe et du nombre d'éléments formulaires par maille :

Comme nous l'avons signalé précédemment, il est très délicat de contrôler les paramètres de cristallisation lors de la préparation des monocristaux, et donc de prévoir avec certitude la nature du complexe précipité. En outre, la faible quantité de cristaux obtenue rend impossible une étude analytique complète sur les échantillons.

Le tableau II.2.1 montre cependant que la proportion de cuivre diffère très sensiblement suivant la nature du complexe. Dans ce tableau, A représente l'entité ionique :



complexe	Masse Molaire	% Cu
$Cu_3 A_2$	492,6	38,7
$Cu AH$	215,5	29,4
$Cu A_2 H_4$	369,5	17,2

Tableau II.2.1.

Pourcentage pondéral du cuivre dans les trois formules possibles du complexe.

Le dosage du cuivre, effectué sur les cristaux obtenus, conduit à un pourcentage pondéral de 29 % en bon accord avec une formule de type $CuAH$.

La densité a été déterminée par la méthode de flottation à l'aide d'un mélange de dibromométhane ($d = 2,482$) et de dibromo 1-3 propane ($d = 1,977$).

L'équilibre isostatique s'établit pour un mélange de densité 2,17(3).

Le tableau II.2.2. montre que ce résultat est en bon accord avec le complexe de formule CuAH .

complexe	$d_{\text{mesurée}}$	Z_{cal}	Z_{probable}	$d_{\text{théorique}}$
$\text{Cu}_3 \text{A}_2$	2,17	2,6	3	2,54
			2	1,69
CuAH	2,17	5,9	6	2,22
$\text{CuA}_2 \text{H}_4$	2,17	3,4	3	1,98
			4	2,54

Tableau II.2.2.

Valeurs comparées des densités mesurées et théoriques possibles du complexe.

II.2.4. Mesure des intensités des réflexions :

Le cristal précédemment étudié a été transféré sur le diffractomètre automatique Philips puis soumis à la procédure "PEAK HUNTING". La maille cristalline proposée par le calculateur à partir de 25 réflexions appartenant à l'intervalle $7^\circ < \theta < 20^\circ$ est conforme aux résultats de l'étude photographique.

L'affinement des paramètres a été réalisé par moindres carrés et les valeurs correspondantes sont: $a = 15,419(8)$; $b = 12,344(5)$; $c = 5,033(5)\text{\AA}$; $\alpha = \gamma = 90^\circ$ et $\beta = 91,88(4)^\circ$. Les données relatives à l'unité asymétrique, nécessaires à la résolution de la structure, correspondent dans le cas d'une maille de symétrie monoclinique à un quart d'espace réciproque. Toutefois afin de disposer de valeurs d'intensité résultant d'une moyenne entre au moins deux réflexions équivalentes, nous avons exploré la moitié de l'espace réciproque.

Les conditions de l'enregistrement ont été définies par $2^\circ < \theta < 27^\circ$; $-19 < h < +19$; $-15 < k < 15$; $0 < l < 6$ correspondant à l'exploration de 4658 réflexions. Les réflexions de contrôle $50\bar{1}$, $0\bar{3}\bar{1}$, $3\bar{3}0$ ont été mesurées toutes les 80 réflexions. L'é-

cart maxima relatif $\Delta I/I$ est demeuré inférieur à 6.10^{-2} au cours de l'enregistrement.

Après décodage et corrections de Lorentz polarisation, il demeure 3280 réflexions d'intensités $I > 3\sigma(I)$. Celles-ci ont été regroupées suivant les critères d'équivalence ci-dessous

$$I_{h k 0} = I_{\bar{h} k 0} = I_{h \bar{k} 0}$$

$$I_{h k 1} = I_{h \bar{k} 1}$$

Le groupe d'espace $P2_1/n$ n'étant pas conventionnel, nous avons alors procédé à un changement de maille afin de pouvoir traiter la structure dans le groupe $P2_1/c$ conforme à la notation internationale. La matrice de transformation s'écrit :

$$\begin{vmatrix} h_1 \\ k_1 \\ l_1 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} h \\ k \\ l \end{vmatrix}$$

La maille cristalline correspondante a alors pour paramètres:
 $a = 5,033(5)$; $b = 12,344(5)$; $c = 16,061(8)\text{\AA}$; et $\beta = 108,25(5)^\circ$

II.2.5. Synthèse de Patterson :

Compte tenu de la présence d'atomes de cuivre dans l'échantillon, nous avons utilisé la méthode de l'atome lourd pour résoudre la structure.

Celle-ci révèle la présence de huit pics intenses dans l'intervalle $0 \leq w \leq 0,5$ (Tableau II.2.3.).

N° pic	u	v	w	poids relatif
1	0,59	0,125	0,11	6
2	0,59	0,875	0,11	6
3	0,83	0,50	0,265	6
4	0,44	0,38	0,39	6
5	0,44	0,62	0,39	6
6	0	0,25	0,50	6
7	0	0,50	0,50	7
8	0	0,75	0,50	6

Tableau II.2.3.

Coordonnées et poids relatifs des pics mis en évidence par la synthèse de PATTERSON.

Le groupe $P2_1/c$ présente une position générale de multiplicité 4 et quatre positions particulières de multiplicité 2.

Les pics théoriques générés entre positions équivalentes sont répertoriés dans le tableau II.2.4.

u	v	w	u	v	w
2x	2y	2z	$\overline{2x}$	1/2	1/2-2z
0	1/2+2y	1/2	2x	1/2	1/2+2z
2x	$\overline{2y}$	2z	0	1/2-2y	1/2

Tableau II.2.4.

Pics théoriques générés entre positions équivalentes dans le groupe $P2_1/c$.

La section $u = 0$, caractérisant les vecteurs interatomiques $(0, 1/2 + 2y, 1/2)$, permet par identification avec les pics 6 et 8 de la synthèse de définir une coordonnée probable des atomes de cuivre $y = 0,125$. De même l'examen des vecteurs interatomiques du type $(2\overline{x}, 1/2, 1/2-2z)$ permet par identification avec le pic numéro 3 de déduire les coordonnées $x = 0,085$ et $z = 0,117$. Cet ensemble de coordonnées correspond à une position générale de multiplicité 4. Compte tenu de la valeur de Z égale à 6, il reste à déterminer les coordonnées de deux atomes de cuivre qui ne peuvent donc occuper qu'une position particulière. Celles-ci peuvent être déduites des coordonnées du pic 7: $x = 0, y = 0,25, z = 0$.

Remarques

Les conclusions précédentes permettent d'interpréter de manière satisfaisante la position des pics de la synthèse de Patterson. Il n'en est pas de même des poids relatifs des différents maxima malgré la présence de coordonnées particulières qui affectent les multiplicités.

Nous nous sommes, à ce stade de l'étude, interrogés sur la validité du choix du groupe $P2_1/c$. En effet la formule retenue pour le complexe $(CuAH)$ implique la présence d'autant de groupements phosphonocarboxyliques que d'atomes de cuivre. Ceci paraît peu compatible avec les positions disponibles dans le groupe. En effet, la multiplicité

té 6 des atomes de cuivre impose d'occuper simultanément une position générale et une position particulière. Ceci est vrai également pour tous les atomes des six groupements phosphonocarboxyliques. Cette condition est impossible à satisfaire puisque seules quatre positions particulières sont disponibles dans le groupe $P2_1/c$.

Trois hypothèses ont alors été envisagées :

1. Le monocristal étudié est maclé et la symétrie apparente n'est pas la bonne.

2. Le groupe d'espace n'est pas correct.

3. La formule du complexe déduite de l'analyse du % de cuivre et de la densité n'est pas exacte.

Nous avons alors entrepris de vérifier chacune de ces hypothèses.

Une étude radiocristallographique, réalisée sur un second monocristal, nous a permis d'écarter avec une forte probabilité la première d'entre elles. En effet, malgré des caractéristiques géométriques nettement différentes l'échantillon conduit à des spectres de diffraction strictement analogues.

Nous avons alors examiné la possibilité de changer de groupe d'espace. En effet, le choix du groupe $P2_1/c$ découle des conditions d'existence des réflexions sur $h\ 0\ l$ ($l = 2n$) et $0\ k\ 0$ ($k = 2n$). La première de ces conditions, qui traduit l'existence du plan de glissement, concerne beaucoup de réflexions et ne peut être mise en doute. La seconde, associée à l'existence d'un axe hélicoïdal, n'affecte que quelques réflexions et pourrait résulter d'une disposition particulière des atomes de cuivre qui contribuent majoritairement à l'intensité des réflexions. Le groupe Pc qui vérifie la condition unique $h\ 0\ l$ ($l = 2n$) conviendrait, d'autant que la multiplicité de sa position générale, égale à 2, n'entraîne plus de particularités irréalisables dans l'occupation des sites cristallographiques.

L'interprétation de la distribution des pics de Patterson peut alors se faire en occupant pour les atomes de cuivre les positions reportées dans le tableau II.2.5.

Atome	x	y	z
Cu(1)	0	0,250	0
Cu(2)	0,590	0,125	0,110
Cu(3)	-0,590	0,375	-0,125

Tableau II.2.5.

Positions des atomes de cuivre dans le groupe Pc.

II.2.6. Affinement des coordonnées des atomes de cuivre :

Les affinements ont été effectués à l'aide des 1565 intensités moyennes (écart maximum à la moyenne $\Delta I/I = 5 \times 10^{-2}$).

Dans un premier temps, l'agitation thermique a été maintenue isotrope. Le groupe d'espace Pc est un groupe non centrosymétrique, l'origine n'y est donc pas définie. Celle-ci a été fixée en bloquant les paramètres atomiques x et z du cuivre (1) : (0; 0,25; 0). A la suite de six cycles d'affinement, les résultats obtenus sont ceux du tableau II.2.6.

Atome	x	y	z	$B_{iso}(\text{\AA}^2)$
Cu(1)	0	0,257(8)	0	0,9(1)
Cu(2)	0,589(3)	0,1191(7)	0,1042(8)	0,4(1)
Cu(3)	0,589(4)	0,388(1)	-0,1299(10)	2,1(2)

Tableau II.2.6.

Coordonnées atomiques et facteurs de température isotrope affinés dans le groupe Pc des atomes de cuivre.

Le facteur de reliabilité, $R = \sum ||FOBS| - |FCAL|| / \sum |FOBS|$, vaut alors 0,35.

II.2.7. Recherche des autres atomes de la maille :

L'examen de la distribution de la densité électronique d'une synthèse de Fourier effectuée sur les résidus FOBS - FCAL révèle la présence de deux pics de multiplicité 2 que nous avons attribués à des atomes de phosphore. Leur introduction dans le processus d'affinement, abaisse la valeur du facteur de reliabilité à 0,27 et conduit aux résultats du tableau II.2.7.

Atome	x	y	z	$B_{iso}(\text{\AA}^2)$
Cu(1)	0	0,254(1)	0	1,0(1)
Cu(2)	0,586(3)	0,1160(7)	0,1086(8)	0,6(1)
Cu(3)	-0,594(4)	0,386(1)	-0,126(1)	2,2(2)
P(4)	0,586(4)	0,362(1)	0,072(1)	0,4(2)
P(5)	0,434(7)	0,846(2)	0,408(2)	2,6(4)

Tableau II.2.7.

Paramètres affinés, dans le groupe Pc , des atomes de cuivre et de phosphore.

Remarque :

La formule retenue $CuAH$, implique la présence d'autant d'atomes de phosphore que d'atomes de cuivre. Nous nous attendions donc normalement à localiser trois positions, de multiplicité 2, correspondant aux atomes de phosphore.

Les valeurs du tableau II.2.7. montrent que le facteur d'agitation thermique de l'atome de phosphore P(4) est anormalement faible (0,4(2)) alors que celui de l'atome de cuivre Cu(3) est assez élevé (2,2(2)). Nous avons alors tenté d'invertir l'occupation des deux positions. Le remplacement d'un atome de phosphore par un atome de cuivre doit normalement diminuer le facteur de température du phosphore et inversement pour la permutation Cu par P.

Après 4 cycles d'affinement, les résultats obtenus sont ceux du tableau II.2.8.

Atome	x	y	z	$B_{iso}(\text{\AA}^2)$
Cu(1)	0	0,249(1)	0	1,4(1)
Cu(2)	0,586(3)	0,1118(7)	0,115(1)	0,6(1)
Cu(3)	0,581(4)	0,3605(9)	0,078(1)	1,9(1)
P(4)	-0,590(5)	0,382(1)	-0,121(1)	0,4(2)
P(5)	0,44(1)	0,831(4)	0,406(3)	7,3(9)

Tableau II.2.8.

Résultats de l'affinement après inversion des positions des atomes Cu(3) et P(4).

Dans ces conditions, le facteur de reliabilité augmente légèrement (0,28) tandis que le facteur d'agitation thermique de l'atome de phosphore P(5) prend une valeur tout à fait anormale. Nous avons donc poursuivi l'étude sur la base des résultats du tableau II.2.7.

Une nouvelle synthèse de Fourier différence permet de révéler plusieurs maximums de densité électronique que nous avons pu identifier sans ambiguïté, sur la base des distances interatomiques, comme caractérisant les atomes de deux groupements phosphonocarboxyliques. Les coordonnées atomiques de l'ensemble des positions mises en évidence sont répertoriées dans le tableau II.2.9.

Atome	x	y	z
Cu(1)	0,000	0,249	0,000
Cu(2)	0,586	0,112	0,115
Cu(3)	-0,590	0,382	-0,121
P(4)	0,581	0,361	0,078
P(5)	0,443	0,831	0,406
O(6)	0,676	0,351	0,000
O(7)	0,265	0,367	0,047
O(8)	0,695	0,265	0,140
C(9)	0,726	0,484	0,140
C(10)	0,648	0,550	0,218
C(11)	0,859	0,570	0,281
O(12)	0,101	0,570	0,281
O(13)	0,796	0,609	0,343
O(14)	0,296	0,156	0,000
O(15)	0,289	0,765	0,343
O(16)	0,737	0,867	0,453
C(17)	0,281	0,981	0,359
C(18)	0,351	0,000	0,281
C(19)	0,143	0,080	0,218
O(20)	0,203	0,117	0,156
O(21)	0,890	0,075	0,218

Tableau II.2.9.

Coordonnées atomiques des atomes de cuivre et des deux groupements phosphonocarboxyliques.

Les atomes numérotés de 6 à 13 font partie du groupement phosphonocarboxylique contenant le phosphore P(4). Tandis que les atomes numérotés de 14 à 21 font partie du groupement phosphonocarboxylique contenant l'atome de phosphore P(5).

La considération des résultats appelle plusieurs remarques :

- Le dépouillement de la structure remet en cause les conclusions tirées de l'analyse, puisque il ne met en évidence que deux groupements phosphonocarboxyliques pour trois atomes de cuivre.

- La formulation générale qui s'écrit alors Cu_3A_2 avec quatre éléments formulaires par maille n'est plus incompatible avec l'appartenance au groupe $\text{P2}_1/\text{c}$, ce que confirment les tableaux II.2.10.a et II.2.10.b. En effet, l'examen des positions atomiques du tableau II.2.10.a montre qu'un décalage de $-1/4$ suivant l'axe Oy fait apparaître sans ambiguïté l'existence d'un axe hélicoïdal 2_1 . Deux positions générales de multiplicité deux du groupe Pc sont alors décrites par une seule position générale de multiplicité quatre du groupe $\text{P2}_1/\text{c}$ (Tableau II.2.10.b).

- Cependant la valeur mesurée de la densité (2,17) impose que le groupement $\text{A} = (\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{PO}_3)$ manquant soit compensé par son équivalent pondéral en molécules d'eau d'hydratation ce qui conduit à introduire huit molécules d' H_2O pour remplacer un groupement phosphonocarboxylique (multiplicité parfaitement compatible avec une position générale du groupe d'espace $\text{P2}_1/\text{c}$).

A la suite de ces constatations, l'affinement a été donc repris dans le groupe $\text{P2}_1/\text{c}$.

Quatre cycles d'affinement abaissent la valeur de R à 0,15. Cette diminution très significative traduit l'exactitude des conclusions énoncées précédemment.

Une synthèse de Fourier différence permet alors d'identifier quatre positions attribuables aux atomes d'oxygène. L'affinement de ces positions abaisse la valeur du facteur de fiabilité à 0,064. Tous les atomes non hydrogène étant localisés, l'introduction de facteurs d'agitation thermique anisotrope conduit à un facteur de fiabilité $R = 0,033$.

Une nouvelle synthèse de Fourier différence met alors en évidence les atomes d'hydrogène manquants. Compte tenu de la faible contribution de ceux-ci à la densité électronique, les paramètres d'agitation thermique correspondants n'ont pas été affinés. Ils ont été fixés à des valeurs égales à celles de B_{iso} équivalent des atomes auxquels ils sont liés. L'affinement repris dans ces conditions conduit à un facteur de fiabilité R égal à 0,028. L'ensemble des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique correspondant est répertorié dans les tableaux II.2.11. et II.2.12.

Atomes	Position générale dans Pc						Position générale dans Pc + translation de -1/4 selon Oy					
	x	y	z	x	$\bar{y}$	1/2+z	x	y-1/4	z	x	$\bar{y}$ -1/4	1/2+z
Cu(1)	0	0,25	0	0	0,75	0,5	0	0	0	0	0,5	0,5
Cu(2)	0,58	0,11	0,11	0,58	0,89	0,61	0,58	0,86	0,11	0,58	0,64	0,61
Cu(3)	-0,59	0,38	-0,12	0,41	0,62	0,38	0,41	0,13	0,88	0,41	0,37	0,38
P(4)	0,58	0,36	0,08	0,58	0,64	0,58	0,58	0,11	0,08	0,58	0,39	0,58
P(5)	0,44	0,83	0,40	0,44	0,17	0,90	0,44	0,58	0,40	0,44	0,92	0,90
O(6)	0,68	0,35	0	0,68	0,65	0,5	0,68	0,10	0	0,68	0,40	0,5
O(7)	0,26	0,37	0,05	0,26	0,63	0,55	0,26	0,12	0,05	0,26	0,38	0,55
O(8)	0,69	0,26	0,14	0,69	0,74	0,64	0,69	0,01	0,14	0,69	0,49	0,64
C(9)	0,73	0,48	0,14	0,73	0,52	0,64	0,73	0,23	0,14	0,73	0,27	0,64
C(10)	0,65	0,55	0,22	0,65	0,45	0,72	0,65	0,30	0,22	0,65	0,20	0,72
C(11)	0,86	0,57	0,28	0,86	0,43	0,78	0,86	0,32	0,28	0,86	0,18	0,78
O(12)	0,10	0,57	0,28	0,10	0,43	0,78	0,10	0,32	0,28	0,10	0,18	0,78
O(13)	0,79	0,61	0,34	0,79	0,39	0,84	0,79	0,36	0,34	0,79	0,14	0,84
O(14)	0,29	0,16	0	0,29	0,84	0,5	0,29	-0,09	0	0,29	0,59	0,5
O(15)	0,29	0,76	0,34	0,29	0,24	0,84	0,29	0,51	0,34	0,29	0,99	0,84
O(16)	0,74	0,87	0,45	0,74	0,13	0,95	0,74	0,62	0,45	0,74	-0,12	0,95
C(17)	0,28	0,98	0,36	0,28	0,02	0,86	0,28	0,73	0,36	0,28	-0,23	0,86
C(18)	0,35	0	0,28	0,35	0	0,78	0,35	0,75	0,28	0,35	0,75	0,78
C(19)	0,14	0,08	0,22	0,14	0,92	0,72	0,14	-0,17	0,22	0,14	0,67	0,72
O(20)	0,20	0,18	0,16	0,20	0,82	0,66	0,20	-0,07	0,16	0,20	0,57	0,66
O(21)	0,89	0,08	0,22	0,89	0,92	0,72	0,89	-0,17	0,22	0,89	0,67	0,72

Tableau II.2.10.a.

Mise en évidence de l'axe 2_1 , entre positions localisées dans le groupe Pc, par application d'une translation de -1/4 sur la coordonnée y des différentes positions.

Atomes	Position générale dans $P2_1/C$											
	x	y	z	x	$1/2-y$	$1/2+z$	x	y	z	x	$1/2+y$	$1/2-z$
Cu(1)	0	0	0	0	0,5	0,5	0	0	0	0	0,5	0,5
Cu(2)etCu(3)	0,58	0,86	0,11	0,58	0,64	0,61	0,42	0,14	0,89	0,42	0,36	0,39
P(4)etP(5)	0,58	0,11	0,08	0,58	0,39	0,58	0,42	0,89	0,92	0,42	0,61	0,42
O(6)etO(14)	0,68	0,10	0	0,68	0,40	0,5	0,32	0,90	0	0,32	0,60	0,5
O(7)etO(16)	0,26	0,12	0,05	0,26	0,38	0,55	0,74	0,88	0,95	0,74	0,62	0,45
O(8)etO(15)	0,69	0,01	0,14	0,69	0,49	0,64	0,31	0,99	0,86	0,31	0,51	0,36
C(9)etC(17)	0,73	0,23	0,14	0,73	0,27	0,64	0,27	0,77	0,86	0,27	0,73	0,36
C(10)etC(18)	0,65	0,30	0,22	0,65	0,20	0,72	0,35	0,70	0,78	0,35	0,80	0,28
C(11)etC(19)	0,86	0,32	0,28	0,86	0,18	0,78	0,14	0,68	0,72	0,14	0,82	0,22
O(12)etO(21)	0,10	0,32	0,28	0,10	0,18	0,78	0,90	0,68	0,72	0,90	0,82	0,22
O(13)etO(20)	0,79	0,36	0,34	0,79	0,14	0,84	0,21	0,64	0,66	0,21	0,86	0,16

Tableau II.2.10.b.

Description de deux positions atomiques dans Pc , par une seule position atomique dans $P2_1/C$.

Atomes	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Cu(1)	0	0	0	62(2)	226(4)	190(3)	-87(8)	135(7)	-82(2)
Cu(2)	5881(1)	8646(1)	1171(1)	120(2)	224(3)	115(1)	38(6)	67(4)	34(1)
P	5791(1)	1077(1)	799(1)	69(4)	176(6)	9(1)	-3(1)	6(1)	-3(1)
O(1)	2565(5)	1172(2)	465(1)	90(10)	29(2)	25(1)	-8(4)	18(3)	-7(1)
O(2)	6843(5)	977(2)	8(1)	120(10)	26(2)	12(1)	-3(4)	14(3)	-1(1)
O(3)	6937(6)	149(2)	1425(1)	240(10)	28(2)	14(1)	-10(4)	4(3)	3(1)
C(1)	7203(8)	2300(3)	1359(2)	150(20)	23(3)	13(2)	-28(5)	13(4)	-6(2)
C(2)	6482(9)	2483(3)	2178(2)	170(20)	38(3)	21(2)	-35(6)	25(5)	-14(2)
C(3)	8597(7)	3165(3)	2860(2)	130(20)	24(2)	13(2)	-5(5)	11(4)	-2(2)
O(4)	11082(5)	3193(2)	2815(1)	130(10)	42(2)	21(1)	-13(4)	16(3)	-12(1)
O(5)	7947(6)	3626(2)	3441(1)	190(10)	55(2)	20(1)	-25(5)	32(3)	-11(1)
O(6)	-129(10)	6694(3)	14(3)	390(20)	56(3)	60(2)	-33(7)	63(6)	-19(2)
O(7)	5410(7)	7081(2)	847(2)	260(20)	33(2)	26(1)	9(5)	17(4)	5(1)
O(8)	1608(20)	4870(5)	1332(3)	840(50)	125(6)	67(4)	-170(10)	180(10)	-30(4)
O(9)	7352(10)	5458(3)	2081(3)	710(30)	80(30)	51(2)	54(8)	50(8)	16(3)

Tableau II.2.11.

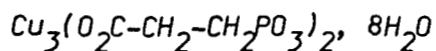
Coordonnées atomiques ($\times 10^4$ Cu, P, O et C) et
Coefficients d'agitation thermique anisotrope ($\times 10^5$ Cu, P et $\times 10^4$ O et C)
du complexe $\text{Cu}_3(\text{O}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{PO}_3)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Atome	x	y	z	$B_{iso}(\text{\AA}^2)$
H(1C(1))	660(10)	294(5)	97(4)	1,4
H(2C(1))	910(10)	223(5)	152(4)	1,4
H(1C(2))	470(10)	282(5)	209(4)	2,0
H(2C(2))	640(10)	179(5)	247(4)	2,0
H(10(6))	-80(20)	729(7)	1(5)	4,0
H(20(6))	-100(20)	420(8)	8(6)	4,0
H(10(7))	360(20)	690(6)	63(4)	2,4
H(20(7))	610(20)	664(6)	124(4)	2,4
H(10(8))	110(30)	430(1)	94(7)	7,1
H(20(8))	4(30)	494(8)	159(6)	7,1
H(10(9))	550(20)	513(8)	182(6)	5,1
H(20(9))	800(20)	548(8)	257(6)	5,1

Tableau II.2.12.

Coordonnées fractionnaires ($\times 10^3$) et facteurs de température isotrope des atomes d'hydrogène du complexe $\text{Cu}_3(\text{O}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{PO}_3)$, $8\text{H}_2\text{O}$.

II.2.8. Description de la structure du complexe :



II.2.8.1. Environnement cuivrique.

L'examen de la structure montre l'existence de deux types de coordination des atomes de cuivre; respectivement octaédrique et pyramidale à base carrée (Tableaux II.2.13, II.2.14. et fig. II.1.1.).

Environnement octaédrique

Le plan de base de l'octaèdre est constitué par quatre oxygènes de groupements phosphoniques différents reliés deux à deux par l'opération de symétrie I.

L'équation du plan de base, les distances des différents atomes au plan moyen, les distances interatomiques et les angles les plus significatifs dans l'octaèdre sont répertoriés dans le tableau II.2.13. La moyenne des distances équatoriales est de $1,955(3) \text{ \AA}$. La liaison axiale est très inclinée par rapport à ce plan. La distance entre le cuivre central (Cu(1)) et les deux oxygènes axiaux d'origine carboxylique est de $2,948(3) \text{ \AA}$ traduisant l'existence d'une interaction beaucoup plus faible que dans le plan équatorial. Cette déformation importante de l'octaèdre de coordination se manifeste couramment dans les complexes cuivriques, particulièrement lorsqu'il existe une hétérogénéité des ligands (4 et 5).

Environnement pyramidal

L'atome de cuivre Cu(2) possède un environnement de type pyramidal à base carrée. Le tableau II.2.14 rassemble l'équation du plan de base, les distances des atomes à ce plan, les distances interatomiques et les angles les plus significatifs dans la pyramide. Deux des oxygènes du plan (O(2)ⁱ et O(3)ⁱⁱⁱ) proviennent de groupements phosphoniques différents, O(4)^{vi} appartient à un groupement carboxylique et O(7)^{vii} à une molécule d'eau. L'oxygène de la liaison axiale O(5)^{iv} est carboxylique.

- Equation du plan moyen : $-0,22190x + 0,30234y - 0,92701z = 0$

- Distances des atomes au plan :

$O(1)_i$	: -0,000(3)	$O(2)^v$	: -0,000(3)
$O(2)_i$	: 0,000(3)	$Cu(1)$	: 0,000(0)
$O(1)_{iii}$	: 0,000(3)		

- Distances interatomiques et angles significatifs dans l'octaèdre

Distances en Å		Angles en °	
$Cu(1)-O(1)_i$	: 1,915(2)	$O(1)-Cu(1)-O(2)^i$	: 88,3(2)
$Cu(1)-O(2)_i$	: 1,995(3)	$O(2)_i-Cu(1)-O(1)_{iii}$	: 91,7(2)
$Cu(1)-O(5)^{iv}$	: 2,948(3)	$O(5)^{iv}-Cu(1)-O(1)_{iii}$	: 84,4(2)
		$O(5)^{iv}-Cu(1)-O(2)^i$	: 95,6(2)
		$O(5)^{iv}-Cu(1)-O(2)^v$	: 67,2(2)
		$O(5)^{iv}-Cu(1)-O(2)^v$	: 112,8(2)

Tableau II.2.13.
Environnement du cuivre Cu(1)

- Equation du plan moyen : $-0,89522x + 0,00117y + 0,44501z + 1,41884 = 0$

- Distances des atomes au plan (Å)

$Cu(2)^{vii}$	: 0,171(1)	$O(4)^{vi}$	: 0,002(3)
$O(2)_i$	: 0,002(3)	$O(7)^{vii}$	: -0,002(4)
$O(3)_{iii}$	: -0,002(3)		

- Distances interatomiques et angles significatifs dans la pyramide

Distances en Å		Angles en °	
$Cu(2)^{vii}-O(2)^i$	: 2,011(2)	$O(5)^{iv}-Cu(2)^{vii}-O(2)^i$	: 84,5(2)
$Cu(2)^{vii}-O(3)_{iii}$	: 1,934(3)	$O(5)^{iv}-Cu(2)^{vii}-O(3)_{iii}$	: 98,7(2)
$Cu(2)^{vii}-O(4)^{vi}$	: 1,920(3)	$O(5)^{iv}-Cu(2)^{vii}-O(4)^{vi}$	: 105,1(2)
$Cu(2)^{vii}-O(5)^{iv}$	: 2,219(3)	$O(5)^{iv}-Cu(2)^{vii}-O(7)^{vii}$	: 91,7(2)
$Cu(2)^{vii}-O(7)^{vii}$	: 1,997(4)	$O(2)_i-Cu(2)^{vii}-O(3)_{iii}$	: 91,9(1)
$Cu(2)^{vii}-Cu(1)$	: 3,372(3)	$O(3)_{iii}-Cu(2)^{vii}-O(4)^{vi}$	: 90,8(2)
		$O(4)^{vi}-Cu(2)^{vii}-O(7)^{vii}$	: 86,4(2)
		$O(7)^{vii}-Cu(2)^{vii}-O(2)^i$	: 89,2(1)

Tableau II.2.14.
Environnement du cuivre Cu(2)

Code de symétrie

i : x-1, y, z	v : 1-x, -y, -z	ix : 1-x, 1-y, -z
ii : 1-x, y-1/2, 1/2-z	vi : x-2, 1/2-y, z-1/2	x : 1-x, 1/2+y, 1/2-z
iii : -x, -y, -z	vii : -x, 1-y, -z	xi : 2-x, y-1/2, 1/2-z
iv : x-1, 1/2-y, z-1/2	viii : x, y-1, z	xii : x+1, y, z

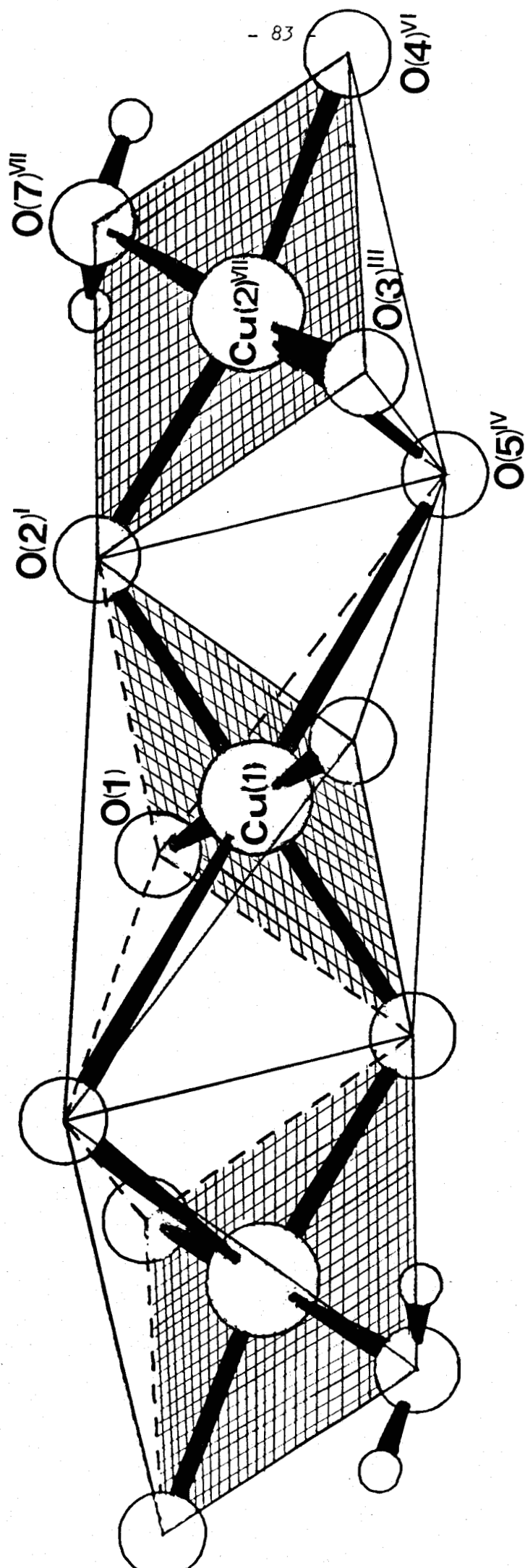


Figure II.2.1.1. Vue perspective de l'entité Cu_3O_{12} .

Enchaînement des polyèdres cuivriques

Deux polyèdres cuivriques Cu(2) s'associent à un polyèdre Cu(1) pour former un cluster Cu_3O_{12} centrosymétrique. L'association résulte de la mise en commun d'une arête oxygénée $\text{O}(2)^{\text{i}}-\text{O}(5)^{\text{iv}}$ pour $\text{Cu}(1)\text{Cu}(2)^{\text{vii}}$ (fig. II.2.1.). La distance entre les centres cuivriques ($3,372(3) \text{ \AA}$) est nettement supérieure à celle rencontrée dans les clusters à deux polyèdres du méthylphosphonate de cuivre ($d = 3,139 \text{ \AA}$) (6) ce qui limite toute interaction directe entre les centres métalliques.

II.2.8.2. Description de l'entité moléculaire phosphonocarboxylique.

Une vue perspective du groupement phosphonocarboxylique est représentée sur la figure. II.2.2. Les distances interatomiques et les angles les plus significatifs constituent le tableau II.2.15.

Les longueurs des deux liaisons C-O du groupement carboxylique ($1,245(5)$ et $1,275(5) \text{ \AA}$) sont en bon accord avec les valeurs relevées dans la littérature dans des carboxylates cuivriques (7,8 et 9). La proximité des longueurs contraste avec les formes acides dans lesquels la différence entre les deux liaisons est beaucoup plus marquée (10). Les deux oxygènes carboxyliques O(4) et O(5) sont engagés dans deux clusters Cu_3O_{12} différents et contribuent ainsi à l'enchaînement tridimensionnel. Le premier O(4) appartient à un polyèdre $\text{Cu}(2)^{\text{xi}}$ tandis que le second O(5) se situe sur l'arête commune à un octaèdre $\text{Cu}(1)^{\text{x}}$ et une pyramide $\text{Cu}(2)^{\text{iv}}$. Il est, en outre, assez faiblement lié puisque les longueurs des deux liaisons échangées sont respectivement égales à $2,948(3)$ et $2,219(3) \text{ \AA}$.

L'environnement du phosphore est tétraédrique. Il est constitué par les trois oxygènes O(1);O(2);O(3) et l'atome de carbone C(1). Les longueurs de liaisons P-O s'échelonnent entre $1,515(3)$ et $1,561(3) \text{ \AA}$. Il s'agit de valeurs proches de la moyenne entre la longueur d'une simple liaison ($1,70 \text{ \AA}$) et celle d'une double liaison ($1,40 \text{ \AA}$) phosphore-oxygène. Les oxygènes O(1) et O(3) appartiennent à deux polyèdres adjacents Cu(1) et $\text{Cu}(2)^{\text{viii}}$ d'un même cluster Cu_3O_{12} . Le troisième oxygène O(2) est commun à deux polyèdres Cu(1)^{xii} et $\text{Cu}(2)^{\text{ix}}$ d'un second cluster Cu_3O_{12} . Sa participation à deux polyèdres cuivriques entraîne un léger affaiblissement de sa liaison avec l'atome de phosphore ($1,561(3) \text{ \AA}$).

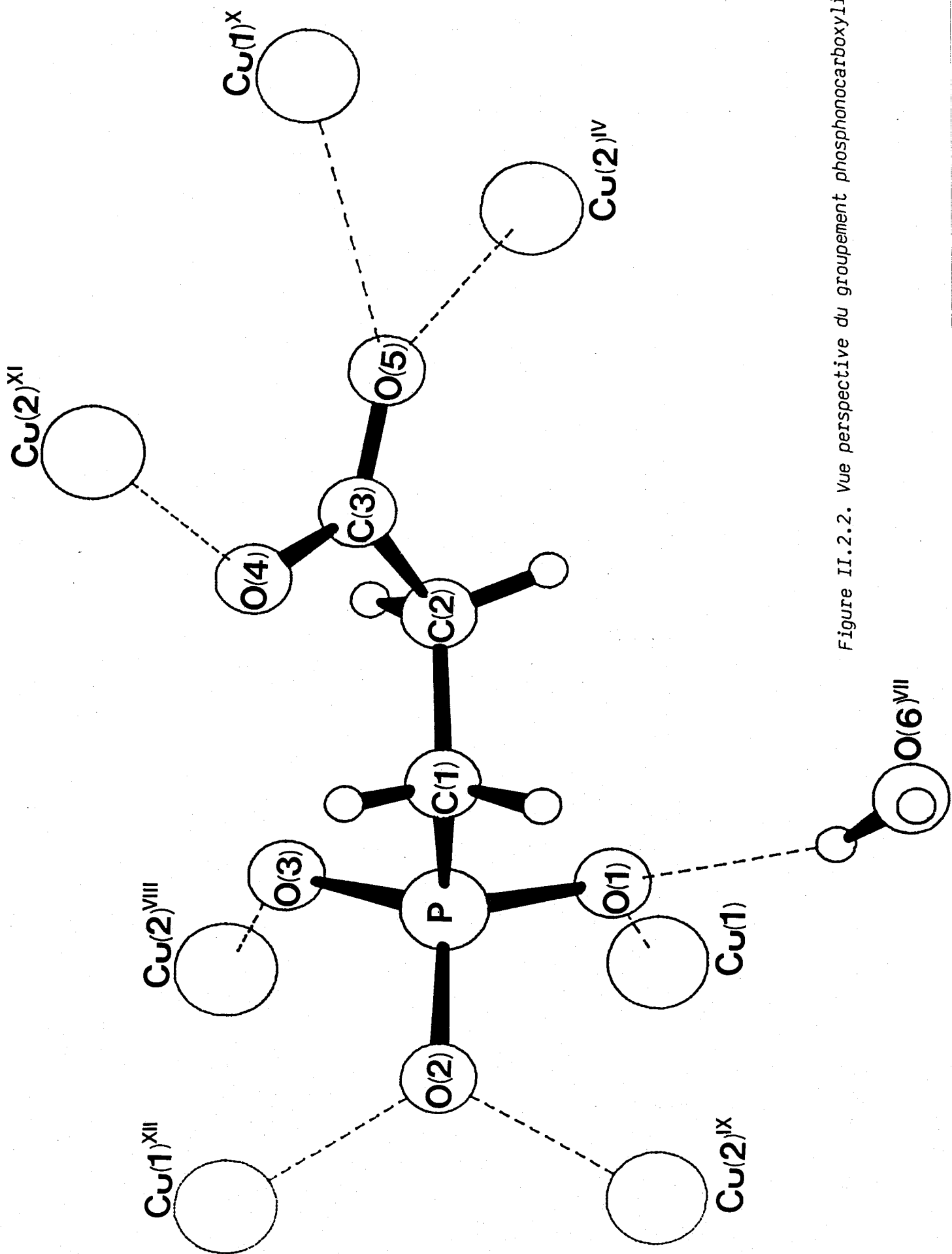


Figure II.2.2. Vue perspective du groupement phosphonocarboxylique.

- Distances

P-O(1)	: 1,530(3)	C(1)-C(2)	: 1,521(7)
P-O(2)	: 1,561(3)	C(2)-H(1C(2))	: 0,95(5)
P-O(3)	: 1,515(3)	C(2)-H(2C(2))	: 0,96(5)
P-C(1)	: 1,784(4)	C(2)-C(3)	: 1,510(5)
C(1)-H(1C(1))	: 1,00(5)	C(3)-O(4)	: 1,275(5)
C(1)-H(2C(1))	: 0,90(5)	C(3)-O(5)	: 1,245(5)

- Angles

C(1)-P-O(1)	: 108,0(4)	P-C(1)-C(2)	: 114,0(5)
C(1)-P-O(2)	: 107,9(4)	P-C(1)-H(1C(1))	: 111(6)
C(1)-P-O(3)	: 107,3(4)	P-C(1)-H(2C(1))	: 106(6)
O(1)-P-O(2)	: 108,8(3)	C(2)-C(1)-H(1C(1))	: 110(7)
O(2)-P-O(3)	: 110,1(4)	H(1C(1))-C(1)-H(2C(1))	: 108(11)
O(3)-P-O(1)	: 114,4(3)	H(2C(1))-C(1)-C(2)	: 107(7)
C(1)-C(2)-C(3)	: 114,7(6)	C(2)-C(3)-O(4)	: 115,5(6)
C(1)-C(2)-H(1C(2))	: 115(9)	C(2)-C(3)-O(5)	: 121,3(8)
C(1)-C(2)-H(2C(2))	: 110(7)	O(4)-C(3)-O(5)	: 123,1(8)
C(3)-C(2)-H(1C(2))	: 105(6)		
H(1C(2))-C(2)-H(2C(2))	: 107(12)		
H(2C(2))-C(2)-C(3)	: 105(6)		

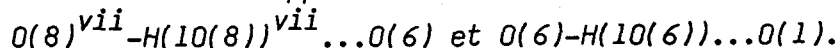
Tableau II.2.15.

Distances interatomiques (en Å) et angles de valence (en °)
dans le groupement phosphonocarboxylique.

II.2.8.3. Molécules d'eau d'hydratation et liaisons hydrogène.

Le complexe manifeste un degré d'hydratation élevé entraînant la présence d'un réseau important de liaisons hydrogène dont les distances interatomiques et les angles les plus significatifs sont reportés sur le tableau II.2.16. L'organisation de la structure d'hydratation manifeste un caractère assez original puisque une seule des quatre molécules d'eau (H(10(7)), H(20(7)), O(7)) est directement liée à un atome de cuivre par l'intermédiaire de son atome d'oxygène (fig. II.2.3.).

Les deux hydrogènes H(10(7)) et H(20(7)) de cette molécule sont impliqués dans deux liaisons hydrogène respectivement avec les molécules (H(10(6)), H(20(6)), O(6)) et (H(10(9)), H(20(9)), O(9)). La dernière molécule (H(10(8)), H(20(8)), O(8)) est maintenue par une liaison O(8)...H(10(9))-O(9). Deux liaisons supplémentaires accroissent la stabilité de l'édifice au niveau de la molécule (H(10(6)), H(20(6)), O(6)) qui échange deux liaisons supplémentaires :



Les oxygènes des quatre molécules d'eau (O(6), O(7), O(8) et O(9)) forment un réseau plan (fig. II.2.3.) d'équation :

$$0,48228x - 0,56788y - 0,66702z - 4,74513 = 0$$

Les distances des différents atomes par rapport au plan moyen valent respectivement :

$$O(6) : 0,005(5) \quad O(8) : 0,005(5)$$

$$O(7) : -0,005(4) \quad O(9) : -0,005(7)$$

Les plans sont liés deux à deux par des liaisons hydrogène échangées entre O(6) et O(8)^{vii} et entre O(6)^{vii} et O(8).

Les figures II.2.4. et II.2.5. montrent respectivement l'association tridimensionnelle des clusters Cu_3O_{12} et du réseau de molécules d'eau et la projection de la structure sur le plan xOz.

Molécules d'eau

O(6) - H(10(6)) : 0,81(10)	
O(6) - H(20(6)) : 0,79(10)	H(10(6)) - O(6) - H(20(6)) : 118(28)
O(7) - H(10(7)) : 0,86(9)	
O(7) - H(20(7)) : 0,84(5)	H(10(7)) - O(7) - H(20(7)) : 106(13)
O(8) - H(10(8)) : 0,95(10)	
O(8) - H(20(8)) : 0,97(20)	H(10(8)) - O(8) - H(20(8)) : 106(28)
O(9) - H(10(9)) : 0,88(5)	
O(9) - H(20(9)) : 0,83(10)	H(10(9)) - O(9) - H(20(9)) : 115(20)

Liaisons Hydrogène

O(1) ^{vii} ...O(6)	: 2,899(6)	O(1) ^{vii} -H(10(6))-O(6)	: 159(28)
O(8)...O(9)	: 2,836(9)	O(8)-H(10(9))-O(9)	: 169(19)
O(9)...O(7)	: 2,782(6)	O(9)-H(20(7))-O(7)	: 170(21)
O(7)...O(6)	: 2,696(6)	O(7)-H(10(7))-O(6)	: 168(28)
O(6)...O(8) ^{vii}	: 2,830(9)	O(6)-H(10(8)) ^{vii} -O(8) ^{vii}	: 152(25)

Tableau II.2.16.

Distances interatomiques (Å) et angles significatifs (°)
dans les molécules d'eau et liaisons hydrogène.

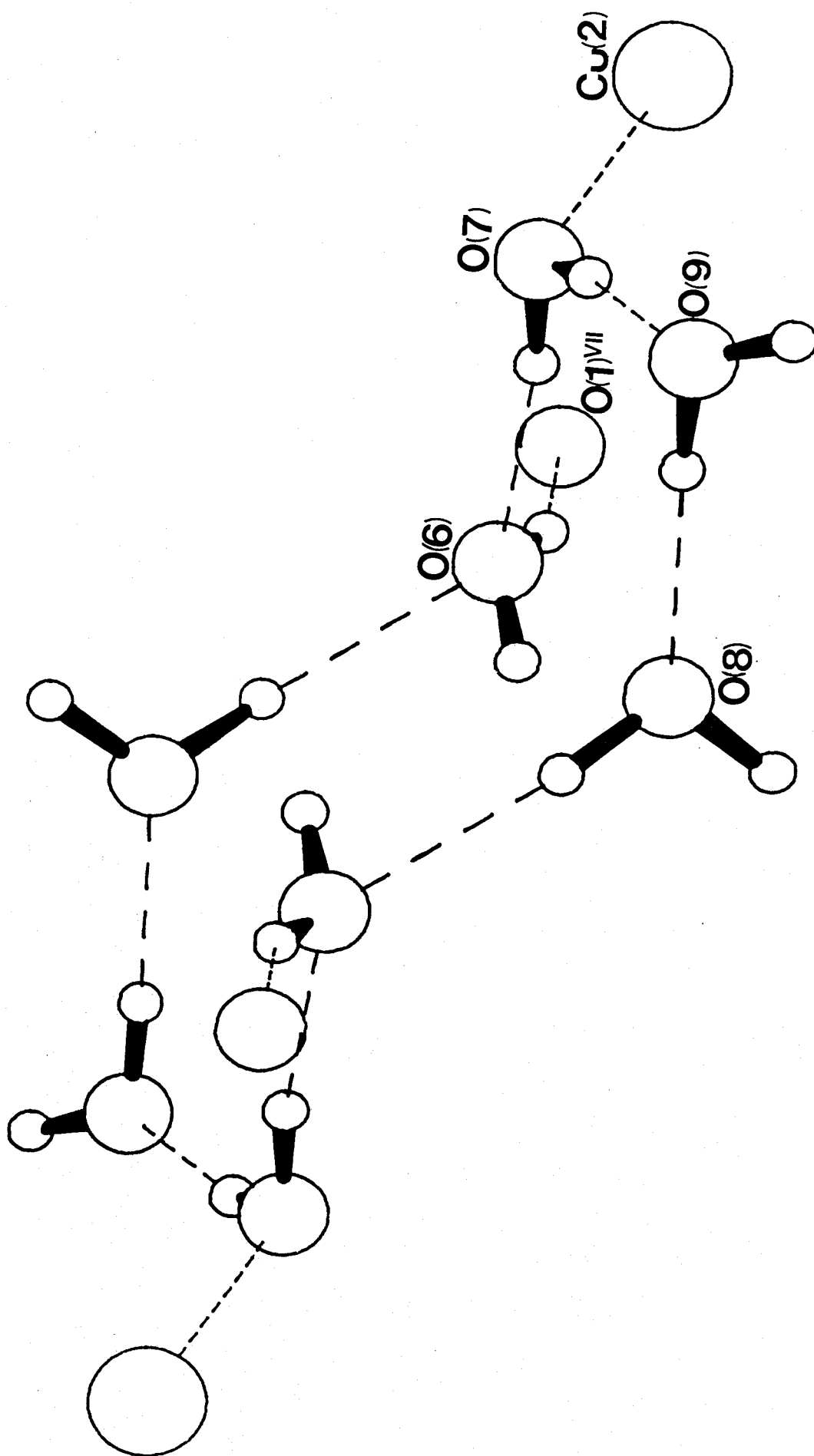


Figure II.2.3. Vue perspective du réseau de molécules d'eau.

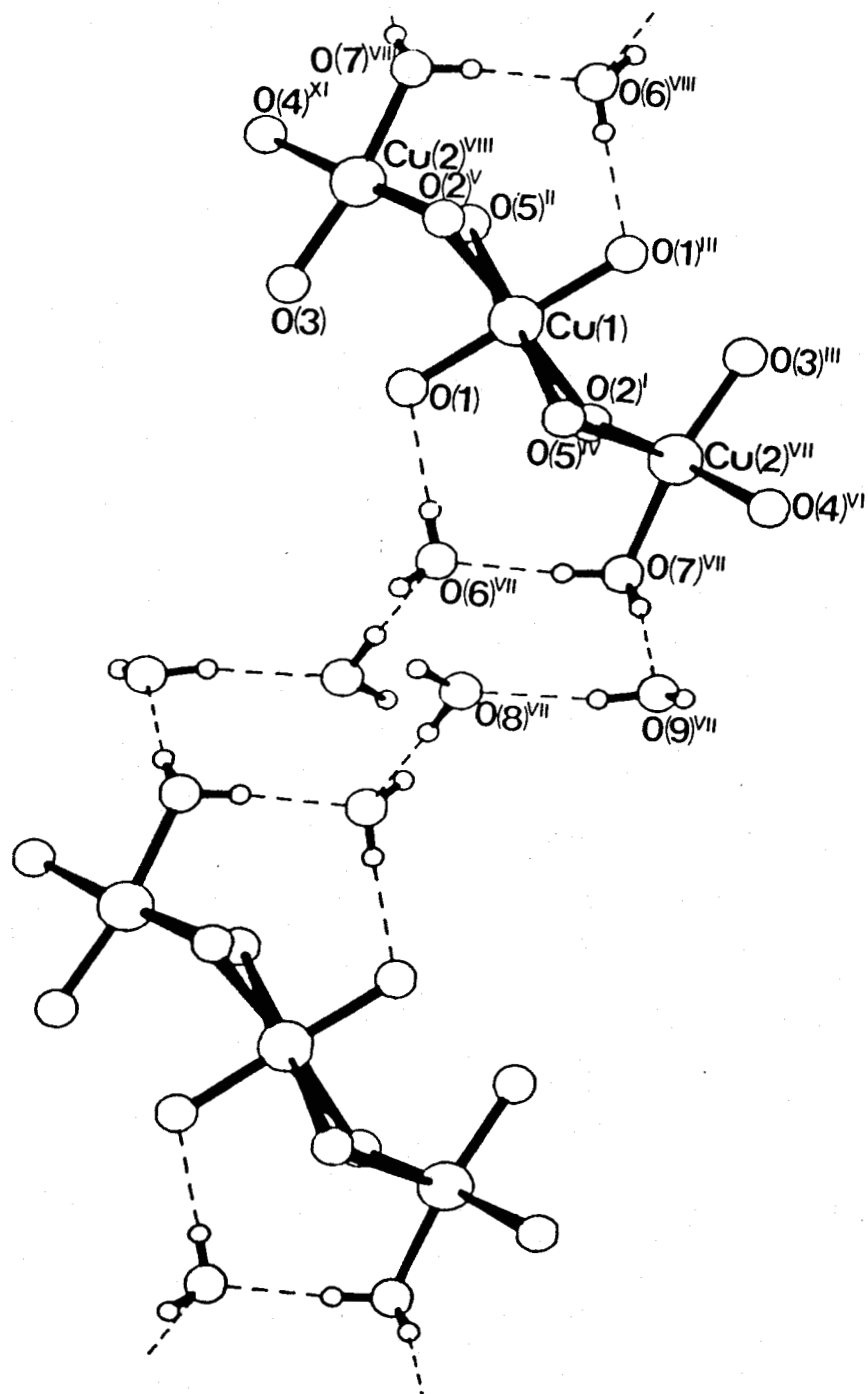


Figure II.2.4. Vue perspective de l'enchaînement des entités Cu_3O_{12} par l'intermédiaire du réseau de molécules d'eau.

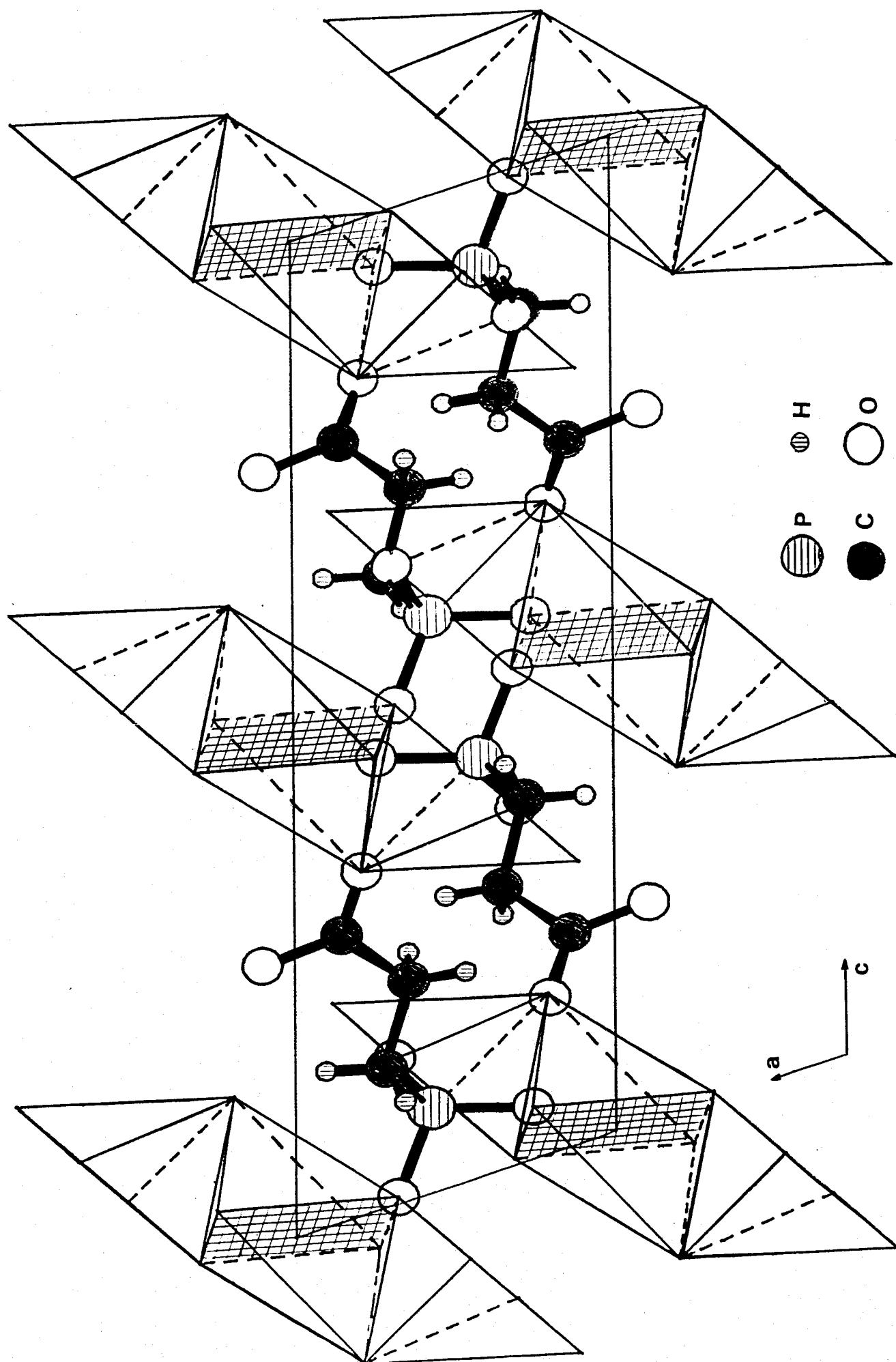
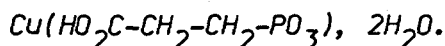


Figure II.2.5. Projection de la structure sur le plan xoz.

II.3. ETUDE STRUCTURALE DU COMPLEXE ACIDE :



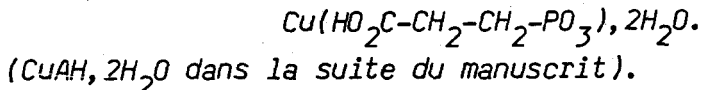
II.3.1. Préparation des monocristaux :

Comme dans le cas du complexe neutre, le complexe acide est obtenu par action de l'hydroxycarbonate de cuivre $\text{CaCO}_3, \text{Cu}(\text{OH})_2$ sur l'acide 3-phosphonopropionique.

Des monocristaux de qualité suffisante ont été obtenus en utilisant le mode opératoire ci-dessous :

520 mg d'hydroxycarbonate de cuivre sont additionnés à 120ml d'une solution $6,5 \times 10^{-2}$ molaire d'acide 3-phosphonopropionique maintenue sous agitation intense. Après filtration, le filtrat recueilli est ajouté à 80ml de la solution $6,5 \times 10^{-2}$ M d'acide. L'ensemble est alors thermostaté à 40°C . Au bout de deux à trois semaines, la solution laisse déposer des monocristaux en forme de plaquettes qui sont extraits et lavés à l'eau distillée.

L'analyse thermogravimétrique et le dosage du cuivre, effectués sur des monocristaux broyés, permettent d'identifier le complexe acide dihydraté de formule :



II.3.2. Etude radiocristallographique :

Le monocristal sélectionné pour l'étude structurale est une plaquette de section parallélépipédique et de dimensions $450 \times 440 \times 50 \mu$

Un cliché de cristal tournant, effectué en choisissant l'arête principale de la plaquette comme axe de rotation, conduit à un paramètre de maille c , suivant l'axe de rotation, égal à $20,86(5) \text{\AA}$.

L'étude des strates perpendiculaires à $c : h k 0, h k l$ et $h k 2$ a été réalisée par la méthode de Weissenberg.

Leur examen montre l'existence de deux miroirs perpendiculaires conformément au groupe de Laue orthorhombique mmm . Les paramètres de la maille directe correspondante s'établissent à :
 $a = 8,05(2), b = 9,17(2) \text{\AA}.$

Les réflexions satisfont en outre aux conditions d'existence: $0kl : k = 2n; h0l : l = 2n; hk0 : h = 2n$ définissant sans ambiguïté le groupe d'espace $Pbca$.



II.3.3. Densité et nombre de groupements formulaires par maille :

La densité du complexe a été déterminée par la méthode de flottation. Un monocristal de formule $\text{CuAH}, 2\text{H}_2\text{O}$ est en équilibre isostatique avec un mélange de dibromométhane ($d = 2,482$) - dibromo-1-3-propane ($d = 1,977$) dans des proportions correspondant à un liquide de densité 2,126. Ceci traduit la présence de huit groupements formulaires $\text{CuAH}, 2\text{H}_2\text{O}$ par maille ($d_{\text{calc}} = 2,13$).

II.3.4. Mesure des intensités diffractées :

La maille cristalline déterminée à partir des 25 réflexions sélectionnées lors de la recherche initiale conduit à la maille ci-dessous, en très bon accord avec les résultats de l'étude photographique :

$$a = 8,131(3); b = 9,163(8); c = 21,016(4)\text{\AA};$$

$$V = 1566(2)\text{\AA}^3$$

L'enregistrement des intensités a été réalisé pour une unité asymétrique ($1/8$ d'espace réciproque) dans l'intervalle :

$$2 \leq \theta \leq 25, 0 \leq h \leq 9, 0 \leq k \leq 10, 0 \leq l \leq 24$$

$$\text{Les réflexions de contrôle : } (12\bar{5}), (10\bar{6}), (12\bar{3})$$

ont été mesurées toutes les 85 réflexions. L'écart maximum relatif $\Delta I/I$ enregistré vaut $5 \cdot 10^{-2}$. 1634 réflexions ont été exploitées parmi lesquelles il demeure, après corrections de Lorentz polarisation, 1021 réflexions indépendantes d'intensité $I > 3\sigma(I)$.



II.3.5. Positionnement et affinement des coordonnées des atomes de cuivre :

Comme dans le cas du complexe neutre, la localisation des atomes de cuivre a été réalisée à partir d'une synthèse de Patterson.

Les sections de Harker les plus significatives dans le groupe Pbca sont les sections: $w = 0$ (vecteurs: $1/2 \pm 2x; 1/2; 0$);

$$w = 0,5 \text{ (vecteurs: } 0; 1/2 \pm 2y; 0,5\text{);}$$

$$u = 0,5 \text{ (vecteurs: } 0,5; 1/2 \pm 2y; 2z\text{).}$$

Le tableau II.3.1. rassemble les valeurs des principaux maximums relevés sur la synthèse.

n° pic	u	v	w
1	0	0,5	0
2	0,5	0,25	0,047
3	0,5	0,75	0,047
4	0,5	0	0,453
5	0,5	0,5	0,453
6	0	0,25	0,5
7	0	0,75	0,5

Tableau II.3.1.

Pics révélés sur la synthèse de Patterson.

La section $w = 0$ conduit à une coordonnée $x = 0,25$ (maximum n° 1). La coordonnée y a été déterminée sur la section $w = 0,5$ (maximums 6 et 7) et fixée à 0,125. Cette valeur est conforme aux maximums présents en section $u = 0,5$ (pics 2 à 5) qui permettent en outre de déterminer la coordonnée $z = 0,023$. Cet ensemble correspond à une position générale de multiplicité 8 du groupe $Pbca$, compatible avec le nombre de groupements formulaires par maille.

L'affinement des coordonnées a été réalisé à partir de 1021 intensités correspondant à $1/8$ d'espace réciproque. Au bout de 3 cycles, le facteur de reliabilité se stabilise à 0,48 pour des valeurs affinées :

$$x = 0,2635(9); y = 0,1413(6); z = 0,0214(2); B_{iso} = 0,6(2)$$

II.3.6. Mise en évidence des atomes légers :

Celle-ci a été réalisée sur les synthèses de Fourier différence effectuées en attribuant aux phases les valeurs calculées, dans un premier temps, à partir des positions des seuls atomes de cuivre. Leur contribution à la densité électronique totale, au demeurant relativement limitée, et l'existence de coordonnées proches de valeurs particulières génèrent une distribution électronique résiduelle assez complexe. Celle-ci se caractérise notamment par la présence d'un nombre de maximums deux fois plus élevés que celui des atomes à localiser. Il a donc été nécessaire, à ce niveau, d'effectuer un tri parmi les va-

leurs relevées . Ceci a été réalisé en analysant les distances interatomiques et les angles de valence ce qui a permis d'identifier avec certitude quatre atomes en position générale correspondant au phosphore et à trois oxygènes. L'introduction de leurs coordonnées dans le processus d'affinement conduit aux valeurs du tableau II.3.2. et s'accompagne d'une diminution significative de la valeur du facteur R qui se stabilise à 0,26.

Atome	x	y	z	$B_{iso}(\text{\AA}^2)$
Cu	0,2568(7)	0,1411(4)	0,0210(2)	1,1(1)
P	0,902(1)	0,107(1)	0,068(4)	1,0(2)
O(1)	0,759(5)	0,001(3)	0,050(1)	2,0(5)
O(2)	0,061(3)	0,030(2)	0,071(1)	0,2(4)
O(3)	0,901(4)	0,251(4)	0,030(2)	2,1(6)

Tableau II.3.2.

Une nouvelle synthèse de Fourier différence montre alors la disparition des artéfacts évoqués précédemment. Elle caractérise en outre l'existence de sept maximums de densité que nous avons attribués aux trois atomes de carbone et deux atomes d'oxygène de la chaîne phosphonocarboxylique et aux deux atomes d'oxygène des molécules d'eau d'hydratation.

Après affinement, les coordonnées obtenues sont celles reprises dans le tableau II.3.3. Elles s'accompagnent d'une diminution du facteur de reliabilité ($R = 0,07$) et d'une amélioration notable des valeurs des facteurs d'agitation thermique isotrope.

L'introduction et l'affinement de coefficients d'agitation thermique anisotrope et d'un facteur d'extinction secondaire abaisse encore la valeur de R à 0,042. La synthèse de Fourier différence permet alors de localiser l'ensemble des atomes d'hydrogène. Leur introduction dans l'affinement, en leur affectant un facteur d'agitation thermique isotrope fixé à la valeur du B_{iso} équivalent de l'atome auquel ils sont liés, conduit à un facteur de reliabilité de 0,039.

Les tableaux II.3.4. et II.3.5. présentent les coordonnées atomiques, les coefficients d'agitation thermique et les écarts types relevés lors du cycle final.

Atome	x	y	z	$B_{iso}(\text{\AA}^2)$
Cu	0,2497(1)	0,1406(1)	0,0212(1)	1,12(2)
P	0,9038(2)	0,1085(2)	0,0683(1)	0,95(4)
O(1)	0,7722(9)	-0,0001(7)	0,0488(3)	1,8(1)
O(2)	0,0782(8)	0,0428(7)	0,0691(3)	1,2(1)
O(3)	0,9061(8)	0,2459(7)	0,0276(3)	1,6(1)
C(1)	0,856(1)	0,163(1)	0,1497(4)	1,6(2)
C(2)	0,618(2)	0,534(1)	0,1951(5)	2,4(2)
C(3)	0,370(2)	0,080(1)	0,2357(5)	2,3(2)
O(4)	0,302(1)	0,188(1)	0,2158(4)	1,5(1)
O(5)	0,446(1)	-0,013(1)	0,1976(5)	1,6(1)
O(6)	0,2724(9)	0,2849(7)	0,0922(2)	4,2(2)
O(7)	0,4541(8)	0,0131(7)	0,0746(3)	3,9(2)

Tableau II.3.3.

Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope
des atomes non hydrogène.

Atomes	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Cu	2497(1)	1405(1)	220(1)	480(10)	376(9)	46(2)	-57(9)	23(4)	-6(2)
P	9038(1)	1087(1)	682(1)	360(20)	360(20)	360(20)	0(2)	1(7)	-17(6)
O(1)	7724(5)	-2(4)	484(1)	56(7)	68(6)	8(1)	-16(6)	4(2)	-10(2)
O(2)	10780(5)	426(4)	688(2)	56(6)	44(5)	6(1)	2(5)	1(2)	4(2)
O(3)	9064(5)	2464(4)	277(1)	71(7)	57(5)	7(1)	1(6)	3(2)	0(2)
C(1)	8567(8)	1605(8)	1491(2)	8(1)	60(8)	5(1)	0(1)	-5(4)	1(3)
C(2)	8808(1)	360(8)	1956(3)	15(2)	8(1)	6(2)	0(1)	-5(4)	1(3)
C(3)	8708(9)	805(8)	2642(2)	11(1)	8(1)	7(2)	-10(9)	6(4)	4(3)
O(4)	8033(8)	1862(7)	2842(2)	27(2)	14(1)	8(1)	7(1)	-2(3)	4(3)
O(5)	9442(9)	-133(7)	3017(2)	28(2)	14(1)	9(1)	8(1)	7(4)	0(3)
O(6)	2717(6)	2851(4)	917(2)	90(8)	40(5)	7(1)	-14(6)	2(3)	0(2)
O(7)	4521(5)	137(5)	746(2)	61(8)	49(6)	10(1)	-2(6)	3(3)	-2(2)

Tableau II.3.4.

Coordonnées fractionnaires ($\times 10^4$ Cu, P, O et C) et
Coefficients d'agitation thermique anisotrope ($\times 10^5$ Cu, P et $\times 10^4$ O et C)
du complexe $\text{Cu}(\text{H}_2\text{OC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{PO}_3), 2\text{H}_2\text{O}$.

Atome	x	y	z	$B_{iso}(\text{\AA}^2)$
H(1C(1))	940(10)	240(10)	163(4)	1,6
H(2C(1))	730(10)	170(10)	151(4)	1,6
H(1C(2))	899(10)	-51(10)	187(4)	2,4
H(2C(2))	990(10)	10(10)	191(5)	2,4
H(10(6))	340(10)	350(10)	85(4)	4,2
H(20(6))	520(10)	30(10)	75(5)	4,2
H(10(7))	270(10)	250(1)	129(4)	3,9
H(20(7))	447(10)	-60(10)	70(4)	3,9
HO(5)	875(10)	-47(10)	314(5)	1,6

Tableau II.3.5.

Coordonnées fractionnaires ($\times 10^3$) et facteurs de température isotrope des atomes d'hydrogène du complexe $\text{Cu}(\text{HO}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{PO}_3), 2\text{H}_2\text{O}$.

II.3.7. Description de la structure :

II.3.7.1. Environnement des atomes de cuivre.

Les atomes de cuivre manifestent une coordinence pyramidale à base carrée. Les distances interatomiques, les angles les plus significatifs et les codes de symétrie sont rassemblés dans le tableau II.3.6.

Cu - O(1) ⁱ	: 1,959(4)	O(1) ⁱ - Cu - O(7) _{ii}	: 95,6(3)
Cu - O(2) _{ii}	: 1,939(4)	O(1) ⁱ - Cu - O(2) _{iii}	: 90,8(3)
Cu - O(3) _{iii}	: 1,940(4)	O(1) ⁱ - Cu - O(3) _{iii}	: 90,9(3)
Cu - O(6)	: 1,997(4)	O(2) _{ii} - Cu - O(6)	: 89,4(3)
Cu - O(7)	: 2,308(4)	O(2) _{ii} - Cu - O(7)	: 91,7(3)
		O(3) _{iii} - Cu - O(6)	: 88,8(3)
		O(3) _{iii} - Cu - O(7)	: 93,4(3)

code de symétrie

i : 1-x, $\bar{y}$, $\bar{z}$	iv : 1/2+x, y, 1/2-z	vii : x + 1, y, z
ii : x-1, y, z	v : 3/2-x, y + 1/2, z	viii : 3/2-x, y-1/2, z
iii : x-1/2, 1/2-y, $\bar{z}$	vi : x + 1/2, 1/2-y, $\bar{z}$	ix : 1/2-x, y, 1/2-z
		x : $\bar{x}$, $\bar{y}$, $\bar{z}$

Tableau II.3.6.

Distances interatomiques (Å) et angles de valence (°)
dans le polyèdre cuivrique

La figure II.3.1. représente une vue de cet environnement. L'atome de cuivre se situe pratiquement dans le plan de base (tableau II.3.7.). Dans ce plan les atomes d'oxygène O(1)ⁱ, O(2)_{ii} et O(3)_{iii} appartiennent à trois fonctions phosphoniques différentes. Le dernier oxygène O(6) est celui de la première molécule d'eau d'hydratation. L'oxygène axial O(7) correspond à la seconde molécule d'eau

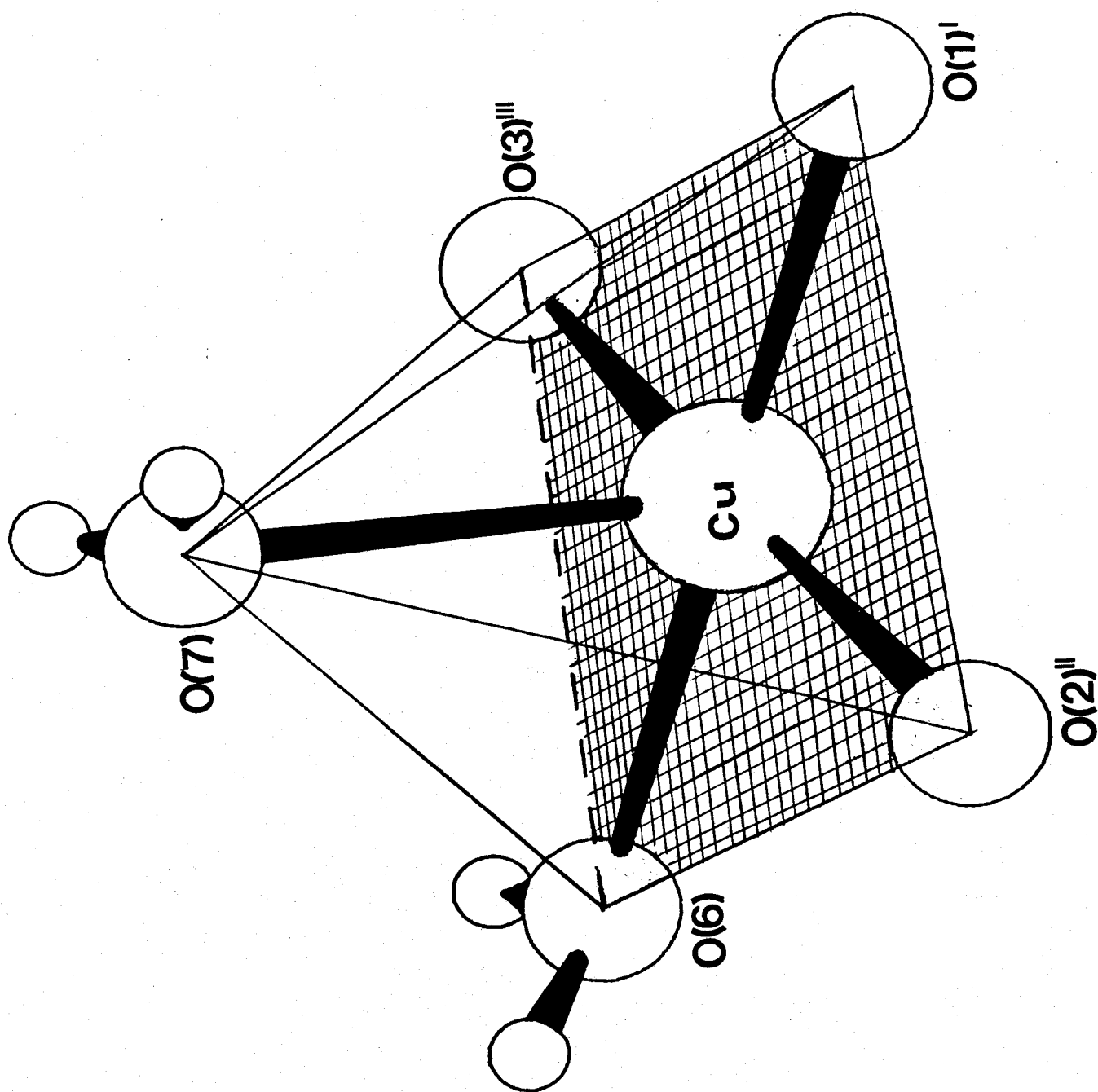


Figure II.3.1. Vue perspective de l'environnement de l'atome de cuivre.

$$-0,7199x + 0,5594y - 0,4109z - 0,8781 = 0$$

Cu	:	-0,047(1)	O(3) ⁱⁱⁱ	:	0,039(4)
O(1) ⁱ	:	0,036(4)	O(6)	:	-0,041(5)
O(2) ⁱⁱ	:	0,046(4)			

Tableau II.3.7.

Equation du plan moyen de base de la pyramide
et distances (Å) des atomes à ce plan.

La principale caractéristique du polyèdre de coordination est l'existence de trois liaisons fortes de longueur inférieure à 1,96Å avec les fonctions phosphoniques.

Les polyèdres cuivriques sont associés par paires par l'intermédiaire des tétraèdres de phosphore avec qui ils échangent un sommet (fig. II.3.2.)

II.3.7.2. Groupement phosphonocarboxylique.

Le tableau II.3.8. rassemble les caractéristiques géométriques de l'enchaînement. La figure II.3.3. en représente une vue perspective. L'environnement tétraédrique de l'atome de phosphore (O(1), O(2), O(3), C(1)) montre des longueurs de liaison et des angles comparables à ceux du complexe neutre. Chacun de ces oxygènes appartient à un environnement pyramidal cuivrique différent.

Les longueurs des liaisons C-O de la fonction carboxylique sont par contre nettement différentes (1,192(9) et 1,312(9)Å). Ceci est en accord avec la présence d'un atome d'hydrogène lié à l'oxygène O(5).

II.3.7.3. Molécules d'eau et liaisons hydrogène.

Le tableau II.3.9. présente les distances et les angles des molécules d'eau d'hydratation ainsi que les distances des liaisons hydrogène.

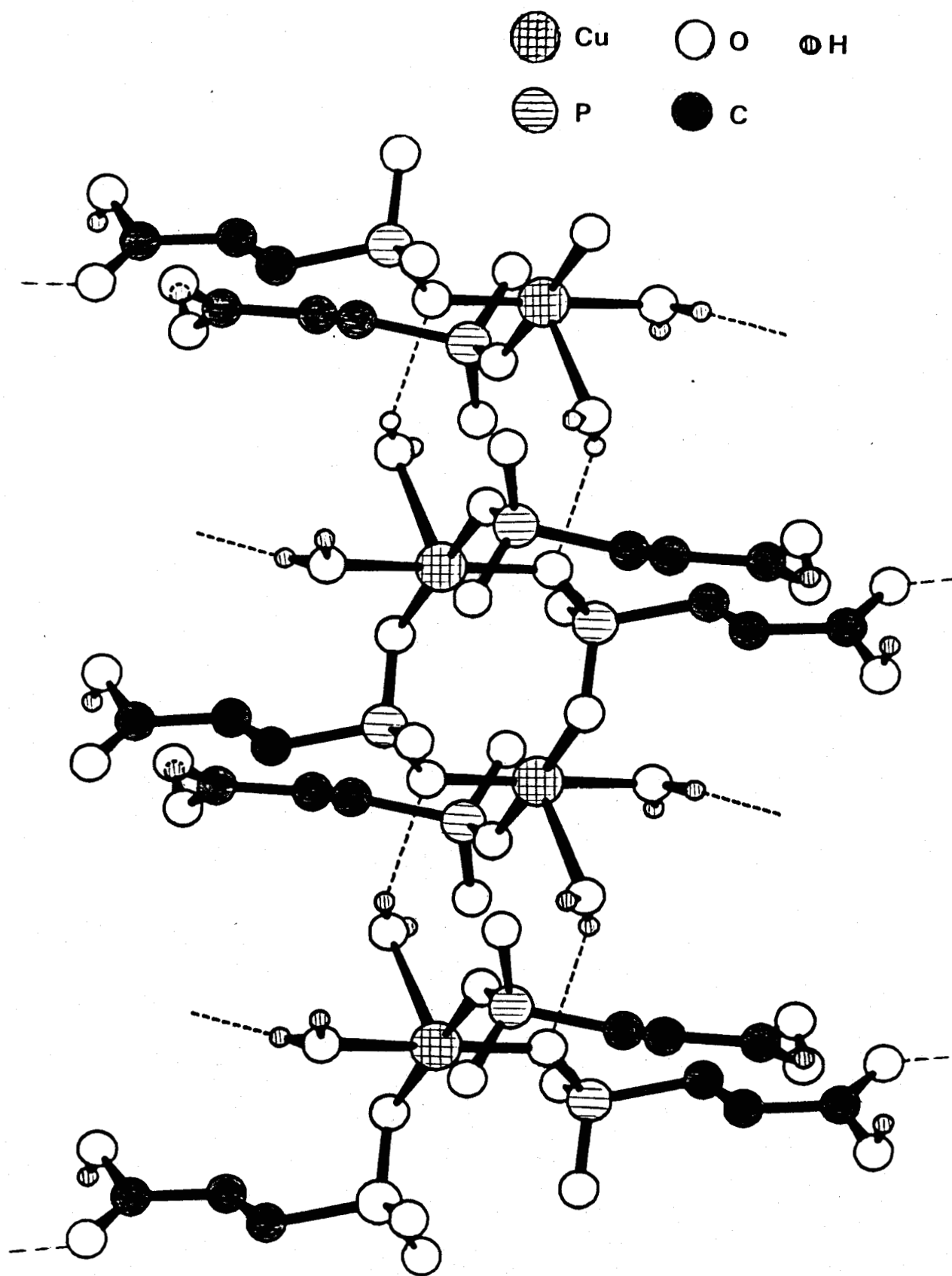


Figure 11.3.2. Vue tridimensionnelle de l'enchaînement des polyèdres cuivriques.

(Les atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone sont omis pour question de clarté.)

Distances.

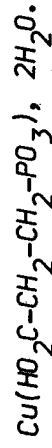
P-O(1)	: 1,521(5)	C(1)-H(1C(1))	: 1,022(9)
P-O(2)	: 1,541(5)	C(1)-H(2C(1))	: 0,963(9)
P-O(3)	: 1,523(5)	C(2)-H(1C(2))	: 1,052(9)
P-C(1)	: 1,807(6)	C(2)-H(2C(2))	: 1,024(9)
C(1)-C(2)	: 1,516(9)	O(5)-H(O(5))	: 0,786(7)
C(2)-C(3)	: 1,498(9)		
C(3)-O(4)	: 1,192(9)		
C(3)-O(5)	: 1,312(9)		

Angles.

C(1)-P-O(1)	: 106,3(6)	P-C(1)-H(1C(1))	: 108(8)
C(1)-P-O(2)	: 106,9(6)	P-C(1)-H(2C(1))	: 106(9)
C(1)-P-O(3)	: 108,0(6)	C(2)-C(1)-H(1C(1))	: 105(9)
O(1)-P-O(2)	: 112,9(6)	C(2)-C(1)-H(2C(1))	: 101(9)
O(2)-P-O(3)	: 108,6(5)	H(1C(1))-C(1)-H(2C(1))	: 123(21)
O(3)-P-O(1)	: 113,8(6)	C(1)-C(2)-H(1C(2))	: 113(10)
P-C(1)-C(2)	: 112(1)	C(1)-C(2)-H(2C(2))	: 111(10)
C(1)-C(2)-C(3)	: 114(1)	C(3)-C(2)-H(1C(2))	: 109(10)
C(2)-C(3)-O(4)	: 126(1)	C(3)-C(2)-H(2C(2))	: 104(10)
C(2)-C(3)-O(5)	: 112(1)	H(1C(2))-C(2)-H(2C(2))	: 106(20)
O(4)-C(2)-O(5)	: 122(2)	C(3)-O(5)-H(O(5))	: 98(1)

Tableau II.3.8.

Distances interatomiques (Å) et angles significatifs (°)
dans la chaîne phosphonopropionique du complexe



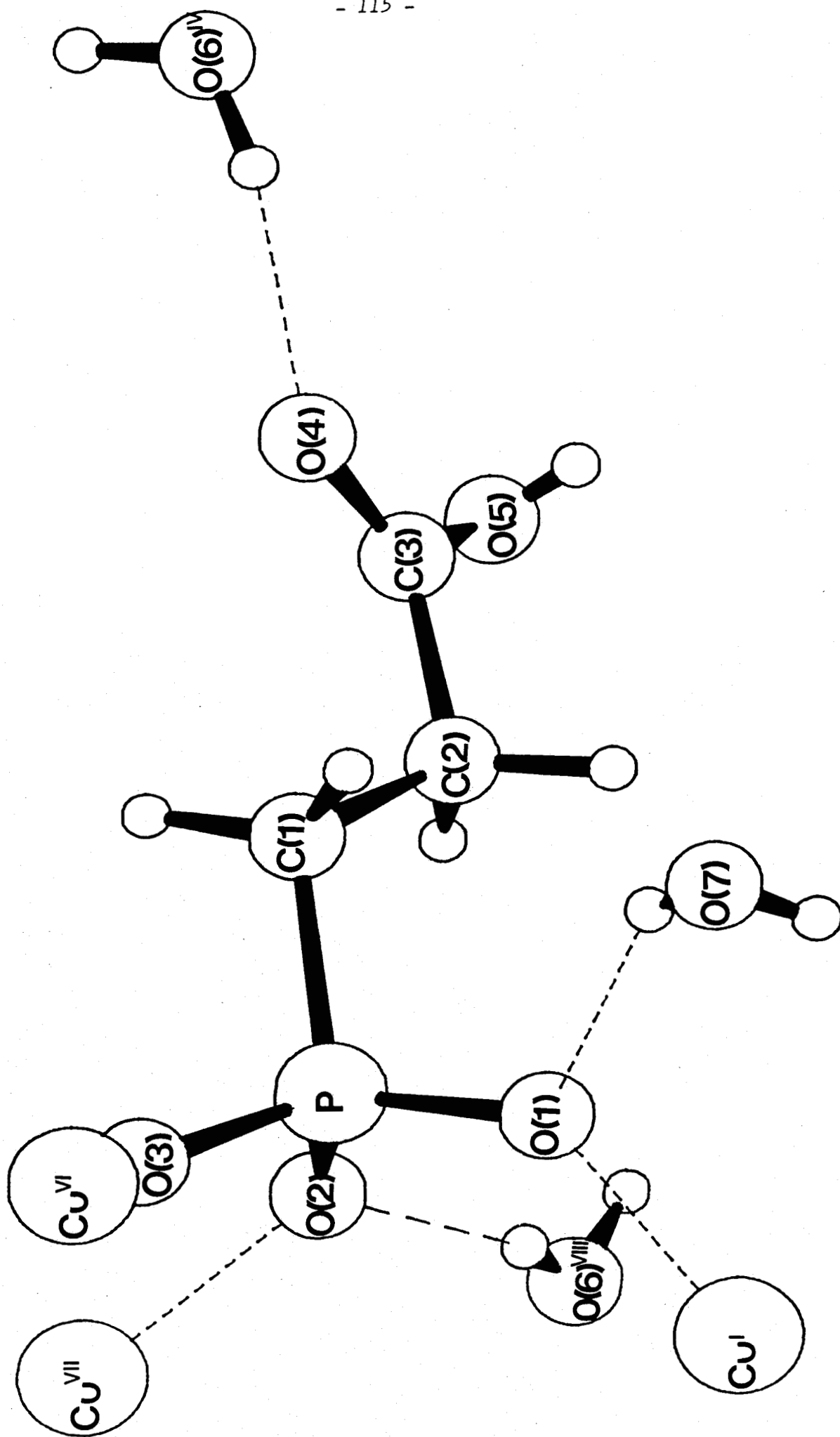


Figure II.3.3. Vue perspective du groupement phosphonocarboxylique.

Les deux molécules d'eau participent à la cohésion de l'édifice en établissant des liaisons hydrogène. La molécule d'eau, en position axiale dans le polyèdre cuivrique, échange une liaison hydrogène avec un oxygène phosphonique (O(1)) du plan de base d'un second polyèdre cuivrique formant ainsi des cycles à six chaînons. (Fig. II.3.4.)

Deux autres liaisons hydrogène renforcent la cohésion. Elles sont échangées entre la molécule d'eau du plan de base, un oxygène phosphonique d'une part (O(2)^v), et un oxygène carboxylique d'autre part (O(4)^{ix}).

La figure II.3.5. montre la projection de la structure dans le plan (b, c).

Molécules d'eau

O(6) - H(10(6))	: 0,858(9)	H(10(6)) - O(6) - H(20(6))	: 117(21)
O(6) - H(20(6))	: 0,835(9)	H(10(7)) - O(7) - H(20(7))	: 113(30)
O(7) - H(10(7))	: 0,775(9)		
O(7) - H(20(7))	: 0,785(9)		

liaisons hydrogène

O(6)...O(4) ^{ix}	: 2,773(7)	O(6) - H(10(6)) - O(4) ^{ix}	: 169(28)
O(6)...O(2) ^v	: 2,704(6)	O(6) - H(20(6)) - O(2) ^v	: 160(24)
O(7)...O(1)	: 2,766(7)	O(7) - H(10(7)) - O(1)	: 148(26)

Tableau II.3.9.

Distances interatomiques (Å) et angles significatifs (°)
dans les molécules d'eau et liaisons hydrogène.

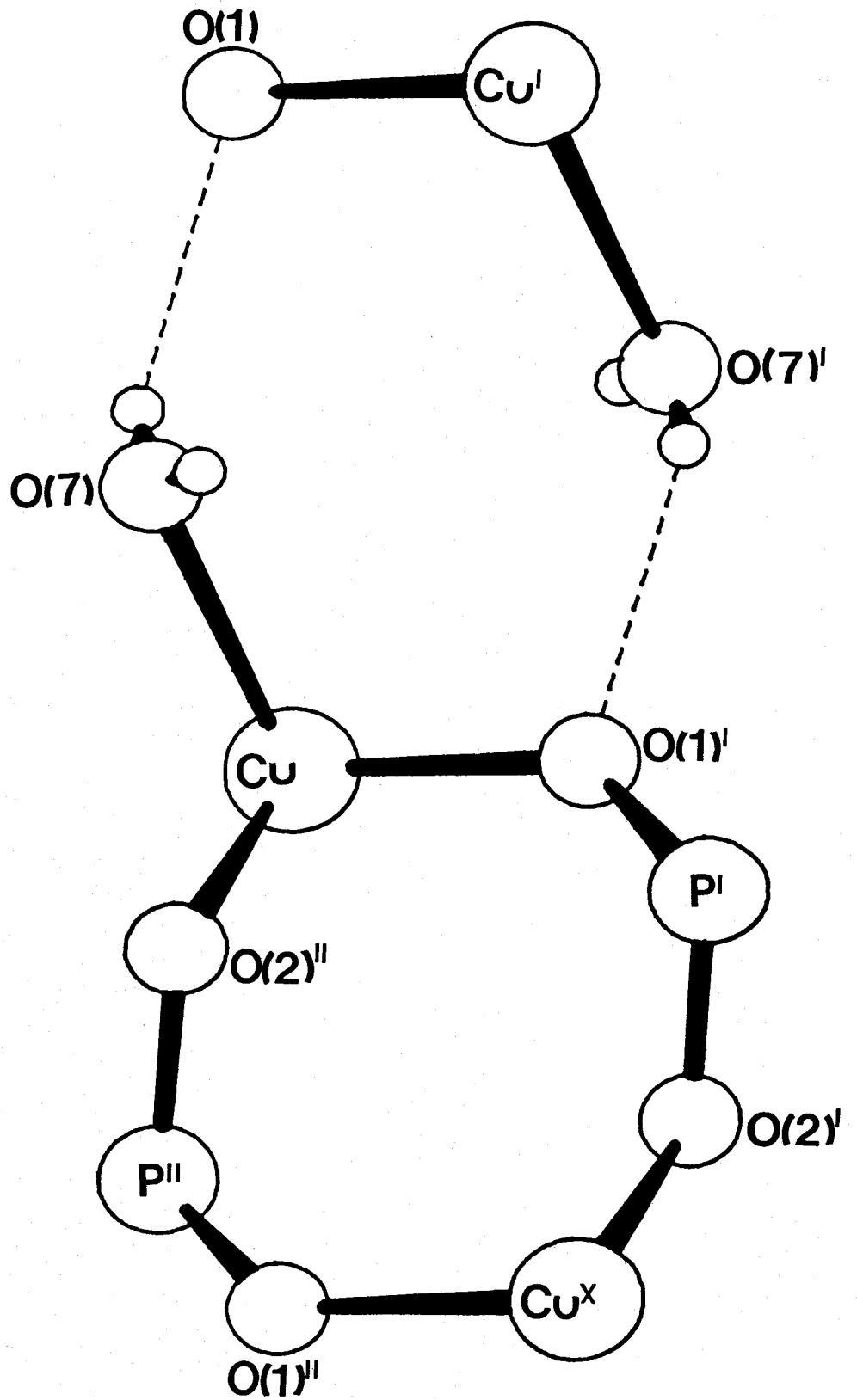
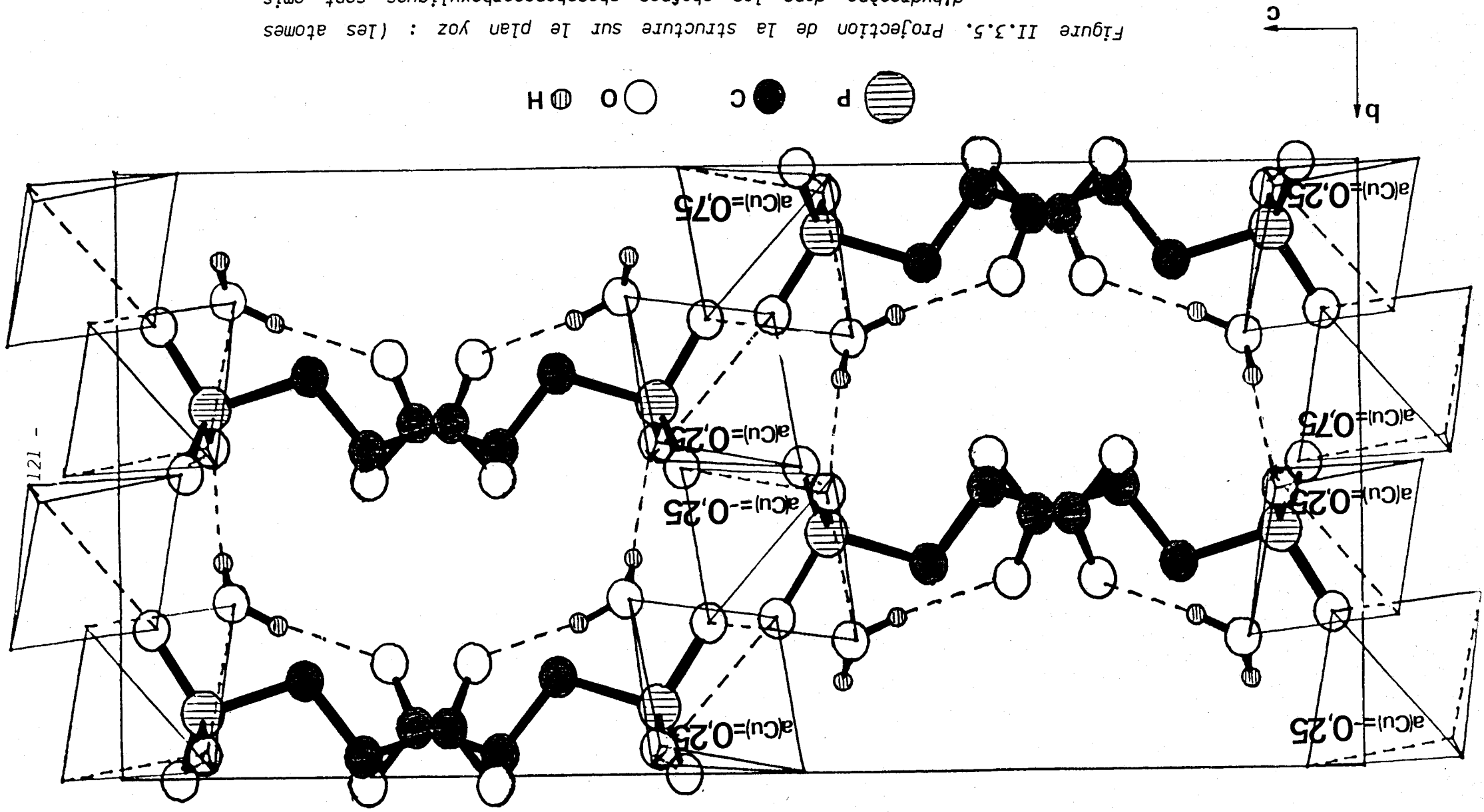


Figure II.3.4. Vue perspective des cycles (à six et huit chaînons) formés par association des polyèdres du cuivre avec ceux du phosphore.

Figure II.3.5. Projection de la structure sur le plan yz : (les atomes d'hydrogène dans les chaînes phosphonocarboxyliques sont omis pour question de clarté).



II.4 EVOLUTIONS STRUCTURALES DES COMPLEXES CUIVRIQUES DES ACIDES PHOSPHONIQUES :

Nous disposons, à la suite du travail de HOUTTEMANE (6 et 12) et du nôtre, d'un ensemble de données structurales concernant quatre complexes cristallisés issus de solutions où ont été mis en présence un acide phosphonique et un sel de cuivre.

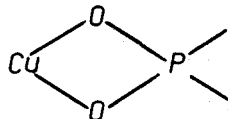
Le tableau II.4.1. rassemble un choix de résultats expérimentaux issus à la fois des études en solution et des déterminations structurales. Nous y avons joint, dans un souci de comparaison, les données relatives au phosphate de cuivre (5 et 13).

En ce qui concerne les formes cristallisées, nous constatons que quel que soit le type de coordinence de l'atome de cuivre (4+1 ou 4+2), l'environnement oxygéné phosphonique possède toujours trois liaisons Cu-O de longueur voisine de 1,95 Å. Il s'agit là sans doute d'un facteur déterminant pour la stabilité des composés étudiés.

Dans le cas des composés étudiés par HOUTTEMANE (6 et 12), le passage d'une coordinence pyramidale à base carrée observée dans $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{PO}_3)$ à un polyèdre octaédrique dans $\text{Cu}(\text{CH}_2\text{OHPO}_3)$ pourrait être à l'origine d'une plus grande stabilité du second complexe par rapport au premier. En outre, la formation d'un cycle à cinq chaînons, faisant intervenir un oxygène phosphonique et l'oxygène du groupement hydroxyle d'une même molécule, c'est à dire la formation d'un chélate, doit être un facteur de stabilisation déterminant. Mais l'absence d'étude physicochimique, comme l'analyse thermogravimétrique, des deux sels étudiés ne permet pas d'etayer ces arguments.

Dans le cas des complexes que nous avons étudiés, nous n'observons pas la présence de chélates. En ce qui concerne le sel acide de l'acide 3 phosphonopropionique $\text{Cu}(\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{PO}_3)$, $2\text{H}_2\text{O}$, la formation d'un chélate mettrait en jeu :

.soit deux oxygènes phosphoniques selon le schéma :



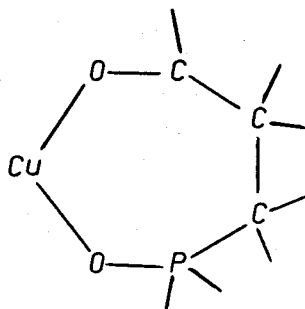
Cette situation est hautement improbable si on en juge d'après les données bibliographiques, sans doute parce qu'elle impliquerait des angles de liaison OCuO et OPO incompatibles avec une configuration stable

Forme totalement ionisée du complexant	Equilibre en solution et constantes correspondantes		$\frac{\Delta \log K}{\log K}$	monocristal isolé	coordinece	Cu-O(P)	Cu-O(C) Cu-OH*	Réf	
	Acidité $pK_A = \log \beta_{011}$	Complexation							
		$\log \beta_{101th}$							$\log \beta_{101exp}$
$A^{3-} = ^-OOCCH_2CH_2PO_3^{2-}$	$H_2A^- \rightleftharpoons HA^{2-} + H^+$ $pK_A = 4,52$	$CuHA \rightleftharpoons Cu^{2+} + HA^{2-}$ 2,19 2,22	0,01	$CuHA, 2H_2O$	4 + 1	1,939 1,940 1,959			
$A^{2-} = CH_3-PO_3^{2-}$	$HA^- \rightleftharpoons A^{2-} + H^+$ $pK_A = 7,547$	$CuA \rightleftharpoons Cu^{2+} + A^{2-}$ 3,51 3,52	0,01	CuA, H_2O	4 + 1	1,933 1,955 1,978 2,313		11 et 6	
$A^{2-} = CH_2OHPO_3^{2-}$	$HA^- \rightleftharpoons A^{2-} + H^+$ $pK_A = 6,97$	$CuA \rightleftharpoons Cu^{2+} + A^{2-}$ 3,25 3,53	0,08	$CuA, 2H_2O$	4 + 2 4 + 2	1,956(x2) 1,959(x2) 1,952(x2)	2,553(x2)*	11 et 12	
$A^{3-} = ^-OOCCH_2CH_2PO_3^{2-}$	$HA^{2-} \rightleftharpoons A^{3-} + H^+$ $pK_A = 7,708$	$CuA^- \rightleftharpoons Cu^{2+} + A^{3-}$ 3,57 4,28	0,20	$Cu_3A_2, 8H_2O$	4 + 2 4 + 1	1,915(x2) 1,995(x2) 1,934 2,011	2,948(x2) 1,921 2,219		
$A^{3-} = PO_4^{3-}$	$H_2A^- \rightleftharpoons HA^{2-} + H^+$ $pK_A = 6,7$	$CuHA \rightleftharpoons Cu^{2+} + HA^{2-}$ 3,13 3,2	0,02	$CuHA, H_2O$	4 + 2 4 + 2	1,941(x2) 1,955(x2) 1,947(x2) 2,378(x2)		13 et 5	

Tableau II.4.1.

Constantes de stabilité en solution et paramètres structuraux de quelques phosphonates et phosphate de cuivre (II).

.soit un oxygène phosphonique et un oxygène carboxylique selon le schéma :



un tel chélate, à sept chaînons est aussi stériquement peu stable.

En réalité, le complexe cristallise en formant un réseau tridimensionnel au sein duquel il n'existe jamais plus d'un oxygène phosphonique d'un même groupement PO_3 dans la sphère de coordination du cuivre.

Dans le cas du sel neutre $Cu_3(OOC-C_2H_4-PO_3)_2 \cdot 8H_2O$ (le complexe détecté en solution est $Cu(OOC-CH_2-CH_2-PO_3)^-$ mais il ne peut exister à l'état solide sans contre cation), nous observons aussi la formation d'un réseau tridimensionnel où chaque atome de cuivre est lié à quatre ou six ligands différents.

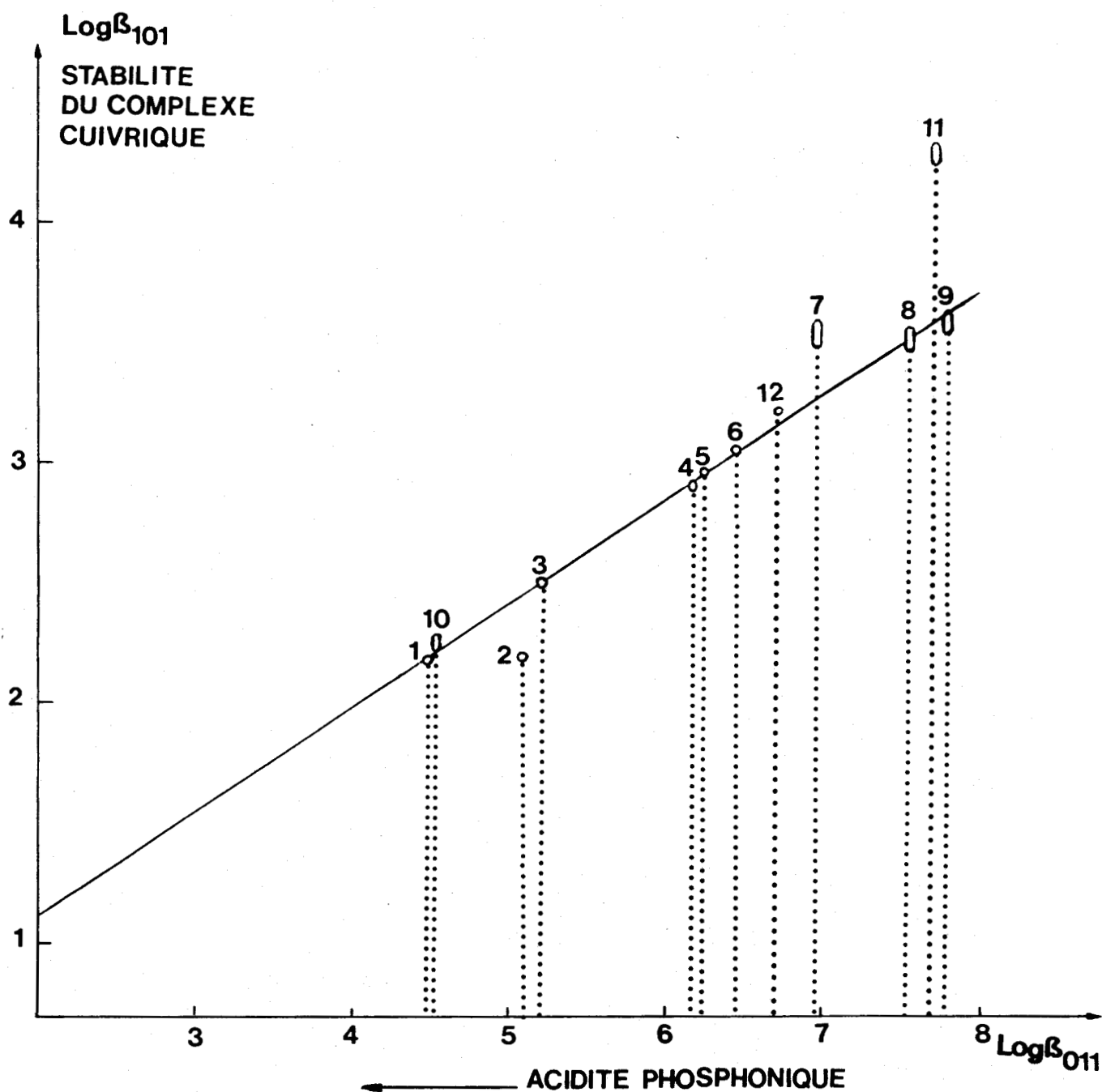
Le tableau II.4.1. rappelle également ce que nous avons souligné dans l'introduction : une relation pratiquement linéaire lie la valeur de la constante de stabilité du complexe en solution à la force de l'acide phosphonique correspondant. Cette relation, illustrée par la figure II.4.1., est de la forme :

$$\log \beta_{101} = 0,23 + 0,434 \log \beta_{011}$$

La question se pose de savoir s'il est possible de déduire des résultats des études structurales des corrélations avec les propriétés complexantes des acides en solution.

Nous avons déjà indiqué que, dans le cas des dérivés cuivriques neutres des acides méthyl et hydroxyméthylphosphoniques, HOUTTEMANE et Coll (6 et 12) proposent d'attribuer l'accroissement de stabilité en solution manifesté par le second (point 7 sur la figure II.4.1. et Tableau II.4.1.) à la persistance de certaines configurations particulièrement stables observées dans l'état solide.

Le cas des dérivés de l'acide 3 phosphonopropionique, que nous avons étudiés, est beaucoup plus complexe et il convient d'être très circonspect. Il est raisonnable de penser que si nos études structurales avaient révélé la présence d'entités bien définies comme les chélates que nous avons évoqués plus haut, nous aurions trouvé des arguments pour interpréter certains des accidents observés sur la figure II.4.1.



- | | | |
|------------------------------------|---|-----------------------------|
| 1 : $\text{Cl}_3\text{C}-$ | 2 : $\text{Me}_3\text{N}^+\text{CH}_2-$ | 3 : $\text{Cl}_2\text{CH}-$ |
| 4 : ClCH_2- | 5 : BrCH_2- | 6 : ICH_2- |
| 7 : HOCH_2- | 8 : $\text{Me}-$ | 9 : $\text{Et}-$ |
| 10 : $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2-$ | 11 : $\text{OOCCH}_2\text{CH}_2-$ | 12 : $\text{HO}-$ |

Figure II.4.1. Stabilité des complexes cuivriques ($\log \beta_{101}$) en fonction de l'acidité du groupement phosphonique ($\text{p}K_A = \log \beta_{011}$).

NB : Les entités numérotées ci-dessus correspondent aux radicaux R des acides phosphoniques RPO_3H_2 .

Les raisons invoquées pour expliquer leur absence dans les formes cristallisées valent sans doute pour la solution. Il reste, pour expliquer l'exceptionnelle stabilité en solution du complexe $\text{Cu}(\text{COOC}_2\text{H}_4\text{PO}_3)^-$ (point 11 de la figure II.4.1.), la possibilité d'un phénomène d'origine purement électrostatique, lié à la présence de trois charges négatives ($^-\text{O}_2\text{CC}_2\text{H}_4\text{PO}_3^{2-}$). Cette hypothèse est confortée par le fait que, lorsque le groupement lié à l'acide phosphonique porte, au lieu d'une charge négative comme $^-\text{OOC}_2\text{H}_4$, une charge positive comme $\text{Me}_3\text{N}^+\text{CH}_2$, on observe une diminution de la stabilité du complexe en solution (point 2 de la figure II.4.1.).

Bibliographie

1. M. WOZNIAK, Thèse d'Etat, Lille 1977.
2. R.W. TAFT, *Steric effects in Inorganic Chemistry*, Ed. M.S. Wiley, New-York, 1956, chapitre 13, 556.
3. M. CHARTON, *J. Org. Chem.*, 1964, 29, 1222.
4. M. HANDLOVIC, *Acta Cryst.*, 1969, B25, 227.
5. A. BOUDJADA, *Mat. Res. Bull.*, 1980, 15, 1083.
6. C. HOUTTEMANE, J.C. BOIVIN, D.J. THOMAS, M. WOZNIAK et G. NOWOGROCKI, *Acta Cryst.*, 1979, B35, 2033.
7. R. KIRIYAMA, H. IBAMOTO, K. MATSUO, *Acta Cryst.*, 1954, 7, 482.
8. G. M. BROWN, R. CHIDAMBARAM, *Acta Cryst.*, 1973, B29, 2393.
9. B.H. O'CONNOR, E.N. MASLEN, *Acta Cryst.*, 1966, 20, 824.
10. J. CANONNE, J.C. BOIVIN, G. NOWOGROCKI et D.J. THOMAS, *Acta Cryst.*, 1975, B34, 3233.
11. M. WOZNIAK et G. NOWOGROCKI, *Talanta*, 1979, 26, 381.
12. C. HOUTTEMANE, J.C. BOIVIN, D.J. THOMAS, M. WOZNIAK et G. NOWOGROCKI, *Mat. Res. Bull.*, 1981, 16, 801.
13. H. SIGEL, K. BECKER et D.B. Mc CORNICK, *Biochim. Biophys. Acta*, 1967, 148, 655.

ETUDE EN SOLUTION DES COMPLEXES DE L'ION URANYLE AVEC QUELQUES ACIDES
PHOSPHONIQUES ET DIPHOSPHONIQUES

et

DETERMINATION DE LA STRUCTURE DES COMPLEXES
 $\text{UO}_2(\text{HO}-\text{CH}_2-\text{PO}_3^-)$, $5\text{H}_2\text{O}$ et $\text{UO}_2(\text{HO}_3\text{P}-\text{CH}_2-\text{PO}_3\text{H})$, $3\text{H}_2\text{O}$

III.1. ETUDE PRELIMINAIRE EN SOLUTION DES COMPLEXES DE UO_2^{2+} AVEC QUELQUES ACIDES PHOSPHONIQUES :

Les acides qui ont été envisagés sont

- d'une part des composés monofonctionnels :

acide méthyl phosphonique $CH_3PO_3H_2$,

acide hydroxyméthyl phosphonique $HOCH_2PO_3H_2$.

- d'autre part des diacides (acide méthylène diphosphonique, acide hydroxyéthyl diphosphonique) qui sont tout à fait représentatifs des molécules utilisées pour l'extraction de l'uranium.

Les deux premiers ont été synthétisés au laboratoire (1) tandis que les deux derniers sont des produits commercialisés respectivement par ALFA et ALDRICH.

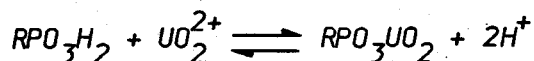
III.1.1. Courbes de neutralisation :

Les courbes de neutralisation de ces acides phosphoniques, seuls et en présence de UO_2^{2+} , sont représentées sur les figures III.1.1. à III.1.4.

A la différence de ce qui est observé avec le cuivre, le déplacement des protons est beaucoup plus important et se produit dès le début de la neutralisation, c'est à dire dans le domaine de prédominance de $-PO_3H_2/PO_3H^-$.

Qualitativement, cela peut traduire :

- une stabilité importante des espèces formées par la réaction



- ou bien la formation d'espèces acides par déplacement d'un seul proton



Cette dernière réaction semble particulièrement plausible pour les acides diphosphoniques pour lesquels les deux premières acidités sont équivalentes (fig. III.1.3. et III.1.4.)

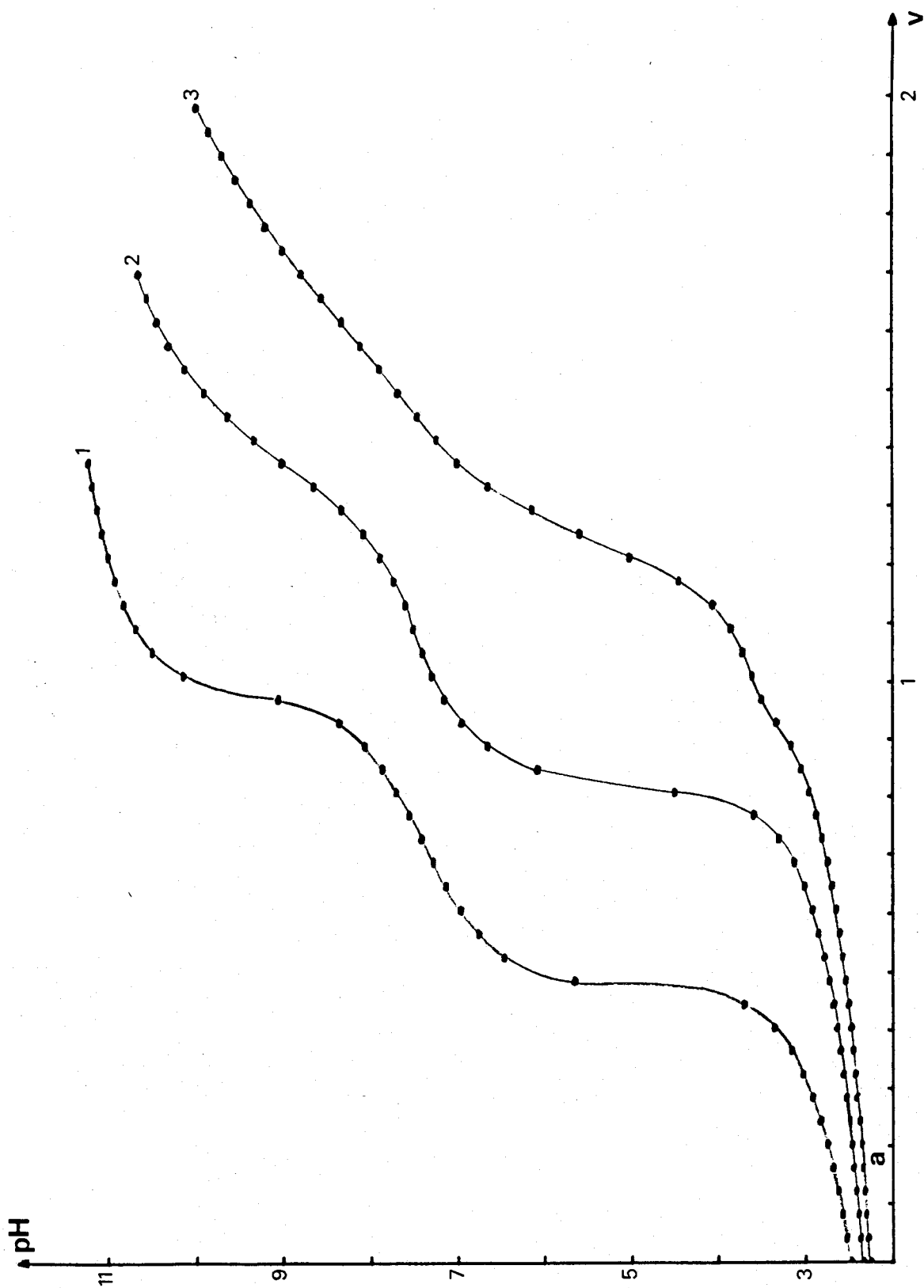


Figure III.1.1.1. Courbes de neutralisation de l'acide méthylphosphonique

en présence de UO_2^{2+} ($C_A = 5 \cdot 10^{-3}$, $V_0 = 100$ mL, KOH N)

1- Acide seul ($C_M = 0$)

2- Acide + UO_2^{2+} ($C_M/C_A = 0,5$)

3- Acide + UO_2^{2+} ($C_M/C_A = 1$)

a- Début de précipitation

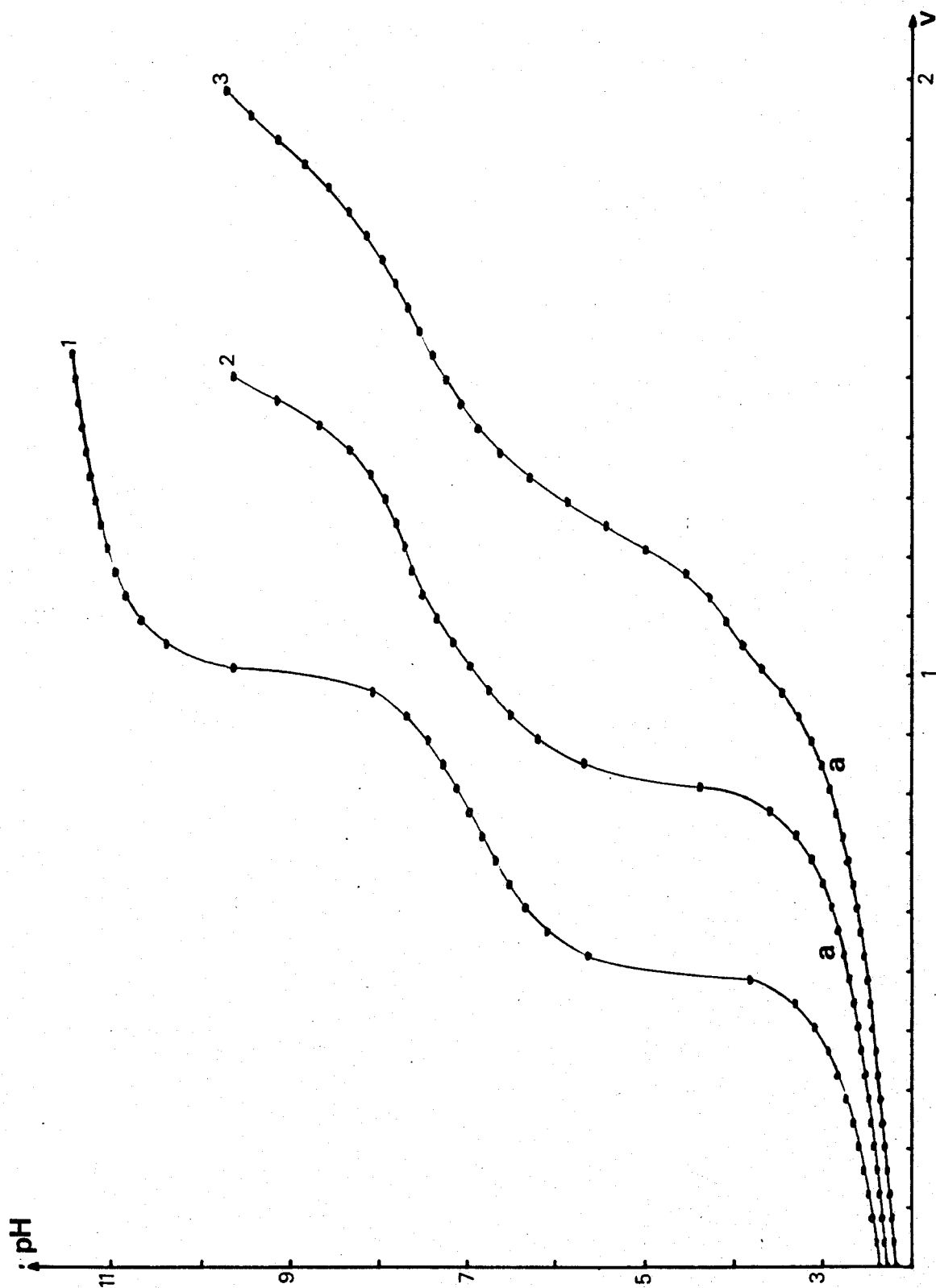


Figure III.1.2. Courbes de neutralisation de l'acide hydroxyméthylphosphonique

en présence de UO_2^{2+} ($C_A = 5 \cdot 10^{-3}$, $V_0 = 100$ ml, KOH N)

- 1- Acide seul ($C_M = 0$) 3- Acide + UO_2^{2+} ($C_M/C_A = 1$)
 2- Acide + UO_2^{2+} ($C_M/C_A = 0,5$) a- Début de précipitation

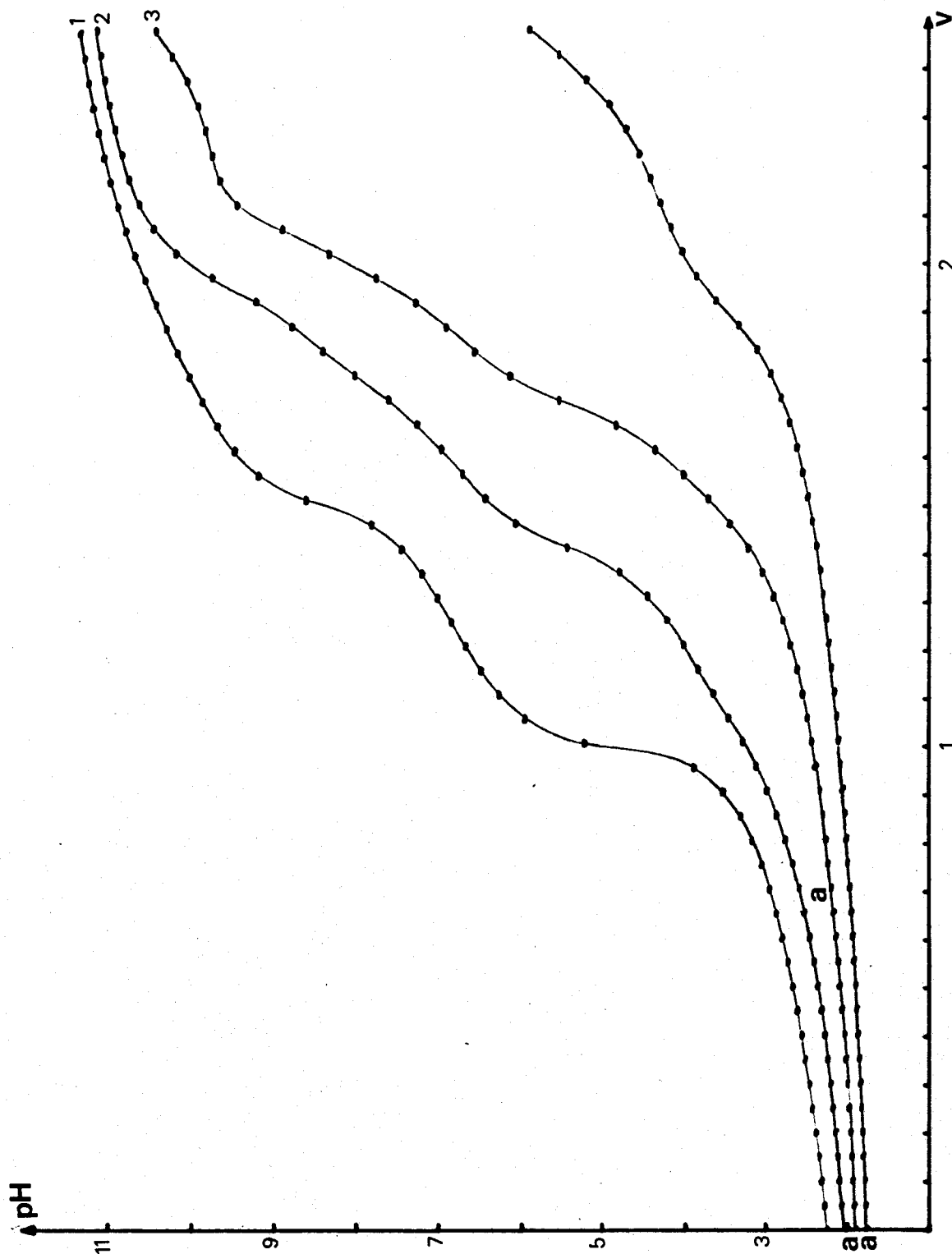


Figure III.1.1.3. Courbes de neutralisation de l'acide méthylènediphosphonique en présence de UO_2^{2+} ($C_A = 5.10^{-3}$, $v_0 = 100$ ml, KOH N)

- 1- Acide seul ($C_M = 0$) 3- Acide + UO_2^{2+} ($C_M/C_A = 1$) a- Début de précipitation
 2- Acide + UO_2^{2+} ($C_M/C_A = 0,5$) 4- Acide + UO_2^{2+} ($C_M/C_A = 2$)

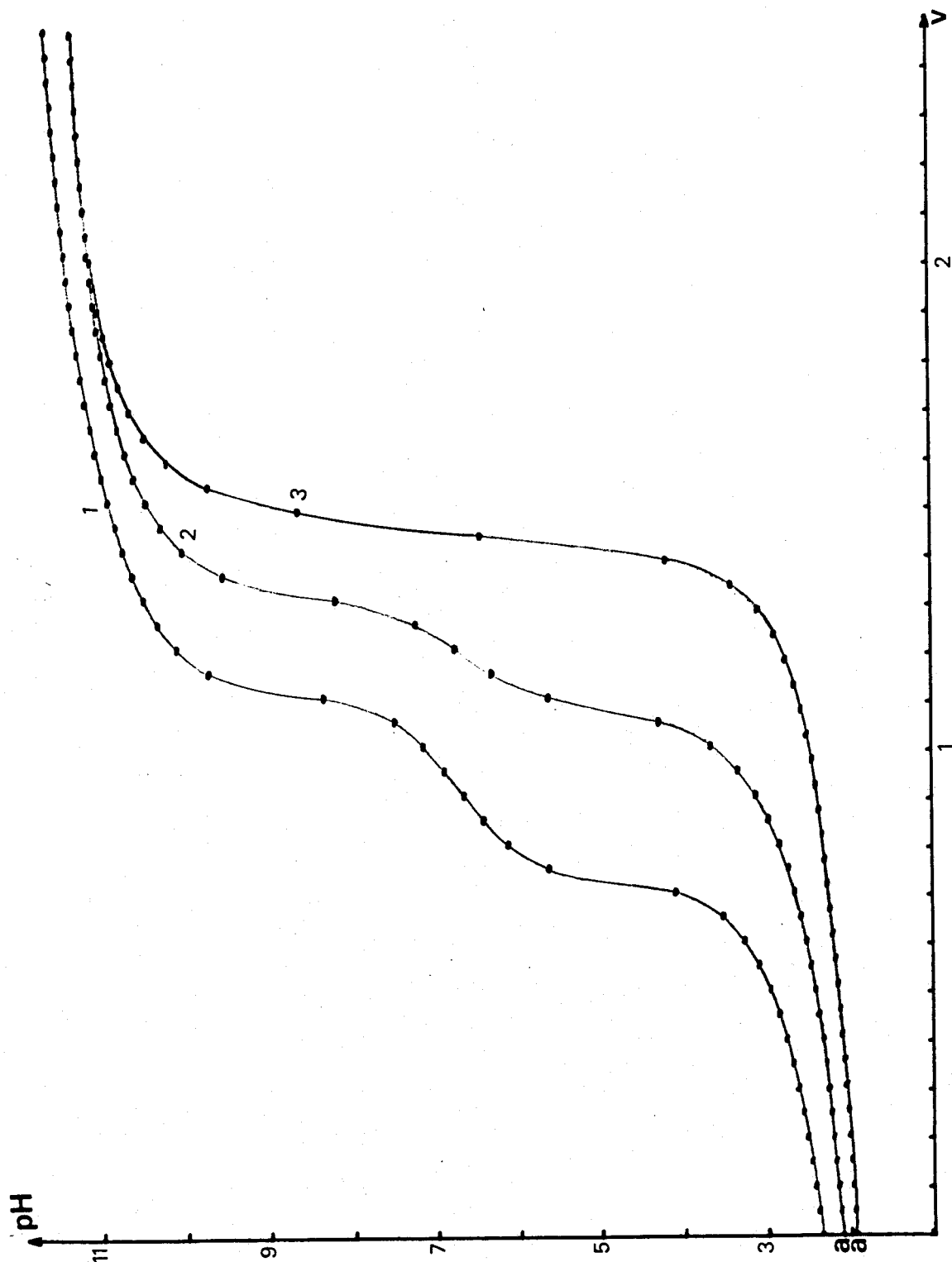


Figure III.1.4. Courbes de neutralisation de l'acide hydroxyéthylphosphonique en présence de UO_2^{2+} ($C_A = 4 \cdot 10^{-3}$, $v_0 = 100$ mL, KOH N)

1- Acide seul ($C_M = 0$) 3- Acide + UO_2^{2+} ($C_M/C_A = 1,2$)
 2- Acide + UO_2^{2+} ($C_M/C_A = 0,6$) a- Début de précipitation

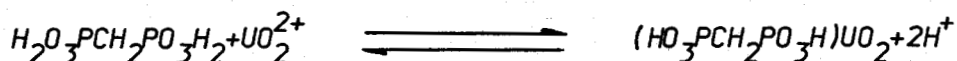


le complexe formé étant neutre et pouvant être stabilisé par chélation.

Cependant les espèces formées sont généralement peu solubles et précipitent pour des taux de neutralisation souvent très faibles (fig. III.1.1. à III.1.4.). Dans le cas de l'acide hydroxyéthyl-diphosphonique, avec lequel un précipité apparaît dès que l'on effectue le mélange avec UO_2^{2+} , il se pourrait que la présence de faibles quantités de H_3PO_3 , difficiles à éliminer, accélère cette précipitation.

Dans tous les cas, l'hydrolyse de l'ion uranyle, dont la courbe de neutralisation est représentée sur la figure III.1.5., interfère.

Il faut finalement relever un point important concernant le comportement des acides diphosphoniques en présence de UO_2^{2+} . En milieu assez basique ($\text{pH} > 10$), le précipité se redissout, et, lorsque le rapport (acide/métal) est suffisant, on obtient rapidement une solution limpide. Cette redissolution n'a pas été observée avec les acides phosphoniques simples de type RPO_3H_2 . Ce comportement est en faveur de la précipitation, en milieu acide, d'une espèce protonée, par exemple suivant la réaction suivante, déjà signalée précédemment :



Le précipité formé pouvant se redissoudre lors de la neutralisation des protons restants. Il y a alors libération des oxygènes qui peuvent se fixer sur l'ion uranyle pour donner un complexe soluble.

Il s'agit d'un comportement assez particulier qui a été confirmé lors de la neutralisation de cristaux obtenus par réaction de l'acide méthylène diphosphonique sur le nitrate d'uranyle (voir III.3.). La courbe de neutralisation du composé obtenu (fig. III.1.6.), qui comporte 1 UO_2^{2+} par motif diphosphonate, présente un saut de pH important pour un équivalent d'ion H^+ . Si, au delà de ce saut de pH, on laisse agiter un temps suffisant, on constate une dissolution du précipité. La réaction qui se produit est donc certainement

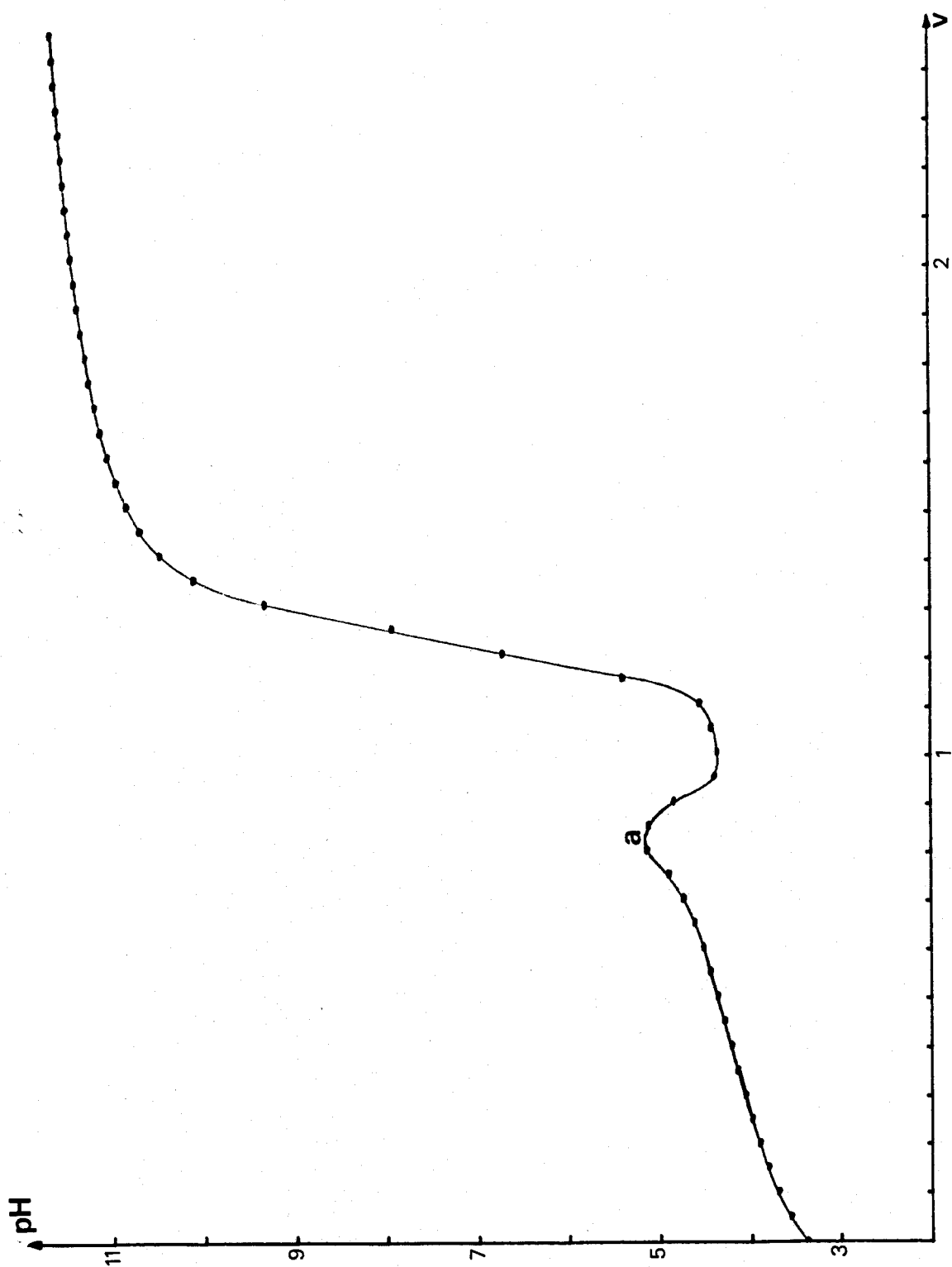


Figure III.1.1.5. Courbe de neutralisation de UO_2^{2+}
($C_M = 5 \cdot 10^{-3}$, $V_0 = 100$ ml, KOH N)
a- Début de précipitation

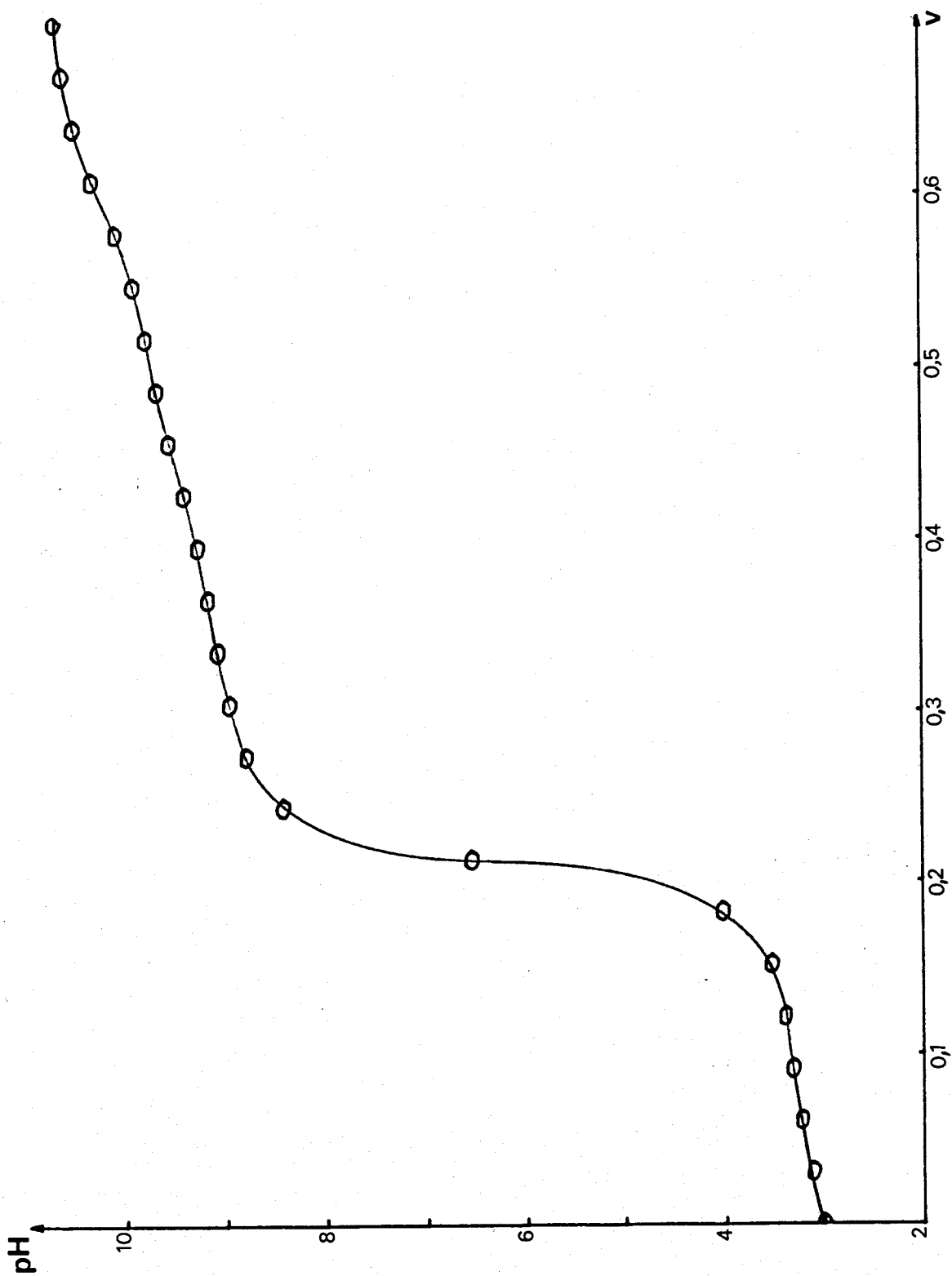
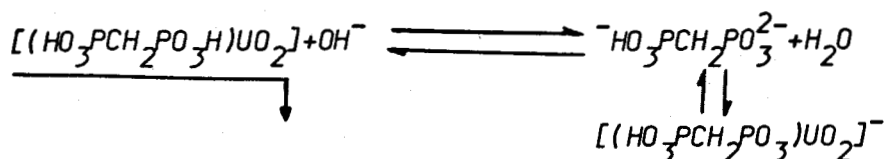


Figure III.1.1.6. Neutralisation de 100 mg de $(\text{HO})_3\text{PCH}_2\text{PO}_3\text{H}/\text{UO}_2$ par KOH N
($v_0 = 100 \text{ ml}$)



III.1.2. Constantes de stabilité :

La précipitation des phosphonates d'uranyle rend difficile et même impossible -dans le cas de l'acide hydroxyéthylidiphosphonique- la détermination des constantes de stabilité.

Les programmes d'affinement, appliqués aux données correspondant aux acides $\text{CH}_3\text{PO}_3\text{H}_2$, $\text{HOCH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$ et $\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$, ont conduit aux constantes de stabilité rassemblées dans le tableau III.1.1. Tous les calculs ont été effectués en prenant en compte l'hydrolyse de l'ion uranyle par l'introduction de deux complexes hydroxylés, à savoir :

$$\begin{array}{ll}
 \text{UO}_2(\text{OH})^+ & \log \beta_{1-10} = -4,38 \\
 \text{UO}_2(\text{OH})_2^0 & \log \beta_{1-20} = -8,61.
 \end{array}$$

Il faut cependant noter que les constantes de stabilité des phosphonates d'uranyle sont moins fiables que celles obtenues pour les complexes cuivriques pour deux raisons essentielles:

- tout d'abord le nombre très faible de points utilisables pour les calculs.

- ensuite, la possibilité d'interférence d'une précipitation, même imperceptible.

A titre indicatif, les constantes de stabilité de certains complexes cuivriques (2), figurent également dans le tableau III.1.1.

A partir des constantes du tableau III.1.1., les courbes de répartition des espèces, pour les acides $\text{HOCH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$ et $\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$, seuls et en présence de UO_2^{2+} , ont été tracées (fig. III.1.7. à III.1.10.). Pour les mélanges contenant UO_2^{2+} , les tracés ont été largement extrapolés ; ils devraient en effet s'interrompre dès le pH de précipitation des phosphonates d'uranyle (fig. III.1.2. ou III.1.3.)

Coordinat	q j p	espèce	$\log \beta_{qjp} (3 \sigma)$	Constantes dérivées
$\text{CH}_3\text{PO}_3^{2-} = \text{A}^{2-}$	0 1 1	HA^-	7,547	$\text{pK}_2^{\text{H}} = 7,547$
	0 2 1	H_2A	9,737	$\text{pK}_1^{\text{H}} = 2,19$
	1 0 1	CuA	3,52	
	1 0 1	UO_2A	7,7(0,2)	
$\text{HOCH}_2\text{PO}_3^{2-} = \text{A}^{2-}$	0 1 1	HA^-	6,970	$\text{pK}_2^{\text{H}} = 6,970$
	0 2 1	H_2A	8,67	$\text{pK}_1^{\text{H}} = 1,70$
	1 0 1	CuA	3,53	
	1 0 1	UO_2A	7,2(0,3)	
$^{-2}\text{O}_3\text{PCH}_2\text{PO}_3^{2-} = \text{A}^{4-}$	1-1 1	$\text{UO}_2(\text{OH})\text{A}$	3,8(0,2)	
	0 1 1	HA^{3-}	10,24(0,01)	$\text{pK}_4^{\text{H}} = 10,24$
	0 2 1	H_2A^{2-}	17,16(0,02)	$\text{pK}_3^{\text{H}} = 6,92$
	0 3 1	H_3A^-	19,90(0,02)	$\text{pK}_2^{\text{H}} = 2,74$
	0 4 1	H_4A	21,60(0,03)	$\text{pK}_1^{\text{H}} = 1,7$
	1 1 1	$(\text{UO}_2)\text{HA}^-$	18,6(0,3)	$\log K_{\text{UO}_2\text{HA}}^{\text{HA}} = 8,36$
* les constantes ne comportant pas d'incertitude ont été déterminées lors d'un travail antérieur (2).				

Tableau III.1.1. Constantes de protonation des coordinats (A^{2-} ou A^{4-}) et constantes de stabilité des complexes $\text{M}_q\text{H}_j\text{A}_p$, à 25°C, pour une force ionique de 0,1 M en KNO_3 ; σ = déviation standard.

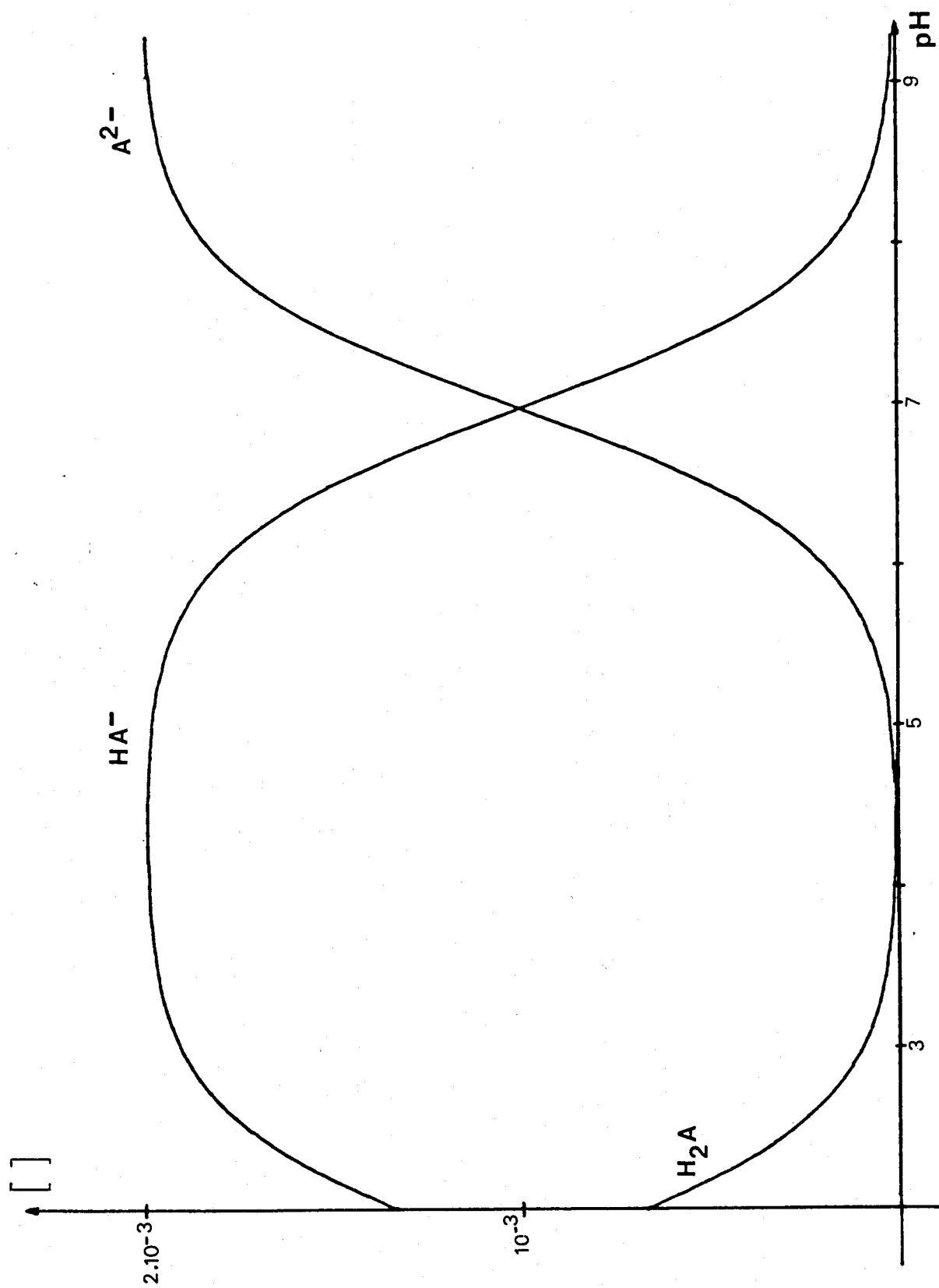


Figure III.1.1.7. Répartition des espèces en fonction du pH
pour l'acide hydroxyméthylphosphonique ($C_A = 2 \cdot 10^{-3}$)

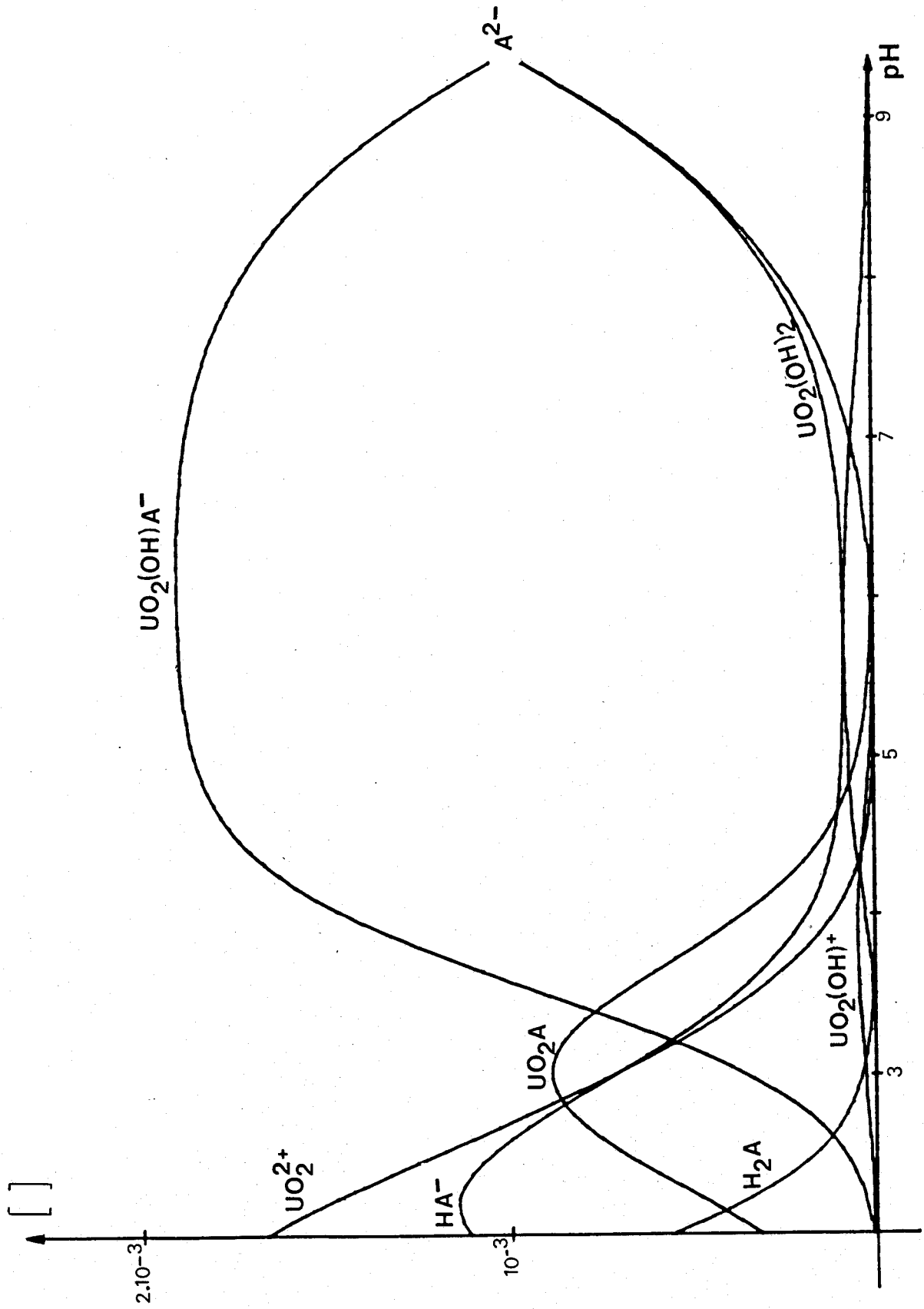


Figure III.1.1.8. Répartition des espèces en fonction du pH pour un mélange d'acide hydroxyméthylphosphonique ($C_A = 2.10^{-3}$) et UO_2^{2+} ($C_M = 2.10^{-3}$)

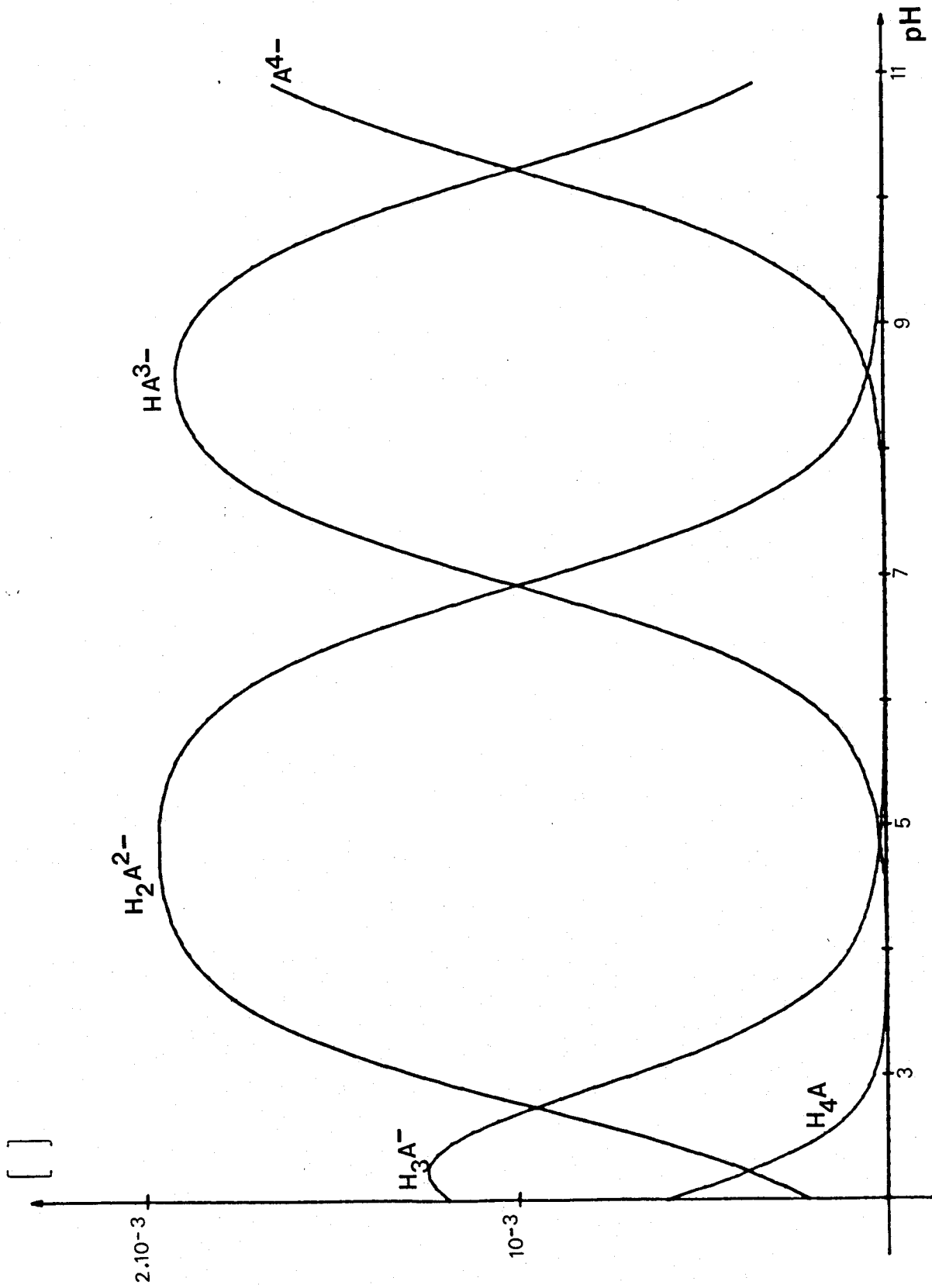


Figure III.1.1.9. Répartition des espèces en fonction du pH pour l'acide méthylènediphosphonique ($C_A = 2 \cdot 10^{-3}$)

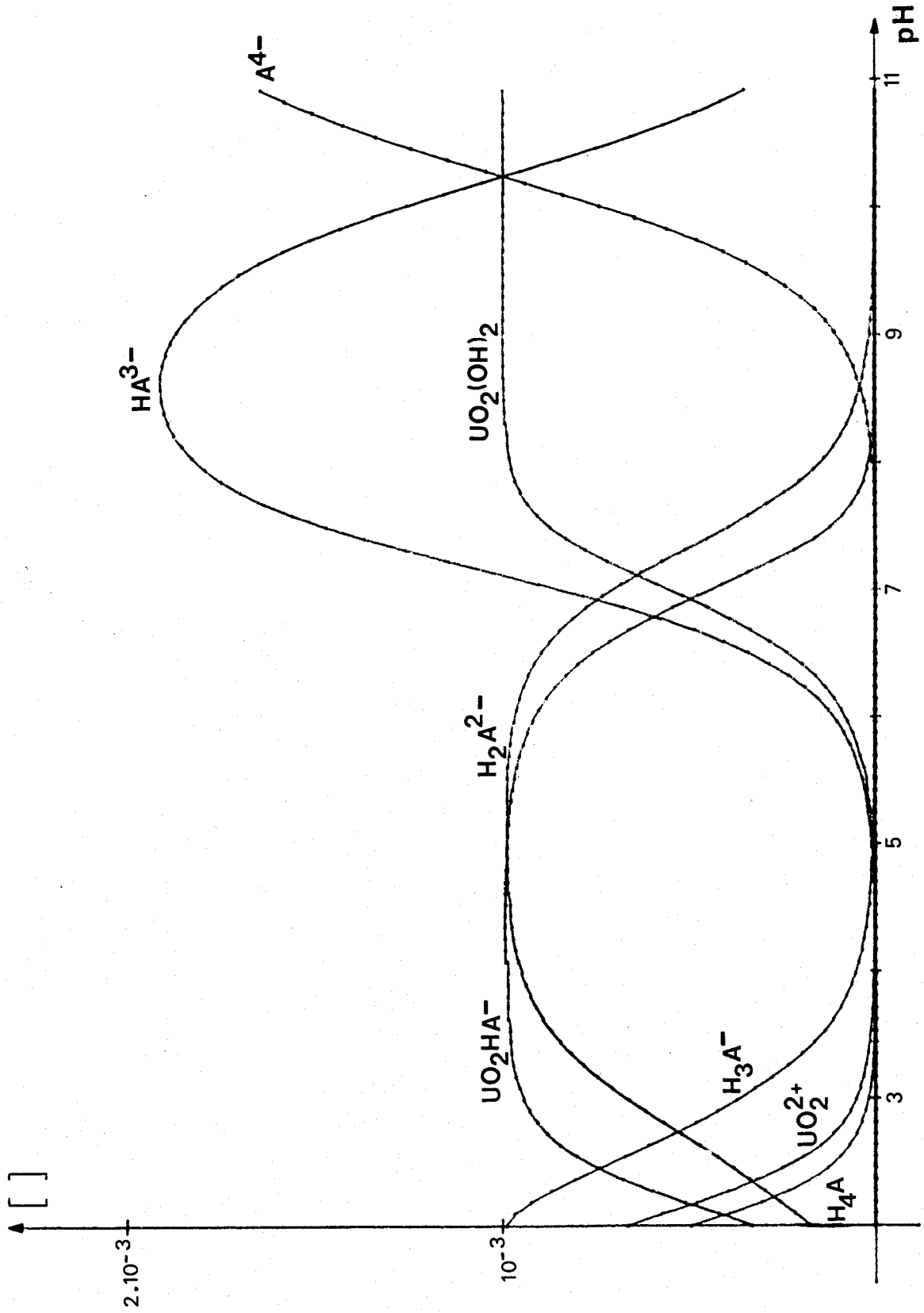


Figure III.1.10. Répartition des espèces en fonction du pH pour un mélange d'acide méthylènediphosphonique ($C_A = 2 \cdot 10^{-3}$) et UO_2^{2+} ($C_M = 10^{-3}$)

III.2. ETUDE DU COMPLEXE : $\text{UO}_2(\text{HO}-\text{CH}_2-\text{PO}_3), 5\text{H}_2\text{O}$.

III.2.1. Préparation du complexe :

L'hydroxyméthylphosphonate d'uranyle (HMPU) est préparé par action du nitrate d'uranyle hexahydraté, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, sur l'acide hydroxyméthylphosphonique $\text{HOCH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$: 2,5g d' $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sont ajoutés à 2,24g de $\text{HOCH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$. L'ensemble est dissous dans 250ml d'eau. L'évaporation de la solution à 40°C pendant une semaine conduit à l'obtention d'une préparation homogène de monocristaux sous forme d'aiguilles de section hexagonale.

L'analyse thermogravimétrique montre que le complexe cristallise avec cinq molécules d'eau. (fig. III.2.1.).

III.2.2. Etude radiocristallographique :

Le monocristal sur lequel a été effectuée l'étude est une aiguille de section hexagonale de dimensions $390 \times 60 \times 40 \mu$.

Le cliché de cristal tournant obtenu en réglant l'axe de rotation suivant l'axe principal de l'aiguille, conduit à un paramètre $c = 6,97(4)\text{\AA}$

L'examen des strates $h k 0$ et $h k 1$, obtenues par la méthode de Weissenberg, montre que les intensités des réflexions de part et d'autre des axes $h 0 0$, $0 k 0$ et $0 k 1$ sont égales. Par contre, autour de l'axe $h 0 1$, l'égalité des réflexions n'est plus vérifiée. Les strates $h k 0$ et $h k 1$ coïncident sans décalage d'origine suivant $0 k 1$ mais avec un léger décalage suivant $h 0 1$ ce qui correspond à $\beta = \alpha = 90$ et $\gamma \neq 90$.

L'ensemble de ces constatations correspond à une symétrie de laüe $2/m$ caractérisant le système monoclinique.

Les périodes de répétition suivant $h 0 0$ et $0 k 0$ conduisent aux paramètres de maille $a = 8,61(3)$, $b = 16,84(6)\text{\AA}$.

L'indexation des réflexins met en évidence les conditions d'existence suivantes :

$$h 0 0 : h = 2n$$

$$0 k 1 : k = 2n$$

$$h k 1 : \text{pas de condition.}$$

Ces restrictions caractérisent le groupe d'espace $P2_1/b$. La maille est alors rendue conventionnelle en lui appliquant la matri-

ce de transformation :

$$\begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

Dans cette nouvelle orientation (groupe $P2_1/c$), les paramètres de la maille deviennent :

$$a = 5,97(4); b = 8,61(3); c = 16,84(6)\text{\AA}; \alpha = \gamma = 90^\circ \text{ et } \beta \neq 90^\circ$$

III.2.3. Nombre de groupements formulaires par maille :

Nous avons effectué la mesure de densité par la méthode de flottation dans un mélange de dibromo 1-2 éthane ($d = 2,179$) et de diiodométhane ($d = 3,31$). A l'équilibre du mélange, la densité s'établit à 3,04 ($d_{th} = 3,06$), ce qui correspond à quatre groupements formulaires par maille.

III.2.4. Mesure des intensités par le diffractomètre automatique :

Les paramètres affinés déterminés sur le diffractomètre automatique valent :

$$a = 7,004(9), b = 8,579(4), c = 16,754(9)\text{\AA} \\ v = 1007(5)\text{\AA}^3, \alpha = \gamma = 90, \beta = 90,65(5)^\circ$$

Ces paramètres concordent avec ceux déterminés lors de l'étude de radiocristallographique.

L'enregistrement des intensités a été effectué dans le domaine $2 \leq \theta \leq 25^\circ$, $-8 \leq h \leq 8$, $0 \leq k \leq 9$, $-19 \leq l \leq 19$ correspondant à 1/2 espace réciproque (2 unités asymétriques monocliniques). Le contrôle des réflexions de référence ($12\bar{2}$, 320 , $52I$) s'est effectué environ toutes les 100 mesures et l'écart maximum $\Delta I/I$ est demeuré inférieur à 7.10^{-2} .

4256 réflexions ont été ainsi enregistrées sur bande magnétique. Après décodage et correction de Lorentz-polarisation, elles ont été regroupées selon le critère de symétrie :

$h \ k \ l = \bar{h} \ k \ I$. 3261 réflexions ont été alors considérées comme significatives ($I > 3\sigma(I)$).

Compte tenu de la présence d'uranium dans la formule et de la forme régulière du monocristal étudié, les intensités ont été corrigées de l'absorption. Les équations des faces du cristal ont été déterminées à partir de l'étude photographique et correspondent aux plans

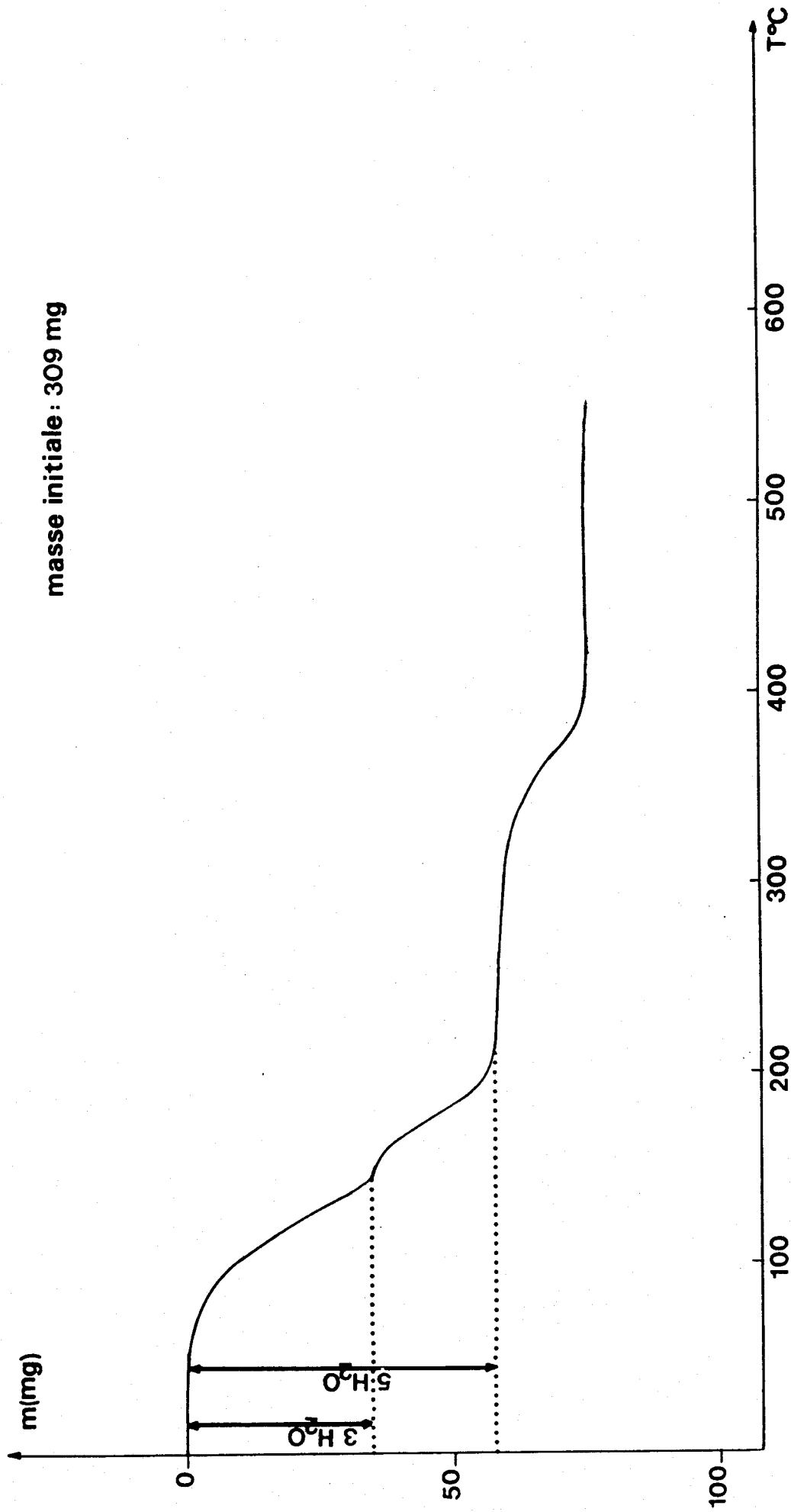


Figure III.2.1. Courbe de déshydratation du complexe :
 $UO_2(HO-CH_2-PO_3)_3 \cdot 5H_2O$.

100, 101, 101, 100, 101, 101, 010, 010. Le coefficient d'absorption linéaire vaut $147,95 \text{ cm}^{-1}$. La mise en oeuvre du programme ABSCOR permet de calculer la valeur du facteur de transmission T et les intensités corrigées correspondantes. La valeur de $T_{\min} = 0,29230$ correspond à la réflexion d'indices 2, 2, 8, la valeur de $T_{\max} = 0,43998$ est associée à la réflexion 0, 0, 1.

III.2.5. Localisation des atomes lourds :

La réalisation de la synthèse tridimensionnelle de Patterson a révélé l'existence de six pics intenses que nous avons porté sur le tableau III.2.1. ainsi que les valeurs des pics théoriques correspondants.

n° pic	u_{exp}	v_{exp}	w_{exp}	u_{th}	v_{th}	w_{th}
1	0	0,844	0,5	0	$1/2 + 2y$	$1/2$
2	0	0,156	0,5	0	$1/2 - 2y$	$1/2$
3	0,5	0,5	0,718	$2x$	$1/2$	$1/2 + 2z$
4	0,5	0,5	0,282	$\overline{2x}$	$1/2$	$1/2 - 2z$
5	0,5	0,656	0,782	$\overline{2x}$	$\overline{2y}$	$\overline{2z}$
6	0,5	0,656	0,218	$2x$	$\overline{2y}$	$2z$

Tableau III.2.1.

Pics expérimentaux relevés sur la synthèse de Patterson
et pics théoriques correspondants.

Les vecteurs interatomiques de type $(0; 1/2 \pm 2y; 1/2)$ identifiés aux pics 1 et 2 permettent d'accéder à la coordonnée y (0,172) de l'atome d'uranium. Quant aux vecteurs de type $(\pm 2x, 1/2, 1/2 \pm 2z)$ et $(\pm 2x, 2\overline{y}, \pm 2z)$ identifiés aux pics 3, 4, 5 et 6, ils conduisent à définir les coordonnées x (0,25) et z (0,109). L'atome d'uranium occupe donc dans le groupe $P2_1/c$, une position générale à quatre équivalentes (4e) : (0,25; 0,172; 0,109).

III.2.6. Affinement de la position de l'atome d'uranium :

L'affinement a été réalisé à partir des intensités des 1495

réflexions obtenues après calcul des moyennes entre réflexions équivalentes ($\Delta I/I < 3.10^{-2}$).

A l'issue de trois cycles d'affinement, où l'agitation thermique a été supposée isotrope, le facteur de reliabilité

$$R = \frac{\sum |F_{obs}| - |F_{cal}|}{\sum |F_{obs}|} \text{ vaut } 0,19.$$

III.2.7. Recherche des autres atomes de la maille par synthèse de Fourier-différence :

A partir de la position affinée de l'atome d'uranium, nous avons réalisé une synthèse tridimensionnelle de Fourier-différence. La distribution électronique obtenue a révélé l'existence d'un pic intense que nous avons attribué à l'atome de phosphore. L'introduction de cette position dans le processus d'affinement abaisse la valeur du facteur de reliabilité à $R = 0,14$.

La réalisation d'une nouvelle synthèse de Fourier-différence a révélé plusieurs maximums de densité électronique, que nous avons pu identifier, sur la base des distances interatomiques, comme caractérisant les deux oxygènes (O(1) et O(2) de l'ion uranyle, les quatre oxygènes (O(3), O(4), O(5) et O(6)) et l'atome de carbone C de l'ion hydroxyméthylphosphonique, ainsi que trois oxygènes (O(7), O(8) et O(9)) de trois molécules d'eau d'hydratation.

L'introduction de l'ensemble des positions, mises en évidence jusqu'à présent, dans un processus d'affinement (où l'agitation thermique est toujours supposée isotrope) conduit à une diminution importante du facteur de reliabilité R qui passe de 0,14 à 0,074.

A partir de ce set de coordonnées, nous avons effectué une nouvelle synthèse de Fourier-différence. Celle-ci présente deux maximums de densité électronique attribuables aux oxygènes O(10) et O(11) des deux dernières molécules d'eau.

L'affinement de l'ensemble des coordonnées atomiques, en introduisant des facteurs d'agitation thermique anisotrope et un coefficient d'extinction secondaire, conduit à un facteur de reliabilité de 0,04 et aux coordonnées du Tableau III.2.2.

Atome	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
U	25479(6)	16894(5)	10823(2)	860(10)	749(8)	156(2)	-46(6)	- 7(3)	-34(3)
P	7506(4)	1500(3)	387(2)	76(5)	65(4)	22(1)	- 6(4)	0(2)	- 7(2)
O(1)	260(1)	283(1)	21(1)	160(20)	100(10)	28(4)	10(10)	- 2(7)	13(6)
O(2)	254(1)	61(1)	198(1)	140(20)	130(10)	23(3)	0(10)	2(6)	7(5)
O(3)	751(1)	66(1)	-41(1)	190(20)	110(10)	27(3)	0(10)	3(7)	- 7(6)
O(4)	573(1)	117(1)	89(1)	140(20)	140(20)	26(3)	-40(10)	- 9(6)	26(6)
O(5)	928(1)	125(1)	89(1)	140(20)	130(10)	30(4)	-20(10)	-13(7)	27(6)
C	746(2)	354(1)	10(1)	190(30)	80(20)	27(5)	0(20)	0(10)	- 5(8)
O(6)	748(1)	451(1)	82(1)	220(20)	70(10)	41(4)	-10(10)	3(8)	-15(6)
O(7)	66(1)	377(1)	173(1)	200(20)	130(20)	53(5)	0(10)	4(9)	-38(7)
O(8)	451(1)	369(1)	179(1)	170(20)	120(10)	43(4)	-40(10)	1(7)	-28(7)
O(9)	215(2)	635(1)	242(1)	360(60)	160(20)	40(5)	0(20)	0(1)	-25(8)
O(10)	922(2)	762(2)	143(1)	330(30)	190(20)	46(6)	-40(20)	0(10)	10(9)
O(11)	538(2)	779(1)	164(1)	360(30)	170(20)	36(5)	70(20)	0(10)	19(8)

Tableau III.2.2.

Coordonnées atomiques ($\times 10^5$ U, $\times 10^4$ P et $\times 10^3$ O et C)
et coefficients d'agitation thermique anisotrope ($\times 10^5$ U et $\times 10^4$ P, O et C)
du complexe $\text{UO}_2(\text{HOCH}_2\text{PO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

La synthèse de Fourier-différence effectuée à l'issue de la procédure d'affinement ne nous a pas permis de mettre en évidence les atomes d'hydrogène. Les seuls résidus de densité électronique présents se situent dans l'environnement immédiat des atomes lourds de la structure. Seule la position théorique des atomes d'hydrogène liés à l'atome de carbone peut être calculée avec certitude.

III.2.8. Description et discussion de la structure du complexe $\text{UO}_2(\text{HOCH}_2\text{PO}_3), 5\text{H}_2\text{O}$:

III.2.8.1. Environnement de l'ion uranyle.

L'examen du Tableau III.2.3.a., qui rassemble les valeurs des distances et angles significatifs, montre que l'entité $(\text{UO}_2)^{2+}$ se présente sous forme linéaire et presque symétrique ($\text{O}(1)-\text{U}-\text{O}(2) = 177,4(9)^\circ$, $\text{U}-\text{O}(1) = 1,766(8)$, $\text{U}-\text{O}(2) = 1,770(9)\text{\AA}$). Cette géométrie est conforme à celle décrite dans les complexes uranyle (3 à 14).

La sphère de coordination de l'atome d'uranium est complétée par cinq autres atomes d'oxygène situés dans un plan perpendiculaire à l'axe de l'ion UO_2^{2+} .

Parmi les atomes de ce plan, trois oxygènes $\text{O}(3)^{\text{i}}$, $\text{O}(4)$ et $\text{O}(5)^{\text{ii}}$ proviennent de groupements phosphoniques différents, les deux autres $\text{O}(7)$ et $\text{O}(8)$ appartiennent à deux molécules d'eau d'hydratation.

L'environnement de l'atome d'uranium peut être décrit comme une bipyramide pentagonale (fig III.2.2). L'équation du plan moyen des cinq atomes d'oxygène constituant la base de la bipyramide est reportée dans le tableau III.2.3.b. La distance maximale des atomes au plan est de $0,095(9)\text{\AA}$. L'atome d'uranium est situé légèrement en dehors du plan à une distance de $0,020(8)\text{\AA}$.

Les distances uranium-oxygènes phosphoniques dans le plan de base de la bipyramide sont comprises entre $2,302(8)$ et $2,340(8)\text{\AA}$. Les deux atomes d'oxygène des deux molécules d'eau sont plus faiblement liés à l'atome d'uranium ($2,477(9)$ et $2,487(9)\text{\AA}$).

Les distances oxygène-oxygène dans la bipyramide s'échelonnent entre $2,70(1)$ et $3,04(1)\text{\AA}$ ($\text{O}-\text{O}_{\text{moyen}} = 2,91(1)\text{\AA}$). Les distances les plus courtes sont celles existant entre oxygènes du plan de base de la bipyramide, leur moyenne est de $2,798(2)\text{\AA}$.

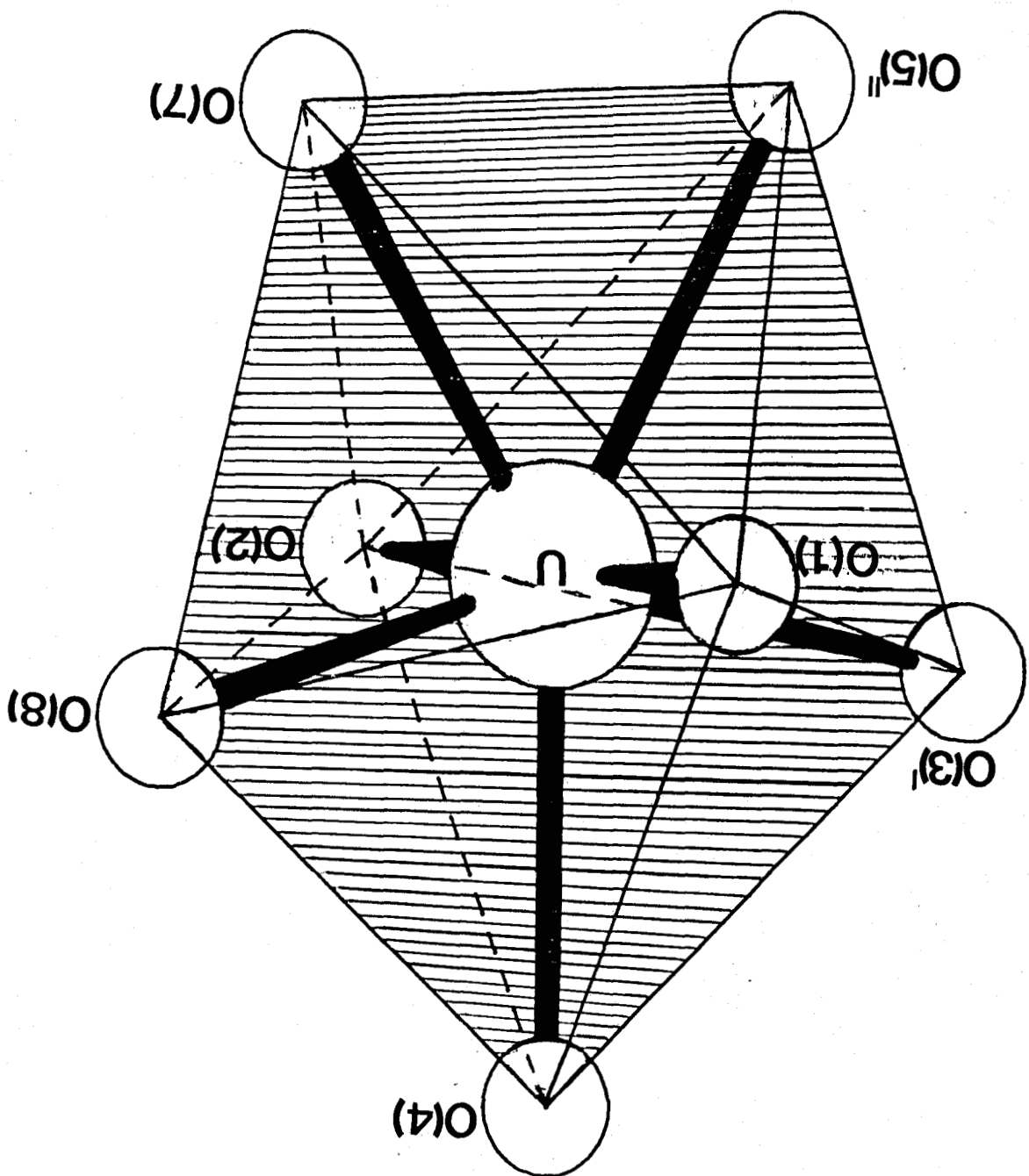
Nous avons reporté dans les tableaux III.2.4.a. et III.2.4.b. les valeurs caractéristiques comparées des environnements répertoriés dans divers complexes de l'ion uranyle. Deux types de coordination sont

U-O		O-O		O-U-O	
U-O(1)	: 1,766(8)	O(1)-O(3) ⁱ	: 3,01(1)	O(1)-U-O(2)	: 177,4(9)
U-O(2)	: 1,770(9)	O(1)-O(4)	: 2,84(1)	O(1)-U-O(3) ⁱ	: 94,6(7)
U-O(3) ⁱ	: 2,306(9)	O(1)-O(8)	: 3,04(1)	O(1)-U-O(4)	: 87,7(6)
U-O(4)	: 2,302(8)	O(1)-O(7)	: 3,01(1)	O(1)-U-O(8)	: 89,6(6)
U-O(5) ⁱⁱ	: 2,340(8)	O(1)-O(5) ⁱⁱ	: 2,94(1)	O(1)-U-O(7)	: 88,8(6)
U-O(7)	: 2,477(9)	O(2)-O(3) ⁱ	: 2,85(1)	O(1)-U-O(5) ⁱⁱ	: 90,3(6)
U-O(8)	: 2,487(9)	O(2)-O(4)	: 2,95(1)	O(2)-U-O(3) ⁱ	: 87,8(6)
		O(2)-O(8)	: 3,00(1)	O(2)-U-O(4)	: 91,8(6)
		O(2)-O(7)	: 3,04(1)	O(2)-U-O(8)	: 87,8(6)
		O(2)-O(5) ⁱⁱ	: 2,96(1)	O(2)-U-O(7)	: 89,8(7)
		O(3) ⁱ -O(4)	: 2,87(1)	O(2)-U-O(5) ⁱⁱ	: 91,2(6)
		O(4)-O(8)	: 2,77(1)	O(3) ⁱ -U-O(4)	: 77,1(5)
		O(8)-O(7)	: 2,70(1)	O(4)-U-O(8)	: 70,7(4)
		O(7)-O(5) ⁱⁱ	: 2,75(1)	O(8)-U-O(7)	: 65,9(4)
		O(5) ⁱⁱ -O(3) ⁱ	: 2,9 (1)	O(7)-U-O(5) ⁱⁱ	: 69,5(5)
				O(5) ⁱⁱ -U-O(3) ⁱ	: 77,2(5)

Tableau III.2.3.a.

Distances interatomiques (en Å) et angles de valences (en °)
dans le polyèdre d'uranium.

Figure III.2.2. Vue perspective de l'environnement de l'atome d'uranium.



- équation du plan de base des oxygènes :

$$0,01328x + 0,52073y - 0,85362z - 0,78893 = 0$$

- distances des atomes au plan :

O(3) ⁱ	: -0,068(9)	U	: 0,020(8)
O(4)	: 0,095(9)	O(1)	: 1,784(8)
O(5) ⁱⁱ	: 0,068(9)	O(2)	: -1,750(9)
O(7)	: 0,009(9)		
O(8)	: -0,074(9)		

Code de symétrie :

i : $1-x, \bar{y}, \bar{z}$

ii : $-1+x, y, z$

Tableau III.2.3.b.

Equation du plan de base des oxygènes et distances des atomes au plan dans le polyèdre d'uranium.

Produit	groupe d'espace	coordinance	n	U-O _{ax}	U-O _{eq}	<U-O _{eq} >	Réf
UO ₂ (HOCH ₂ PO ₃) ₅ H ₂ O	P2 ₁ /c	5+2	1	1,766(8) 1,770(9)	2,302(9) 2,306(8) 2,340(8)* 2,477(9)* 2,487(9)*	2,382	
3UO ₂ H(PO ₃) ₃	P2 ₁ /b	5+2	1	1,772(23) 1,773(23)	2,340(23) 2,408(23) 2,328(23) 2,384(23) 2,362(23)	2,364	3 4
		5+2	2	1,803(23) 1,826(23)	2,372(23) 2,331(23) 2,344(23) 2,350(23) 2,395(23)	2,358	
NaUO ₂ (PO ₃) ₃	P2 ₁ /c	5+2	1	1,747(9) 1,800(9)	2,323(9) 2,333(9) 2,384(9) 2,406(9) 2,455(9)	2,380	5
(UO ₂) ₂ P ₆ O ₁₇	P2 ₁ /c	5+2	1	1,70(5) 1,77(7)	2,03(4) 2,34(4) 2,38(4) 2,42(7) 2,49(5)	2,332	6
		5+2	2	1,70(5) 1,70(5)	2,28(1) 2,28(9) 2,33(3) 2,43(4) 2,51(4)	2,366	
HUO ₂ PO ₄ 4H ₂ O	P4/ncc	4+2	1	1,75(1) 1,78(1)	2,308(7)(x4)	2,308	7
Cu(UO ₂ PO ₄) ₂ 8H ₂ O	P4/n	4+2	1	1,77(6) 1,82(8)	2,33(2)(x4)	2,33	8
		4+2	2	1,80(7) 1,94(7)	2,31(2)(x4)	2,31	
Cs ₂ UO ₂ P ₂ O ₇	Pmmn	4+2	1	1,81(1)(x2)	2,30(x4)	2,30	9

Tableau III.2.4.a.
Valeurs caractéristiques comparées de l'environnement de l'uranium
dans quelques phosphates d'uranyle.

notation : O : Oxygène de la liaison axiale
O_{ax} : Oxygène du plan équatorial
n_{eq} : numéro du site
* : distance U-O(H₂O)
< > : valeur moyenne²

Produit	groupe d'espace	coordinnance	n	U-O _{ax}	U-O _{eq}	<U-O _{eq} >	Réf
UO ₂ MoO ₄	P2 ₁ /c	5+2	1	1,758(6) 1,808(6)	2,296(5) 2,303(6) 2,345(5) 2,348(6) 2,508(5)	2,360	10
UO ₂ SO ₄	P2 ₁ /c	5+2	1	1,73(1) 1,80(2)	2,30(2) 2,32(2) 2,36(2) 2,36(2) 2,54(2)	2,376	11 12
UO ₂ SeO ₄	P2 ₁ /c	5+2	1	1,78(2) 1,79(2)	2,30(2) 2,31(3) 2,33(2) 2,39(2) 2,49(2)	2,364	12
UO ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	P2 ₁ /c	5+2	1	1,752(7) 1,779(7)	2,349(7) 2,357(7) 2,370(8) 2,374(7) 2,434*(7)	2,377	13
		5+2	2	1,741(8) 1,763(9)	2,340(8) 2,365(7) 2,381(7) 2,384(7) 2,444*(9)	2,383	
UO ₂ CrO ₄ ·5,5H ₂ O	P2 ₁ /c	5+2	1	1,73 1,75	2,34 2,36 2,36* 2,41* 2,49*	2,392	14
		5+2	2	1,76 1,77	2,32 2,33 2,36* 2,42* 2,52	2,390	

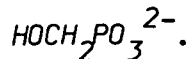
Tableau III.2.4.b.
Valeurs caractéristiques comparées de l'environnement de l'uranium
dans les complexes d'uranyle de formule UO₂XO₄

(X = élément de la classe VIA et VIB du tableau périodique).

notation : O : Oxygène de la liaison axiale
O_{ax} : Oxygène du plan équatorial
n_{eq} : numéro du site
* : distance U-O(H₂O)
< > : valeur moyenne

adoptés par l'uranium : 4+2 et 5+2. Cette dernière qui se rencontre le plus fréquemment est associée au groupe d'espace $P2_1/C$ comme c'est d'ailleurs le cas pour l'hydroxyméthylphosphonate d'uranyle.

III.2.8.2. Environnement de l'ion hydroxyméthylphosphonique



Les distances interatomiques et les angles de valence caractérisant la chaîne hydroxyméthylphosphonique sont répertoriés sur le tableau III.2.5. La fig III.2.3. en présente une vue perspective. L'atome de phosphore est localisé au centre d'un tétraèdre dont trois sommets sont occupés par trois atomes d'oxygène, le quatrième par un atome de carbone.

Les longueurs des liaisons P-O s'échelonnent entre 1,508(9) et 1,534(9) Å (valeur moyenne : 1,52(1) Å) et les angles entre 103(1) et 114(1)° (valeur moyenne : 109°).

Ces valeurs sont de même ordre de grandeur que celles rencontrées dans le cas des complexes cuivriques de l'acide phosphonopropionique étudiés précédemment.

La distance C-O(6) (1,48(2) Å) est légèrement supérieure à la longueur de la liaison C-O calculée pour la fonction hydroxyle dans l'hydroxyméthyl phosphonate de cuivre (1,426(4)) (15). Le tétraèdre $R\text{-PO}_3$ assure la liaison entre trois bipyramides de coordination de l'uranium. Dans cet arrangement la distance atomes de phosphore-atomes d'uranium est de 3,710(3) Å.

P-O(3) : 1,518(9)	O(3)-P-O(4) : 114(1)
P-O(4) : 1,534(9)	O(3)-P-O(5) : 114(1)
P-O(5) : 1,508(9)	O(3)-P-C : 103(1)
P-C : 1,81(1)	C-P-O(4) : 108(1)
C-O(6) : 1,48(2)	O(4)-P-O(5) : 110(1)
	O(5)-P-C : 107(1)
	P-C-O(6) : 109(1)

Tableau III.2.5.

Distances interatomiques ($\overset{\circ}{\text{Å}}$) et angles de valence ($^{\circ}$)
dans la chaîne hydrométhylphosphonique.

Distances oxygène-oxygène ($\overset{\circ}{\text{Å}}$).

O(6)...O(1) ^{iv}	: 2,86(1)	O(8)...O(11) ⁱⁱⁱ	: 2,75(1)
O(6)...O(7) ^v	: 2,75(1)	O(9)...O(10) ⁱⁱ	: 2,84(2)
O(6)...O(8)	: 2,73(1)	O(9)...O(10)	: 2,90(2)
O(7)...O(9)	: 2,70(1)	O(10)...O(11)	: 2,72(2)

Code de symétrie

iii : 1-x, y-1/2, 1/2-z

iv : 1-x, 1-y, $\bar{z}$

v : 1+x, y, z

Tableau III.2.6.

Distances interatomiques ($\overset{\circ}{\text{Å}}$) entre oxygènes susceptibles
d'être engagés dans des liaisons hydrogène.

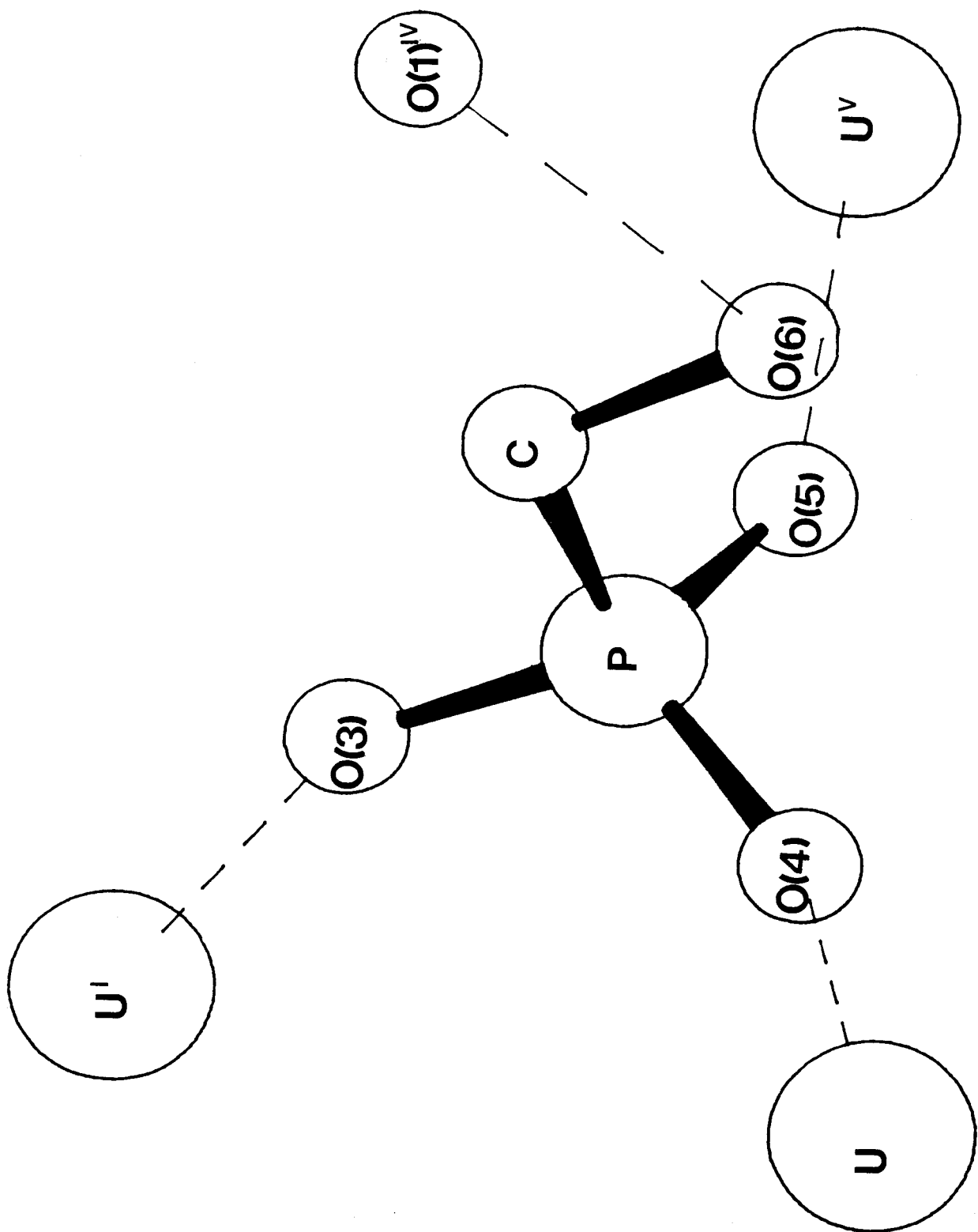


Figure III.2.3. Vue perspective du groupement hydroxyméthyl phosphonique.

III.2.8.3. Enchaînement tridimensionnel.

La structure cristalline du complexe se présente sous forme de chaînes s'étendant dans la direction de l'axe *a* (fig. III.2.4. et III.2.5.). Les figures III.2.6. et III.2.7., sur lesquelles nous avons matérialisé les polyèdres de coordination de l'uranium et du phosphore, montrent qu'au sein des enchaînements, un tétraèdre phosphonique assure la cohésion entre trois polyèdres d'uranium différents. Cette cohésion est renforcée par deux liaisons hydrogènes échangées entre l'oxygène du groupement hydroxyle (O(6)) et deux molécules d'eau (O(7)^V et O(8)) (fig III.2.4.) provenant chacune de deux polyèdres d'uranium cristallographiquement équivalents. Le même atome du groupement hydroxyle (O(6)) engage une troisième liaison hydrogène avec un oxygène de l'ion uranyle (O(1)^{IV}) contribuant ainsi à la cohésion des chaînes dans le plan (*a*, *b*).

Entre l'ensemble des chaînes s'intercalent les molécules d'eau non directement coordonnées à l'uranium et correspondant aux oxygènes O(9), O(10), et O(11). Ces molécules sont retenues uniquement par liaisons hydrogène. Faute de pouvoir mettre en évidence les atomes d'hydrogène, il n'est pas possible de préciser d'avantage l'organisation du réseau correspondant mais les distances oxygène-oxygène du tableau III.2.6. sont toutes compatibles avec l'existence de telles liaisons.

Il est aussi prévisible que la deshydratation du complexe s'effectue en deux étapes. Ceci est confirmé par la courbe d'analyse thermique (fig. III.2.8.) qui met en évidence le départ des trois molécules les plus labiles à partir de 50°C. La deuxième étape de la deshydratation, qui affecte cette fois les deux molécules structurales, ne débute qu'au delà de 150°C. Les étapes ultérieures correspondent à une dégradation de la chaîne carbonée.

Cette évolution, qui confirme l'existence de deux types de molécules d'eau, est en bon accord avec le spectre de diffraction X en fonction de la température (fig. III.2.9) qui montre que jusque 140°C la structure n'est pas affectée par la deshydratation. Au delà de cette température le spectre subit une première modification accompagnant le départ des molécules d'eau coordonnées.

L'altération de la chaîne moléculaire qui intervient vers 210°C se traduit par la formation d'une phase amorphe.

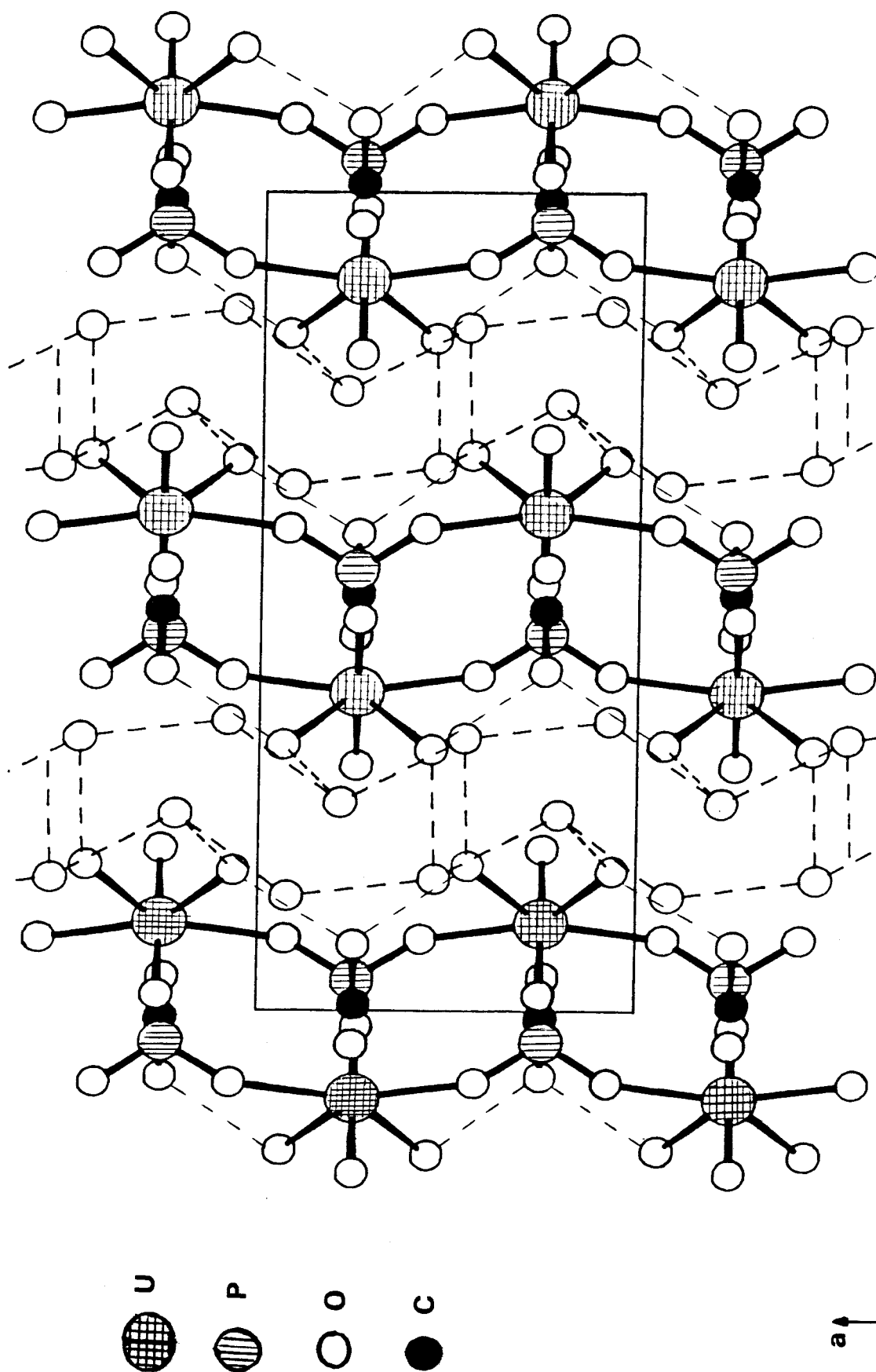


Figure III.2.4. Projection de la structure dans le plan xoz.

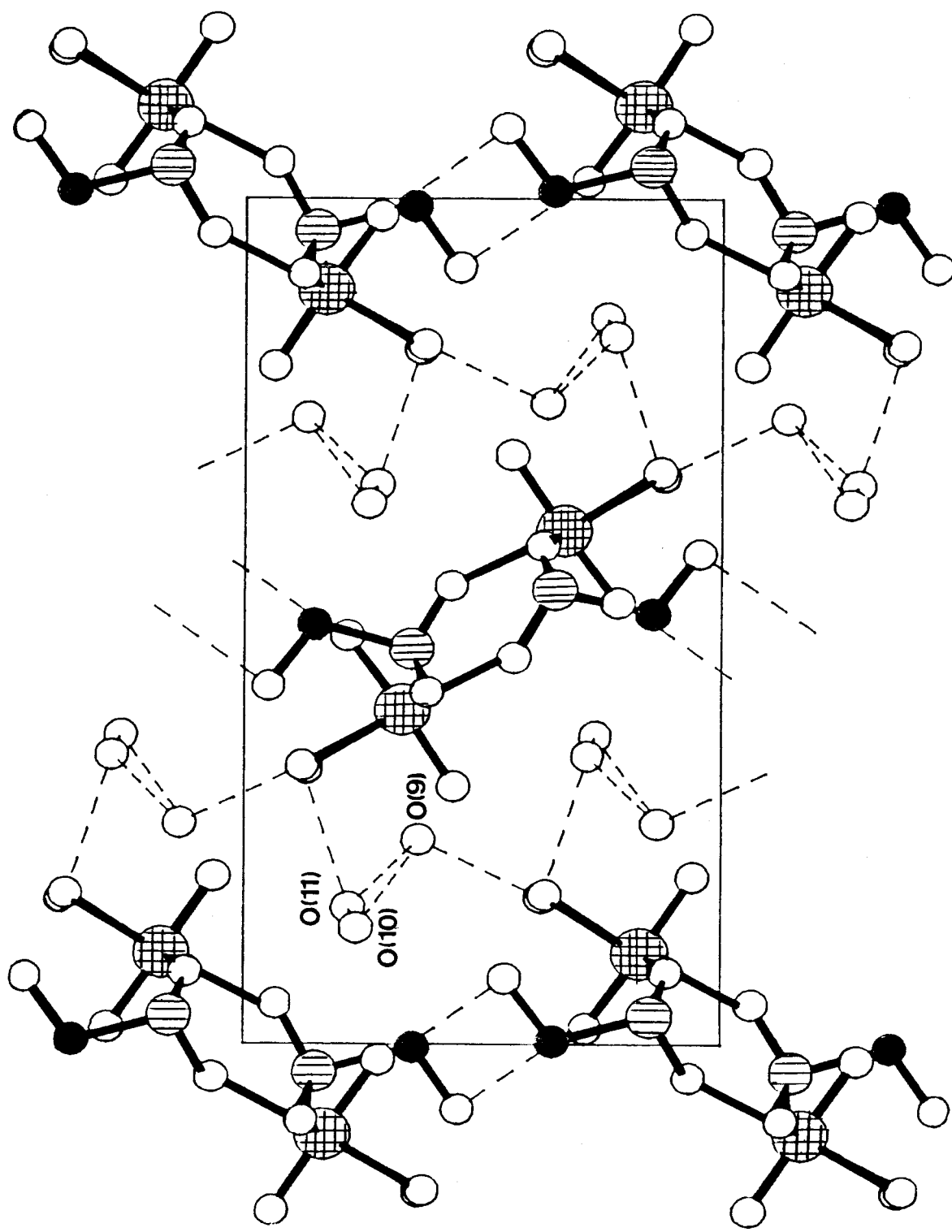
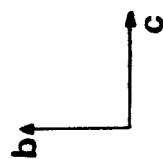


Figure III.2.5. Projection de la structure dans le plan yoz.



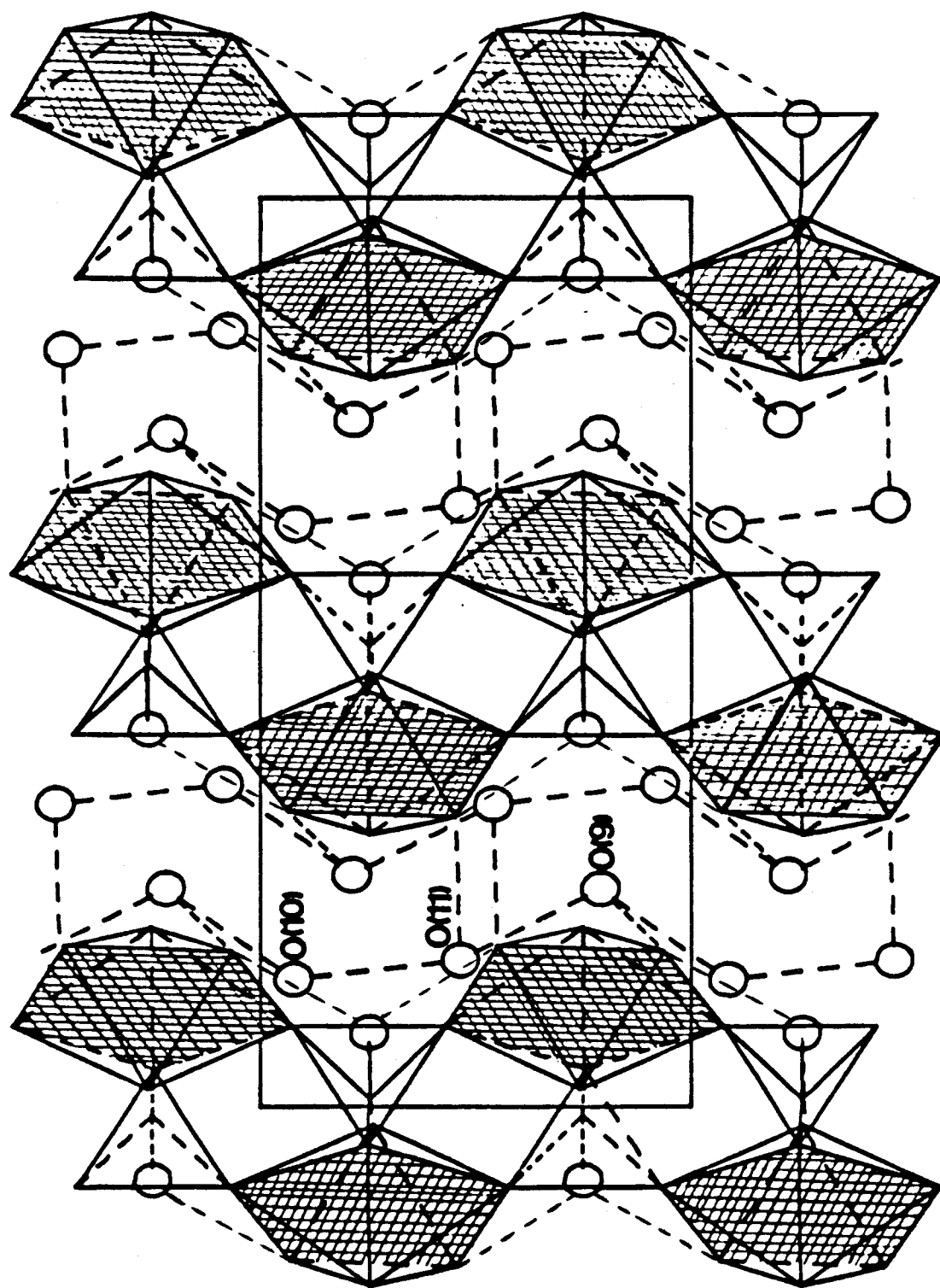
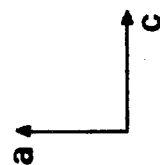


Figure III.2.6. Projection de la structure dans le plan xoz matérialisant l'enchaînement des polyèdres de coordination de l'uranium et du phosphore.



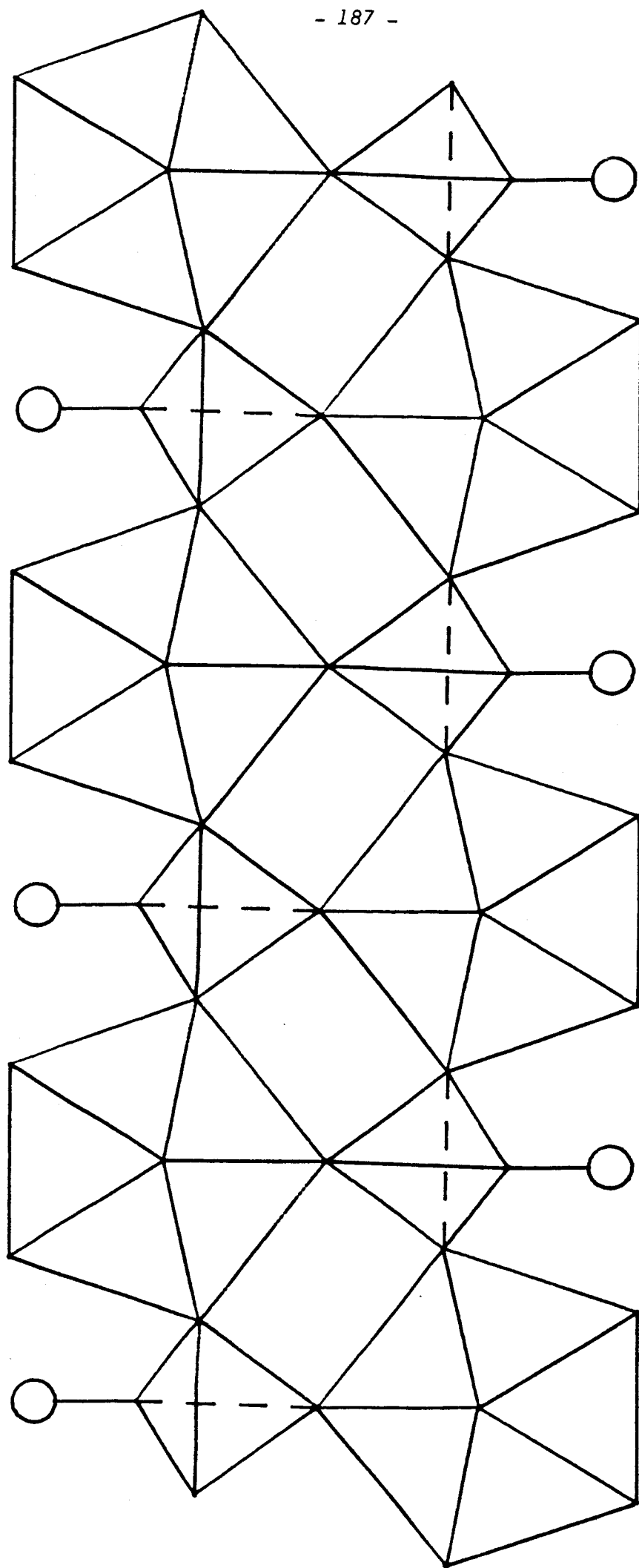


Figure III.2.7. Projection de l'enchaînement des polyèdres de coordination du phosphore et de l'uranium parallèlement au plan de base de ces derniers.

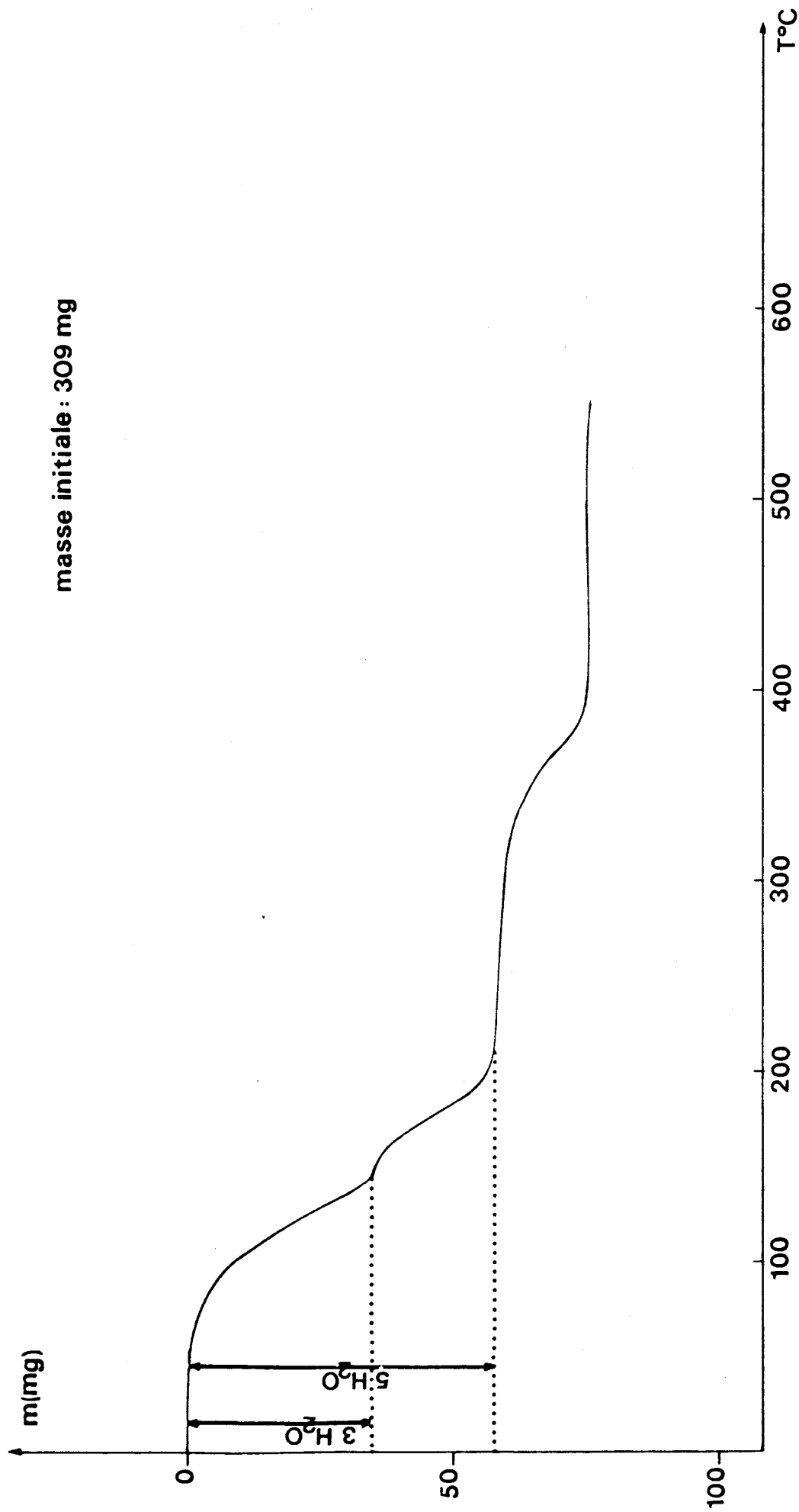


Figure III.2.8. Courbe de déshydratation du complexe :
 $\text{UO}_2(\text{HO}-\text{CH}_2-\text{PO}_3) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

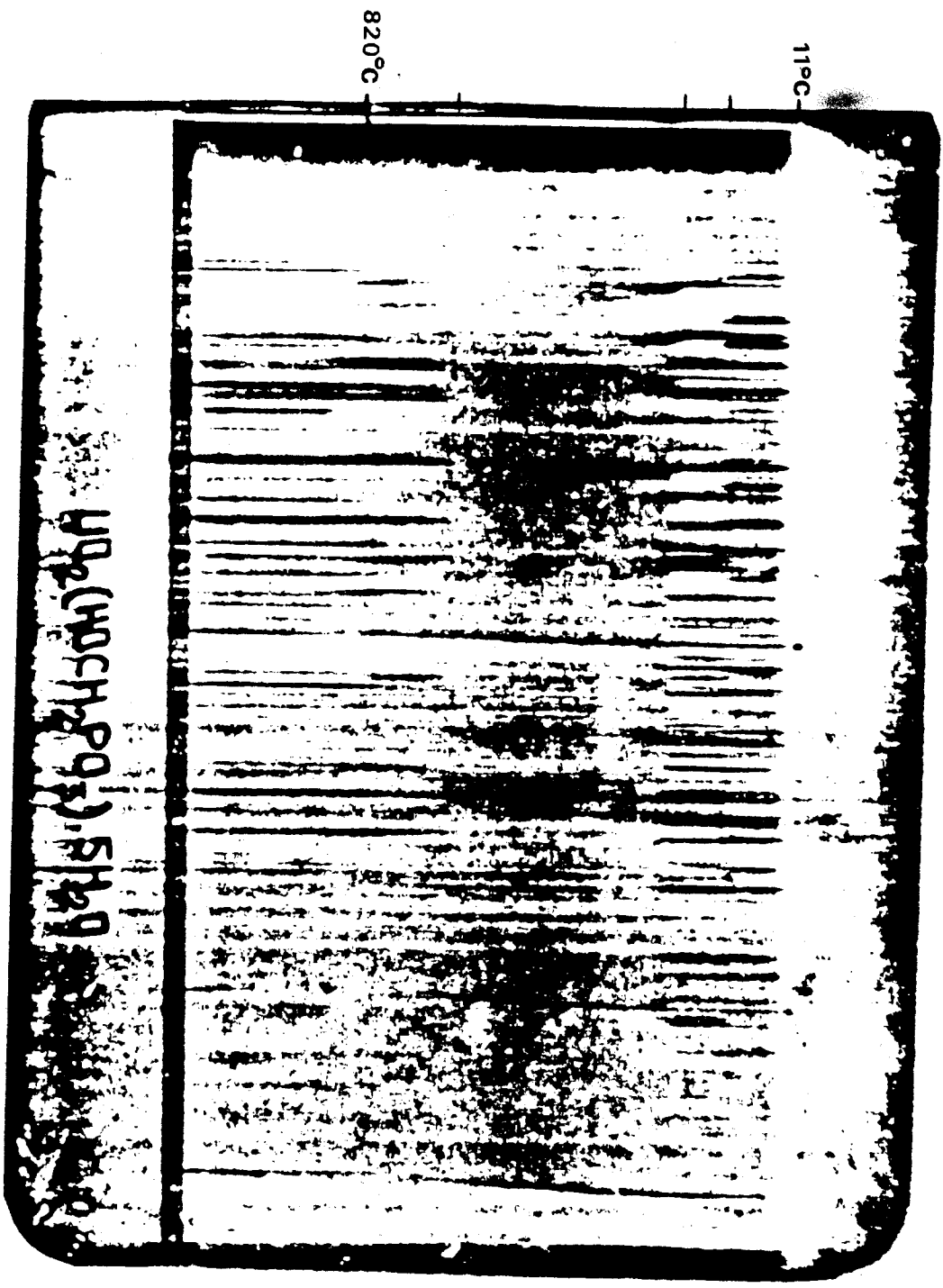


Figure III.2.9. Spectre de diffraction X en fonction de la température du complexe $\text{UO}_2(\text{HO}-\text{CH}_2-\text{PO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

III.3. ETUDE DU COMPLEXE ACIDE DE L'ION URANYLE AVEC L'ACIDE METHYLENE DIPHOSPHONIQUE : $H_2PO_3-CH_2-PO_3H_2$.

III.3.1. Préparation du complexe cristallisé :

C'est incontestablement de tous les complexes étudiés, celui qui nous a causé le plus de difficultés pour l'obtention d'échantillons monocristallins. Différentes techniques, présentées au premier chapitre, ont été mises en oeuvre. Des cristaux de qualité et de taille suffisante ont pu être obtenus en se plaçant en excès d'acide par rapport à la stoechiométrie du complexe tout en demeurant en solution diluée (solutions 10^{-2} M de nitrate d'uranyle et d'acide méthylène diphosphonique).

Les cristaux extraits de la solution mère ont été rapidement lavés à l'eau distillée puis séchés sur papier filtre .

III.3.2. Etude radiocristallographique :

Deux études successives ont été réalisées. En effet, l'analyse entreprise sur le premier échantillon n'a pu être menée à son terme; les cristaux se dégradant lentement à l'atmosphère ambiante, vraisemblablement par suite d'une déshydratation progressive.

Afin d'éliminer cette difficulté, l'ensemble de la préparation de monocristaux a été conservé en enceinte close, sous tension de vapeur saturante de $BaCl_2$ en équilibre avec sa solution. L'échantillon sélectionné pour la seconde étude a été enrobé de graisse silicone dès son isolement de la solution. Dans ces conditions, l'étude radiocristallographique et la mesure des intensités a pu être effectuée sans observer de dégradation visuelle de l'échantillon, ni d'évolution de l'intensité des réflexions de référence du spectre de diffraction.

L'étude par la méthode du cristal tournant puis de Weissenberg conduit aux paramètres :

$$\begin{aligned} a &= 7,38(5) ; b = 9,79(6) ; c = 14,80(9) \text{ \AA} \\ \alpha &= \beta = \gamma = 90^\circ ; V = 1069(20) \text{ \AA}^3 \end{aligned}$$

Les conditions d'existence des réflexions :

$$0 \ k \ 1 : k + 1 = 2n$$

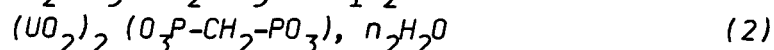
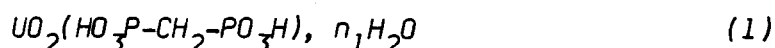
$$h \ k \ 0 : h = 2n$$

conduisent à deux groupes d'espace possibles $Pnma$ et $Pna2_1$.

III.3.3. Nombre de groupements formulaires par maille :

Comme pour les complexes précédents, elle a été déterminée par la méthode de flottation dans un mélange de dibromo 1-2 éthane ($d = 2,179$) et de diiodométhane ($d = 3,31$), l'équilibre isostatique étant atteint pour une densité de 2,95.

Deux formules générales peuvent être envisagées pour le complexe :



Une analyse thermogravimétrique a été effectuée afin de déterminer le pourcentage d'eau d'hydratation dans le composé.

	degré d'hydratation	% théorique	% expérimental	Z
(1)	$n_1 = 3$	10,9	11,5	3,8
(2)	$n_2 = 5$	11,2		2,4

Tableau III.3.1. Détermination du degré d'hydratation et de la formule du complexe.

Le tableau III.3.1. montre que seul le complexe (1) peut convenir. En effet, la valeur de $Z = 4$ est la seule qui soit compatible avec la multiplicité des positions disponibles dans les groupes d'espace permis. C'est donc la formule $UO_2(HO_3P-CH_2-PO_3H), 3H_2O$ qui sera retenue pour l'étude structurale.

III.3.4. Enregistrement des intensités des réflexions :

Les paramètres de maille établis précédemment ont été confirmés sur le diffractomètre automatique. Après affinement par moindres carrés, à partir des données angulaires relatives aux 25 réflexions déterminant les coefficients des matrices UB et M, les paramètres valent :

$$a = 7,470(2) ; b = 9,723(3) ; c = 14,640(8) \text{ \AA} \\ \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ.$$

Les intensités des réflexions ont été enregistrées dans un quart d'espace réciproque respectant les conditions :

$$2 \leq \theta \leq 20 ; -8 \leq h \leq 8 ; 0 \leq k \leq 10 ; 0 \leq l \leq 15.$$

Trois réflexions de référence (111, 11 $\bar{1}$ et 1 $\bar{1}$ 1) ont été contrôlées toutes les 85 mesures. L'écart $\Delta I/I$ est demeuré inférieur à 10^{-2} .

Les 1132 mesures ainsi enregistrées ont été corrigées du facteur de Lorentz-Polarisation. 800 d'entre elles, possédant une intensité $I > 3\sigma(I)$, ont été regroupées suivant le critère d'équivalence $I(hkl) = I(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$.

III.3.5. Détermination de la position des atomes d'uranium et affinement des coordonnées :

Les groupes d'espace $Pnma$ et $Pna2_1$ ne se différencient que par la présence d'un centre de symétrie dans $Pnma$, absent dans $Pna2_1$. C'est dans le groupe $Pnma$ que la résolution de la structure a été entreprise. Le succès de la détermination a confirmé ultérieurement le bien fondé du choix initial.

Le tableau III.3.2. rassemble les pics caractéristiques relevés sur la carte de Patterson ainsi que leur identification établie à partir des vecteurs obtenus à partir d'une position particulière 4c dont la multiplicité est compatible avec le nombre d'atomes d'uranium présents dans la maille fondamentale. Ceci conduit aux coordonnées $x = 0,156 ; y = 0,25 ; z = 0,0625$.

u_{exp}	v_{exp}	w_{exp}	u_{th}	v_{th}	w_{th}
0,312	0,5	0,125	2x	1/2	2z
0,688	0,5	0,125	$\overline{2x}$	1/2	2z
0,5	0	0,375	1/2	0	1/2 - 2z
0,812	0,5	0,5	1/2 + 2x	1/2	1/2
0,188	0,5	0,5	1/2 - 2x	1/2	1/2

Tableau III.3.2.

Pics expérimentaux relevés sur la synthèse de Patterson
et pics théoriques correspondants.

L'affinement de ces valeurs a été réalisé à partir des 440 intensités obtenues après réalisation des moyennes entre plans équivalents. (écart maximum relatif à la valeur moyenne 0,07).

Après quatre cycles, effectués en imposant une agitation thermique isotrope, les paramètres se stabilisent à :
 $x = 0,1557(8)$; $y = 0,25$; $z = 0,0614(4)$, $B_{iso} = 1,1(2)$
pour une valeur de R égale à 0,22.

III.3.6. Détermination et Affinement de la position des autres atomes :

La première carte de Fourier-différence nous a permis de localiser l'atome de phosphore situé en position générale (8d). Après affinement des coordonnées, le facteur de reliabilité s'est établi à 0,16.

Deux séries de Fourier ont alors été nécessaires pour localiser le reste des atomes qui ont été répartis sur quatre positions générales (8d) et quatre positions particulières 4c. Associées à un facteur d'agitation thermique isotrope, les valeurs des coordonnées affinées abaissent la valeur de R à 0,05. Enfin, l'introduction de coefficients d'agitation thermique anisotrope réduit encore la valeur du facteur de reliabilité qui se stabilise à 0,027.

Les coordonnées atomiques et les coefficients d'agitation thermique anisotrope obtenus à l'issue du dernier cycle sont répertoriés dans le tableau III.3.3.

Comme pour le premier complexe d'uranyle, la synthèse de Fourier différence n'a pas permis la mise en évidence de la densité électronique due aux atomes d'hydrogène.

Atome	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
U	1555(1)	2500	621(1)	78(2)	17(1)	19(1)	0	-5(1)	0
P	526(6)	5939(4)	1330(3)	96(9)	29(6)	23(2)	-14(6)	-7(4)	5(3)
O(1)	386(2)	250	39(1)	13(4)	6(2)	2(1)	0	0(1)	0
O(2)	-71(2)	250	87(1)	19(4)	7(2)	2(1)	0	0(1)	0
O(3)	-45(2)	582(1)	230(1)	16(3)	5(1)	3(1)	0(1)	2(1)	0(1)
O(4)	-99(1)	606(1)	64(1)	13(2)	2(1)	2(1)	-2(1)	0(1)	1(1)
O(5)	177(2)	475(1)	117(1)	12(2)	4(1)	2(1)	3(2)	0(1)	0(1)
O(6)	617(2)	43(1)	140(1)	14(3)	9(2)	3(1)	2(2)	2(1)	1(1)
O(7)	230(2)	250	227(1)	22(4)	3(2)	2(1)	0	-3(2)	0
C	185(3)	750	132(1)	16(6)	-1(2)	3(1)	0	-4(2)	0

Tableau III.3.3.

Coordonnées atomiques ($\times 10^4$ U,P et $\times 10^3$ O,C) et
Coefficients d'agitation thermique anisotrope ($\times 10^4$ U,P et $\times 10^3$ O,C)
du complexe $\text{UO}_2(\text{HO}_3\text{P}-\text{CH}_2-\text{PO}_3\text{H}), 3\text{H}_2\text{O}$.

III.3.7. Description de la structure :

III.3.7.1. Environnement de l'atome d'uranium.

Les distances et angles caractéristiques de l'environnement sont reportés dans le tableau III.3.4. La configuration est très voisine de celle mise en évidence dans l'hydroxyméthylphosphonate d'uranylle.

L'entité UO_2^{2+} est pratiquement linéaire et se situe perpendiculairement à un pentagone formé de cinq atomes d'oxygène (Fig. III.3.1.).

L'équation du plan moyen, formé par cinq atomes d'oxygène et l'uranium, est reportée dans le tableau III.3.5. Les distances des atomes au plan demeurent toutes inférieures à 0,02 (1) Å.

Parmi les atomes d'oxygène du plan, deux d'entr'eux $O(4)^i$ et $O(4)^{ii}$, appartiennent à deux groupements phosphoniques différents d'une même chaîne méthylène diphosphonique, deux autres $O(5)$ et $O(5)^{iii}$ proviennent de deux groupements phosphoniques appartenant à deux chaînes méthylènediphosphoniques différentes.

Le cinquième atome d'oxygène $O(7)$ correspond à une molécule d'eau d'hydratation.

Le polyèdre de coordination de l'uranium est plus symétrique que dans le cas de l'hydroxyméthylphosphonate. Ceci est dû à la présence d'un miroir m accueillant les trois atomes de l'ion UO_2^{2+} , l'atome de carbone de l'enchaînement méthylène diphosphonique et l'atome d'oxygène de la première molécule d'eau d'hydratation.

Une caractéristique importante est la formation d'un chélate à six chaînons entre une entité diphosphonique et l'uranium (Fig. III.3.2.). Les liaisons $U-O$ appartenant au chélate sont un peu plus longues (2,36(1)Å) que celles liant l'uranium aux autres oxygènes phosphoniques (2,33(1)Å).

III.3.7.2. Enchaînement méthylène diphosphonique.

Les valeurs caractéristiques de l'enchaînement sont répertoriées dans le tableau III.3.6. La figure III.3.2. en représente une vue perspective.

Les longueurs des liaisons phosphore-oxygène sont réparties en deux groupes. Le premier auquel se rattachent les liaisons $P-O(4)$

(1,52(1) $\overset{\circ}{\text{\AA}}$) et P-O(5) (1,50(1) $\overset{\circ}{\text{\AA}}$) est en accord avec les valeurs déterminées dans l'hydroxyméthylphosphonate d'uranium.

U-O	O-O	O-U-O
U-O(1) : 1,75(1) O(1)-O(4) ⁱ	: 2,97(2) O(1)-U-O(2)	: 179(14)
U-O(2) : 1,73(1) O(1)-O(5)	: 2,92(2) O(1)-U-O(4) ⁱ	: 91,4(9)
U-O(4) ⁱ : 2,36(1) O(1)-O(2)	: 2,99(2) O(1)-U-O(5)	: 89,9(8)
U-O(5) : 2,33(1) O(2)-O(4) ⁱ	: 2,91(2) O(1)-U-O(7)	: 88(1)
U-O(7) : 2,48(1) O(2)-O(5)	: 2,90(2) O(2)-U-O(4) ⁱ	: 89,5(9)
	O(2)-O(7) : 3,04(2) O(2)-U-O(5)	: 89,7(8)
	O(4) ⁱ -O(4) ⁱⁱ : 2,80(1) O(2)-U-O(7)	: 91(1)
	O(4) ⁱⁱ -O(5) : 2,83(2) O(4) ⁱ -U-O(4) ⁱⁱ	: 72,7(7)
	O(5)-O(7) : 2,75(1) O(4) ⁱⁱ -U-O(5)	: 74,3(7)
		O(5)-U-O(7) : 69,4(5)

Tableau III.3.4.

Distances interatomiques($\overset{\circ}{\text{\AA}}$) et angles de valence ($^{\circ}$) dans le polyèdre d'uranium.

- équation du plan de base des oxygènes :

$$- 0,97546x - 0,00013y + 0,22016z - 0,92221 = 0$$

- distances des atomes au plan :

O(4) ⁱ : -0,005(8)	U : -0,0079(8)
O(4) ⁱⁱ : -0,005(8)	O(1) : -1,76(1)
O(5) : 0,01(1)	O(2) : 1,72(1)
O(5) ⁱⁱⁱ : 0,01(1)	
O(7) : -0,02(1)	

Code de symétrie :

i	: -x; y-1/2; -z
ii	: -x; 1-y; -z
iii	: x; 1/2-y; z



Tableau III.3.5.

Equation du plan moyen des atomes équatoriaux dans le polyèdre d'uranium.

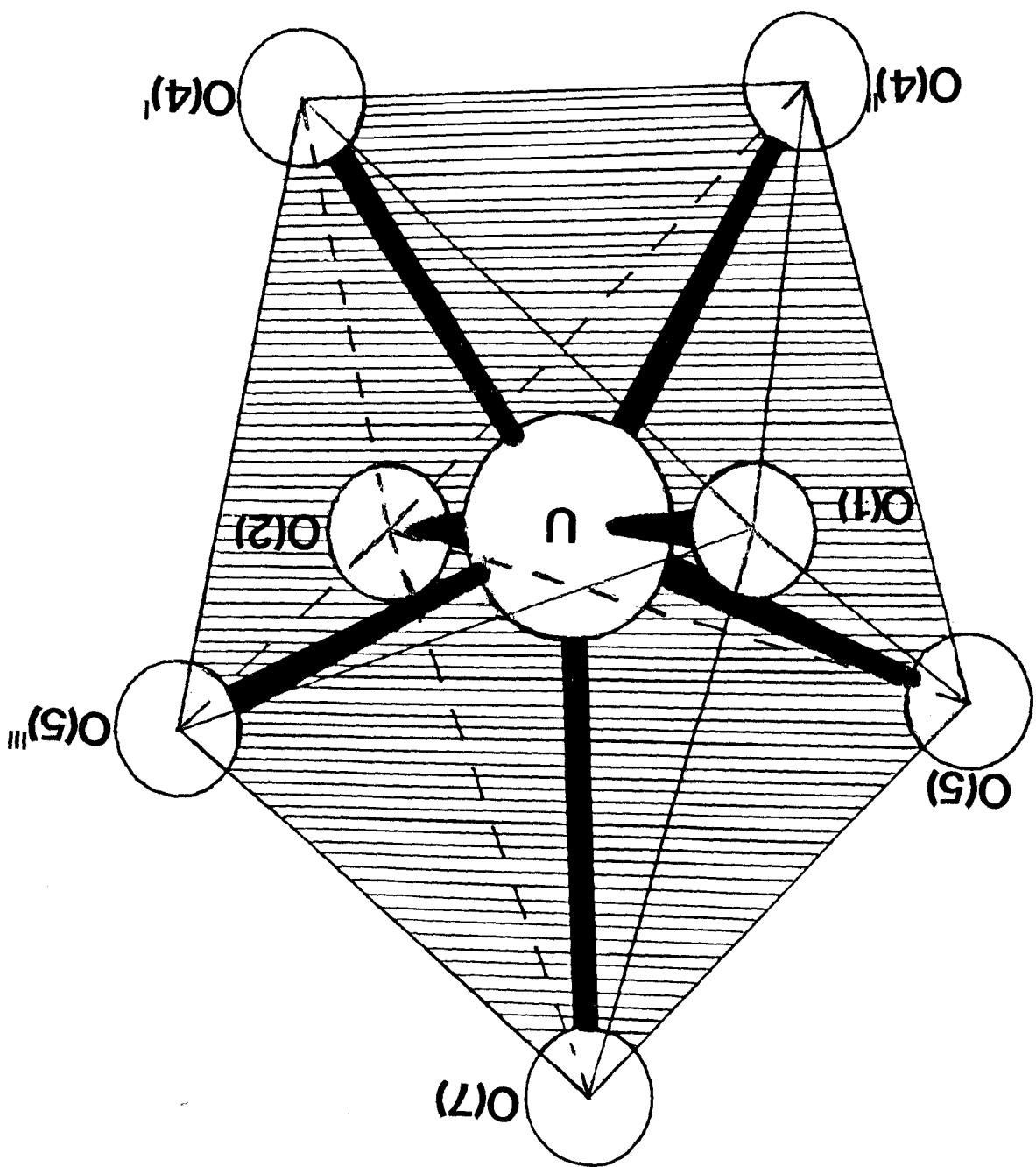


Figure III.3.1. Vue perspective de l'environnement de l'atome d'uranium.

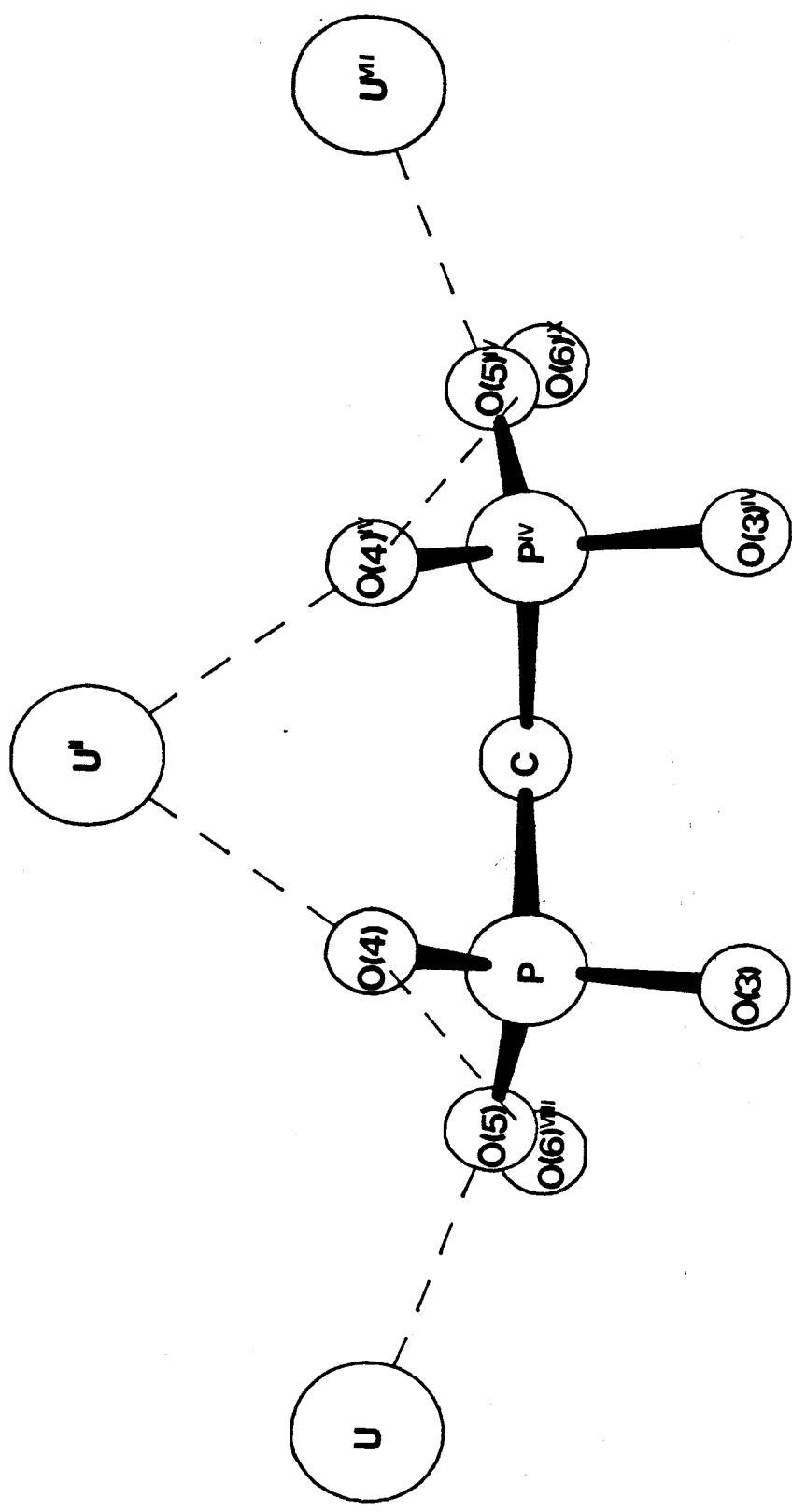


Figure III.3.2. Vue perspective du groupement méthylène diphosphonique.

Le second groupe, caractérisé par les liaisons P-O(3) (1,60(2)Å), correspond à une valeur plus proche de la longueur caractéristique d'une simple liaison P-O.

Ceci permet de déduire que, bien qu'il n'ait pas été mis en évidence par la diffraction, l'hydrogène acide est lié à l'oxygène O(3). Ce point est en outre confirmé par le fait que l'atome O(3) n'appartient pas au polyèdre de coordination de l'uranium.

Deux atomes d'oxygène (O(4) et O(4)^{iv}) (fig III.3.2.), de deux fonctions phosphoniques de la même chaîne méthylènediphosphonique, sont coordonnés à un même atome d'uranium (Uⁱⁱ) conduisant ainsi à la formation d'un chélate à six chaînons. Cela peut être un facteur déterminant pour la stabilité du complexe.

III.3.7.3. Enchaînement tridimensionnel.

La structure se présente sous formes de chaînes s'étendant dans la direction de l'axe b de la maille élémentaire (fig. III.3.3.; III.3.4.; III.3.5.; et III.3.6.). Le long d'une chaîne, les bipyramides pentagonales sont reliées par l'intermédiaire des tétraèdres phosphoniques. Bien que les positions des atomes d'hydrogène n'aient pu être établies, la présence de molécules d'eau entre les chaînes indique que celles-ci doivent contribuer à la stabilité de l'édifice en établissant des liaisons d'hydrogène.

Le tableau III.3.7., qui rassemble les distances oxygène-oxygène susceptibles d'intervenir dans de telles liaisons, montre que la molécule d'eau H₂O(6) (fig III.3.3. et III.3.4.) peut échanger des liaisons avec un oxygène phosphonique salifié O(4)^{vi}, un oxygène phosphonique acide O(3)^v et un oxygène O(7)^v d'une autre molécule d'eau. Il faut noter qu'il existe donc deux types de molécules d'eau. Le premier groupe, situé en position générale, et correspondant à O(6), a une multiplicité double du second groupe, associé à O(7), situé dans un plan miroir. Ce dernier oxygène fait en outre partie du polyèdre de coordination de l'uranium alors que le premier est lié uniquement par pont hydrogène. Ceci permet de prévoir des comportements très différents vis à vis de la déshydratation, ce qui est confirmé par la figure III.3.7. qui représente la courbe d'analyse thermogravimétrique d'un échantillon du complexe. Comme prévu, la déshydratation se fait en deux étapes bien différenciées.

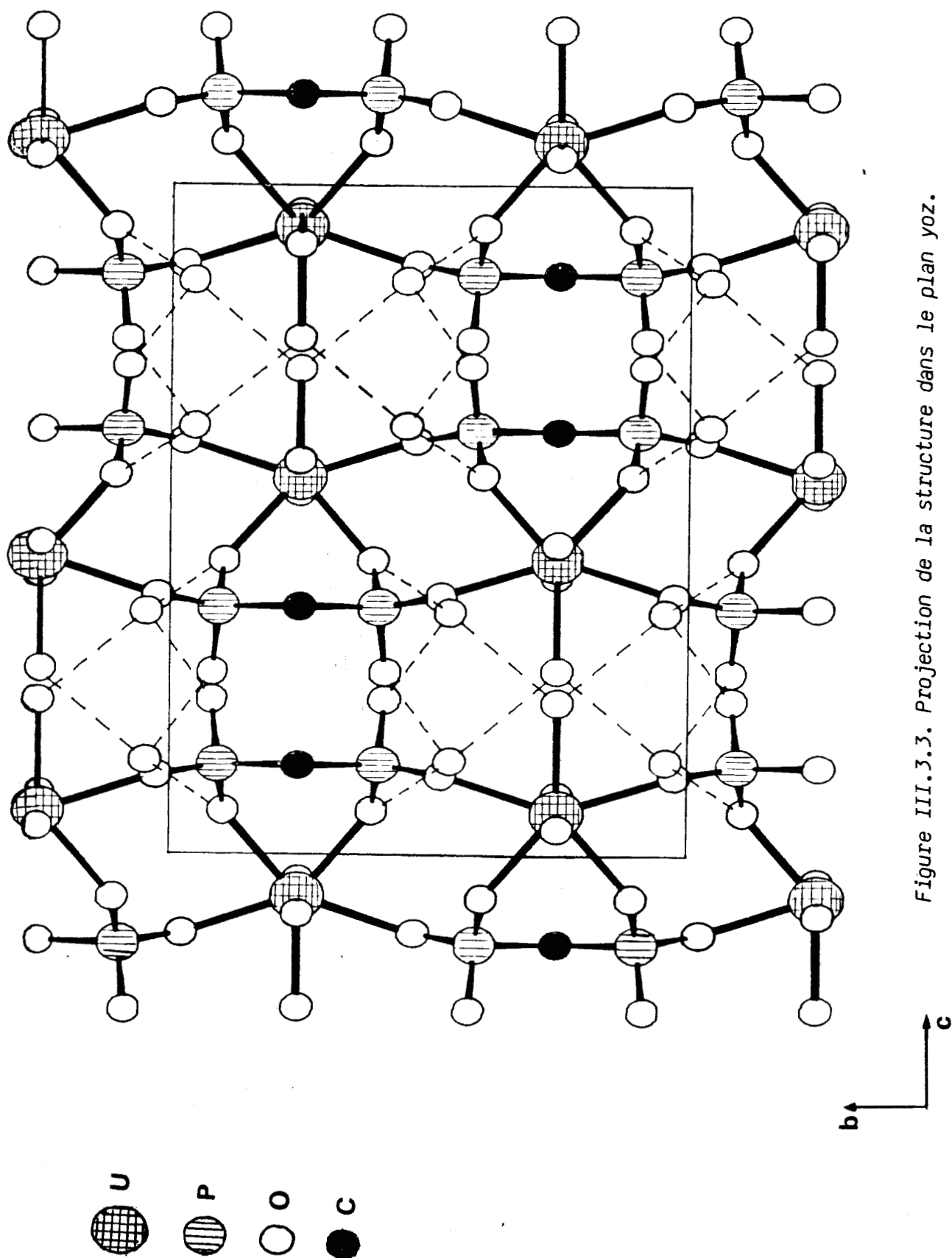
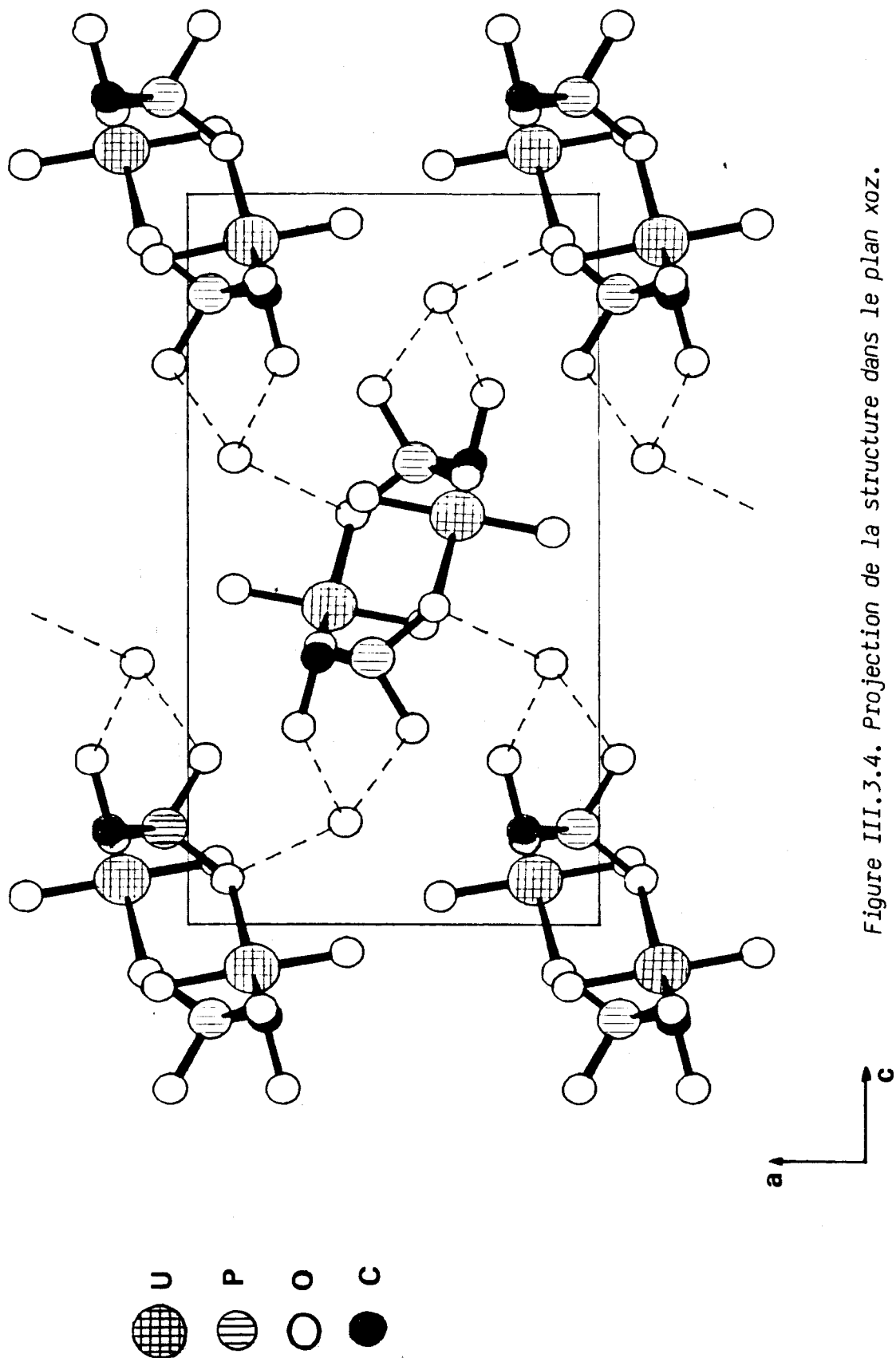


Figure III.3.3. Projection de la structure dans le plan yoz.



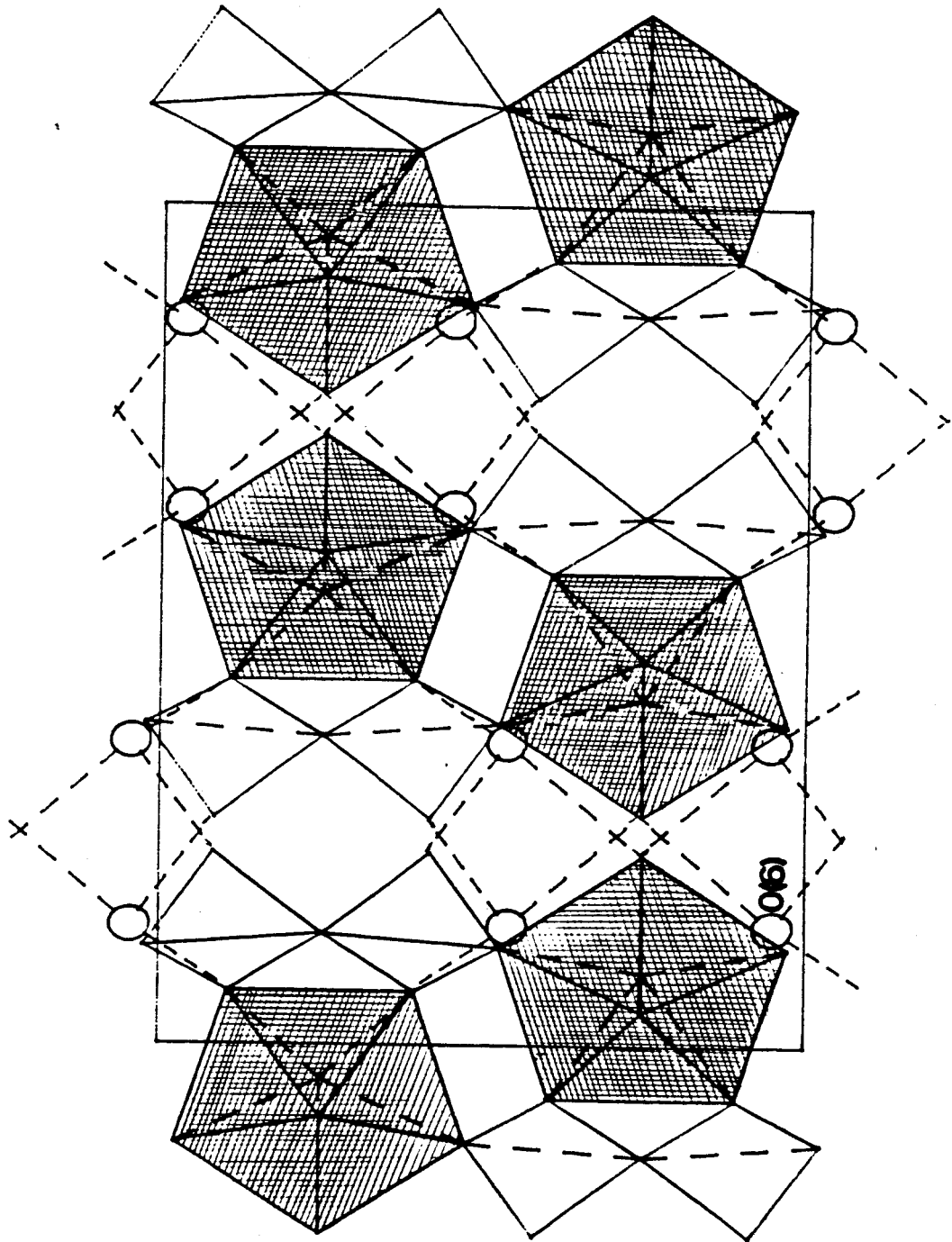


Figure III.3.5. Projection de la structure dans le plan yz matérialisant l'enchaînement des polyèdres de coordination de l'uranium et du phosphore.

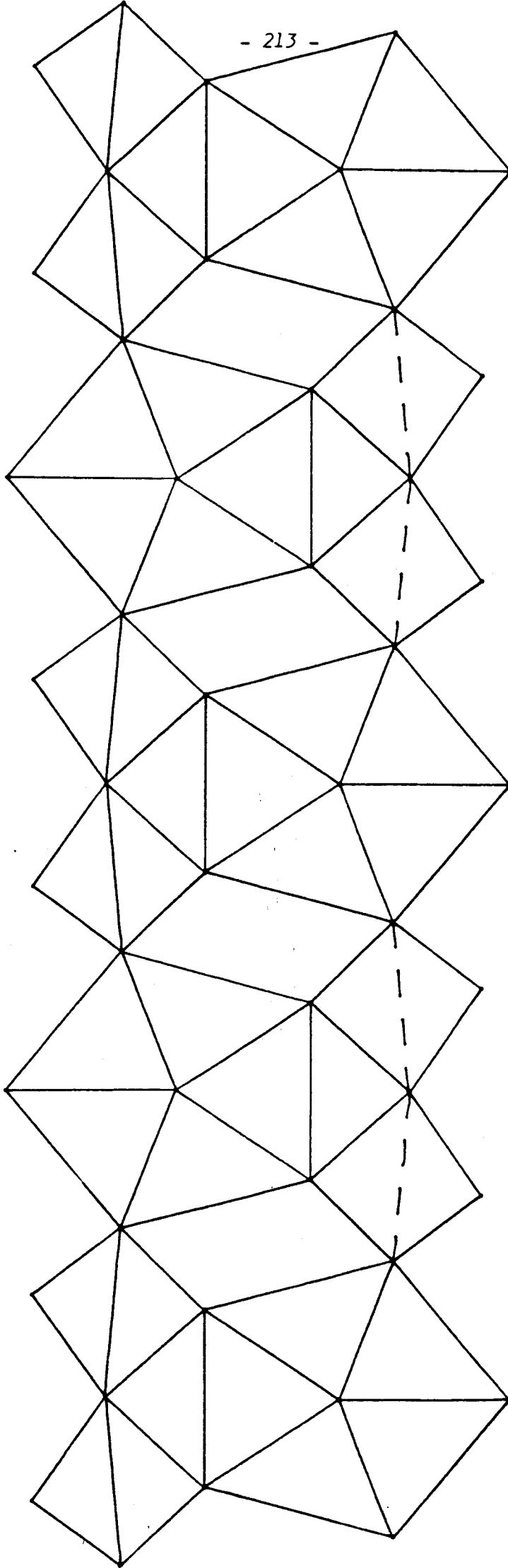


Figure III.3.6. Projection de l'enchaînement des polyèdres de coordination du phosphore et de l'uranium parallèlement au plan de base de ces derniers.

La première, qui correspond aux molécules de la position générale (multiplicité 8), s'effectue entre 80 et 140°C. Au voisinage de 200°C, une deuxième déshydratation se manifeste. Elle correspond à une perte de masse égale à la moitié de la précédente. Ceci est en bon accord avec le départ des molécules d'eau correspondant à l'oxygène en position particulière de multiplicité 4.

La figure III.3.8., montre l'allure du spectre de diffraction X enregistré en fonction de la température. Comme la nature des liaisons et l'organisation en couche pouvait le laisser prévoir, le départ des premières molécules d'eau s'effectue sans altération de la structure. Par contre à partir de 200°C, température à laquelle l'eau coordonnée commence à partir, le spectre évolue radicalement.

Distances ($\text{\AA}$)	Angles ($^{\circ}$)
P-O(3) : 1,60(2)	C-P-O(3) : 108(2)
P-O(4) : 1,52(1)	C-P-O(4) : 109(2)
P-O(5) : 1,50(1)	C-P-O(5) : 108(1)
P-C : 1,81(1)	O(3)-P-O(4) : 105(2)
	O(4)-P-O(5) : 114(2)
	O(5)-P-O(3) : 111(2)
	P-C-P ^{iv} : 114(1)

Code de symétrie :

iv : x; 3/2-y; z

Tableau III.3.6.

Distances interatomiques ($\text{\AA}$) et angles de valence ($^{\circ}$)
dans la chaîne méthylènediphosphonique.

Distances oxygène-oxygène ($\overset{\circ}{\text{Å}}$).

$\text{O}(6) \dots \text{O}(3)^{\text{v}}$: 2,56(2)

$\text{O}(6) \dots \text{O}(4)^{\text{vi}}$: 2,80(2)

$\text{O}(6) \dots \text{O}(7)^{\text{v}}$: 2,93(2)

Code de symétrie :

v : $1/2+x$; $1/2-y$; $1/2-z$ viii : $x-l$; $1/2-y$; z

vi : $1+x$; $1/2-y$; z ix : $x-l$; $1+y$; z

vii : x ; $1+y$; z

Tableau III.3.7.

Distances interatomiques ($\overset{\circ}{\text{Å}}$) entre oxygènes susceptibles d'être engagés dans des liaisons hydrogène.

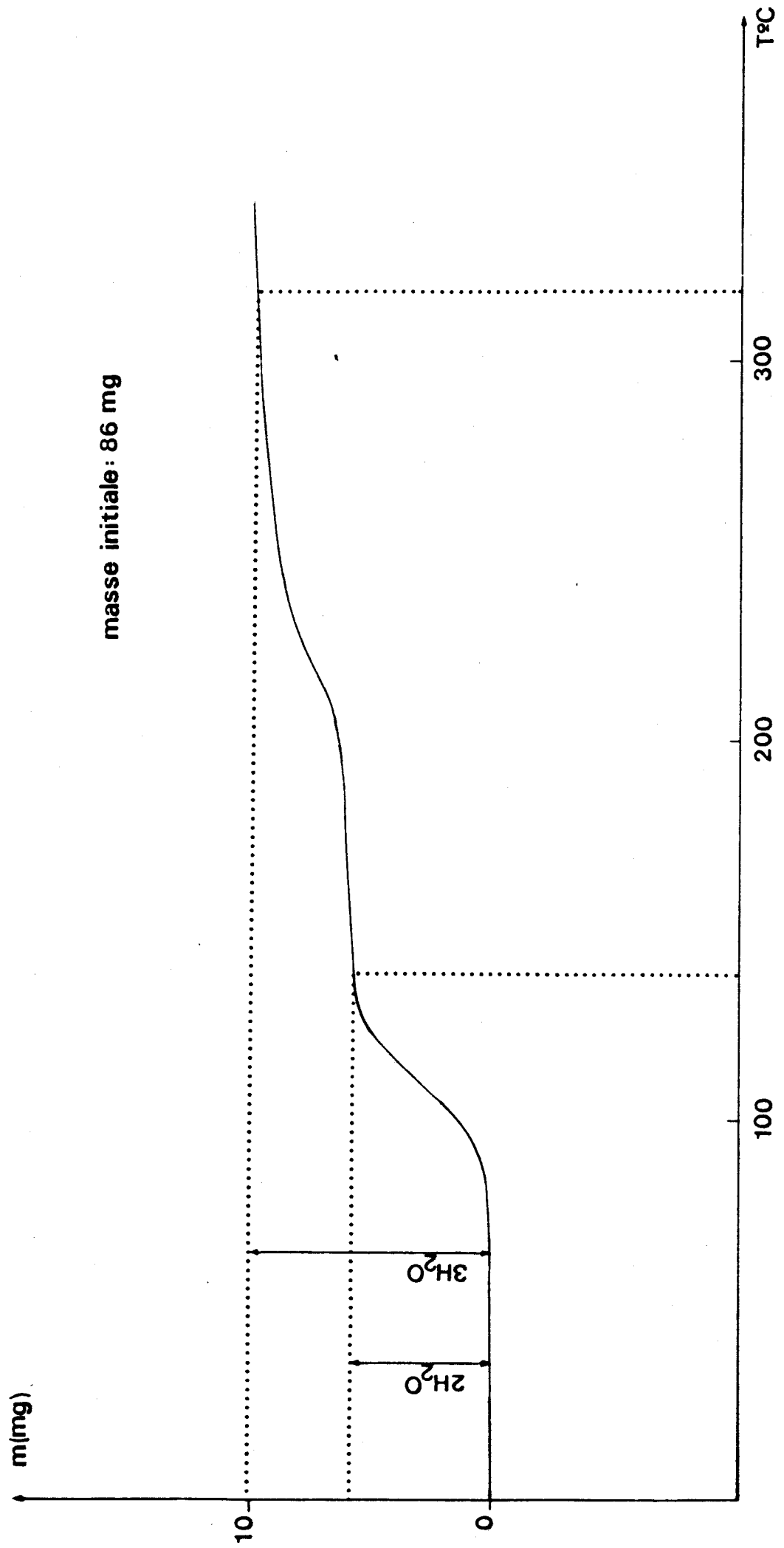


Figure III.3.7. Courbe de déshydratation du méthylène diphosphate d'uranylle
 $\text{UO}_2(\text{HO}_3\text{P}-\text{CH}_2-\text{PO}_3\text{H})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

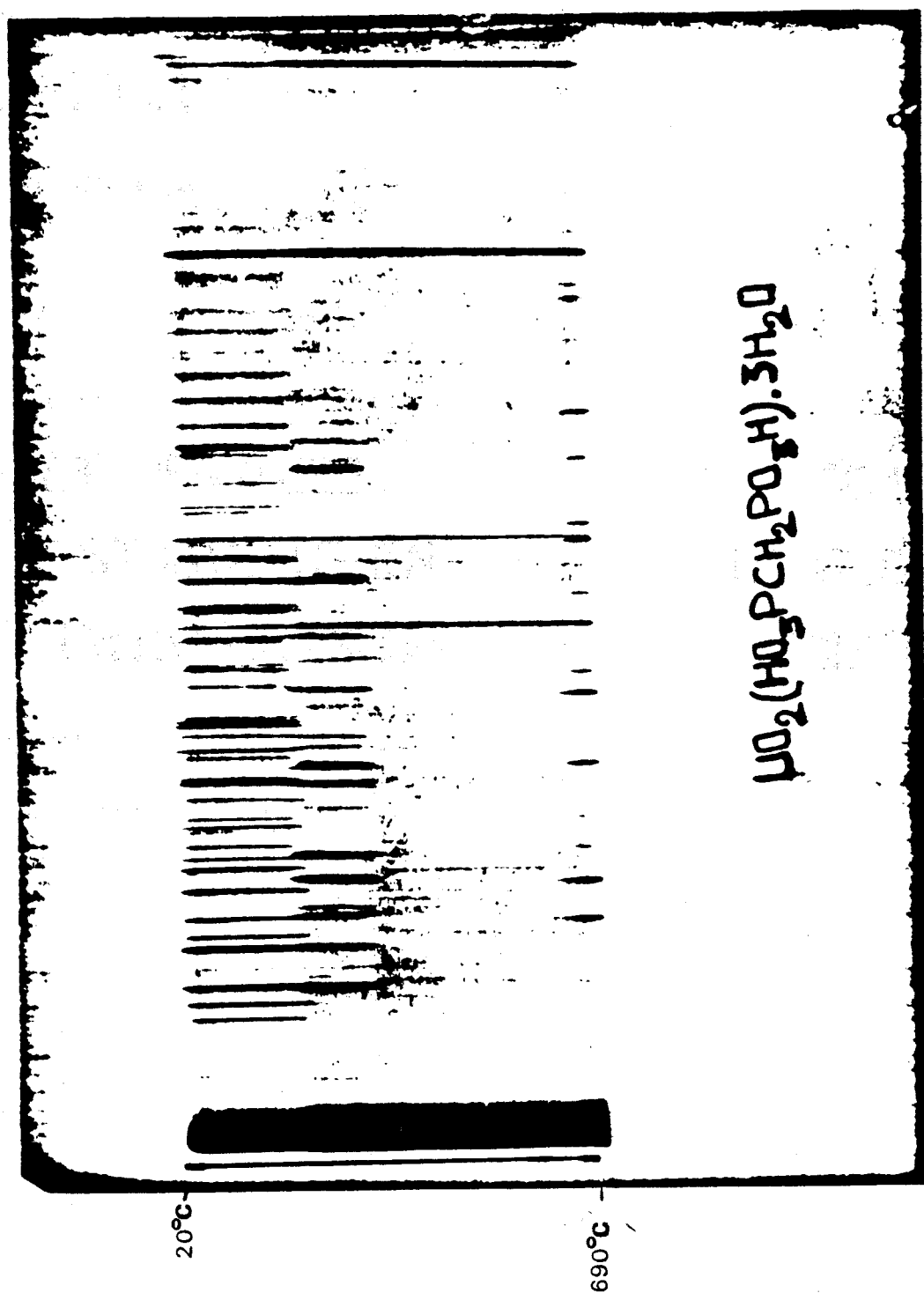


Figure III.3.8. Spectre de diffraction X en fonction de la température du complexe $\text{UO}_2(\text{HO}_2\text{P-CH}_2\text{-PO}_3\text{H}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

III.4. DISCUSSION :

La comparaison des figures III.2.6. et III.3.5. met en évidence les caractéristiques communes des structures des complexes hydroxyméthylphosphonique et méthylène diphosphonique de l'ion uranyle. Dans les deux cas, la structure est dominée par la présence de polyèdres UO_7 assemblés en chaînes en zig-zag parallèlement à l'axe a (hydroxyméthylphosphonate) ou b (méthylènediphosphonate) de la maille.

La cohésion de ces chaînes est fermement assurée par les groupements PO_3C dans un cas et PO_2-C-PO_2 dans l'autre. La présence d'un ligand bidentate dans ce dernier cas pourrait avoir comme conséquence une augmentation de stabilité de l'ensemble du polyèdre UO_7 , qui devrait se traduire par une plus grande stabilité thermique en ce qui concerne le départ des molécules d'eau coordonnées à l'uranium.

C'est effectivement ce que nous observons puisque la seconde déshydratation du complexe hydroxyméthylphosphonique commence à $150^\circ C$ alors qu'il faut attendre $200^\circ C$ pour observer le même phénomène sur le méthylènediphosphonate.

Dans les deux composés, la cohésion tridimensionnelle entre les chaînes phosphonouranyles est assurée par l'intermédiaire de liaisons hydrogène dues aux molécules d'eau, renforcée dans un cas par l'hydrogène du groupement hydroxyle et dans l'autre par les hydrogènes acides du groupement diphosphonique.

Au cours de la première déshydratation, les deux structures perdent les molécules d'eau non coordonnées à l'uranium, ce qui prive celles qui participent au polyèdre de coordination de ce cation et les hydrogènes acides diphosphoniques de la possibilité de participer encore à la cohésion tridimensionnelle des structures. Seules demeurent, à l'issue de la première déshydratation, dans le cas de l'hydroxyméthylphosphonate, les liaisons auxquelles participe l'hydrogène du groupement hydroxyle, à l'intérieur d'une chaîne et entre les chaînes cristallographiquement équivalentes parallèlement à a.

Il peut, dès lors, paraître surprenant que le départ des premières molécules d'eau n'entraîne pas de modification plus profonde de la structure.

Un tel phénomène a déjà été observé par HOUTTEMANE et Coll (15) dans $CuPO_3CH_2OH$, $2H_2O$ mais, dans ce cas, le départ de la première molécule d'eau ne compromet pas gravement la stabilité de l'édifice dans la mesure où nous avons affaire à des couches phosphonocui-

vriques qui demeurent liées par des liaisons hydrogène à l'issue de la première déshydratation.

Il conviendra donc de revenir sur ce phénomène au cours d'investigations ultérieures.

En ce qui concerne les comparaisons possibles entre les complexes cuivriques et uranyles, nous disposons d'une possibilité intéressante grâce aux dérivés de l'acide hydroxyméthylphosphonique.

Une différence essentielle apparaît entre les deux complexes, dans la mesure où celui de l'uranium ne manifeste pas la présence d'un chélate à cinq chaînons comme cela a été observé dans le complexe cuivrique. Pourtant, il n'y a pas d'impossibilité stérique, puisque la distance entre oxygène phosphonique oxygène de molécule d'eau dans le polyèdre de coordination de UO_2 (2,75 et 2,77 Å) est peu différente de la distance entre les atomes d'oxygène chélatants dans le dérivé cuivrique. On pourrait voir, dans l'absence de ce chélate, une conséquence de la localisation plus diffuse de la charge positive sur l'ion uranyle, comparée à celle de l'ion monoatomique Cu^{2+} .

1. M. WOZNIAK, Thèse d'état, Lille 1977.
2. M. WOZNIAK ET G. NOWOGROCKI, *Talanta*, 1979, 26, 381.
3. S.A. LINDE, Yu.E. GORBUNOVA, A.V. LAVROV et V.G. KUZNETSOV, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1976, 230 (6), 1376.
4. V.A. SARIN, S.A. LINDE, L.E. FYKIN, V.Ya. DUDAREV et Yu. E. GORBUNOVA, *Russian J. Inorg. Chem.*, 1983, 28 (6), 866.
5. A.K. SVETLOV, Yu. S. TSETKOV, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1977, 235 (2), 394.
6. Yu. E. GORBUNOVA, S.A. LINDE et A.V. LAVROV, *Russian J. Inorg. Chem.*, 1981, 26 (3), 383.
7. B. MOROSIN, *Acta Cryst.*, 1978, B34, 3732.
8. M. ROSS, H.T. EVANS, JR et D.E. APPLEMAN, *Am. Mineral.*, 1964, 49, 1603.
9. S.A. LINDE, Yu. E. GORBUNOVA, A.V. LAVROV, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Materialy*, 1981, 17 (6), 1062.
10. V.N. SEREZHKIN, V.K. TRUNOV et L.G. MAKAREVICH, *Sov. Phys. Crystallogr.*, 1980, 25 (4), 492.
11. L.M. KOVBA, V.K. TRUNOV et A.I. GRIGOREV, *Zh. Struct. Khim.*, 1965, 6, 919.
12. N.P. BRADENBURG et B.O. LOOPSTRA, 1978, *Acta Cryst.*, B34, 3734.
13. V.N. SEREZHKIN, V.A. EFREMOV et V.K. TRUNOV, *Sov. Phys. Crystallogr.*, 1980, 25 (4), 494.
14. V.N. SEREZHKIN et V.K. TRUNOV, *Sov. Crystallogr.*, 1981, 26 (2), 169.
15. C. HOUTTEMANE, J.C. BOIVIN, D. THOMAS, M. WOZNIAK et G. NOWOGROCKI, *Mat. Res. Bull.*, 1981, 16, 801.

CONCLUSION

Le travail que nous avons réalisé fait suite aux travaux effectués, sur les complexes d'acides phosphoniques par WOZNIAK, en solution, et HOUTTEMANE, à l'état solide. Les études concernant le complexe cuivrique de l'acide hydroxyméthylphosphonique avaient montré que ce complexe manifestait un accroissement de stabilité en solution. Ceci a été attribué à la suite de l'étude structurale à la présence, en solution, de chélates mis en évidence dans le complexe cristallisé.

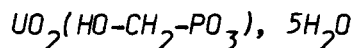
Nous avons, pour notre part, complété les résultats obtenus en solution sur les complexes cuivriques en étudiant le comportement de l'acide 3 phosphonopropionique $\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-PO}_3\text{H}_2$.

Le complexe $\text{Cu}(\text{OOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-PO}_3)^-$ manifeste un gain de stabilité assez notable. Quant au complexe acide $\text{Cu}(\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-PO}_3)$, la stabilité enregistrée est conforme à celle attendue. Le complexe neutre ne peut exister à l'état solide sans contre cation. L'étude structurale a pu être réalisée sur le complexe électriquement neutre $\text{Cu}_3(\text{OOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-PO}_3)_2$.

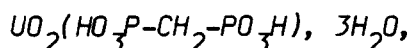
Les études structurales que nous avons réalisées sur les deux complexes ont montré que, dans le cas du complexe acide, la cristallisation se fait par formation d'un réseau tridimensionnel au sein duquel il n'existe jamais plus d'un oxygène phosphonique d'un même groupement PO_3 dans la sphère de coordination du cuivre. L'environnement de ce dernier est une pyramide à base carrée (4+1). Dans le cas du complexe neutre, nous avons noté également la formation d'un réseau tridimensionnel comportant deux types d'environnements cuivriques : l'un octaédrique (4+2), dans lequel l'atome de cuivre est entouré de six ligands différents, l'autre pyramidal à base carrée (4+1), dans lequel l'atome de cuivre est lié à quatre ligands différents, la cinquième liaison étant établie avec une molécule d'eau. Dans les deux cas, nous n'avons pas observé de formation de chélates, faute de quoi nous ne pouvons interpréter avec certitude, à l'état solide, le gain de stabilité observé en solution, dans le cas du complexe neutre. Cependant, nous avons proposé d'attribuer cet accroissement de stabilité, à la charge anionique de la forme totalement ionisée du coordinat.

Les travaux entrepris dans la deuxième partie, sur les complexes d'acides alkylphosphoniques et alkyldiphosphoniques avec l'ion UO_2^{2+} constituent les premiers éléments de l'étude des propriétés en solution de cette famille. Les deux études structurales, que nous

avons réalisées sur l'hydroxyméthylphosphonate



et le méthylènediphosphonate d'uranyle



nous ont permis de montrer le rôle de la géométrie cationique, au travers de l'influence comparée des cations Cu^{2+} et UO_2^{2+} , sur la structure tridimensionnelle des complexes obtenus.

Comme nous l'avons souligné dans l'introduction, les applications potentielles de ces composés sont très diverses. En outre, la considération de l'organisation spatiale de certaines des structures étudiées, qui montrent la présence d'enchaînements infinis très denses de liaisons hydrogène, permet d'envisager, pour les formes acides, d'éventuelles propriétés de conduction par ions H^+ . Faut-il rappeler que le meilleur conducteur protonique, actuellement connu, est le phosphate acide d'uranyle ($\text{HUO}_2\text{PO}_4, 4\text{H}_2\text{O}$).

Il nous semblerait intéressant de poursuivre ce travail en étudiant les propriétés de conduction de ces matériaux.

