THESE

En co-tutelle

Présentée à L'Université du Maine

Pour obtenir le titre de

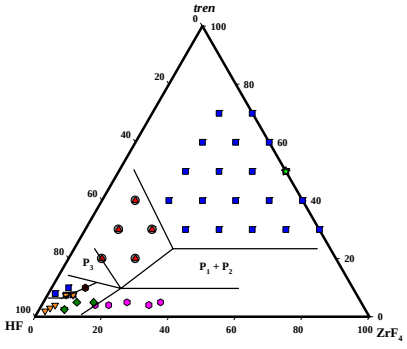
DOCTEUR de l'UNIVERSITE du MAINE

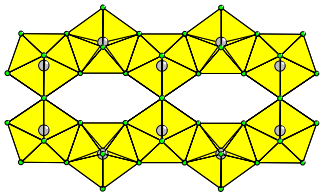
Mention Chimie de l'Etat Solide

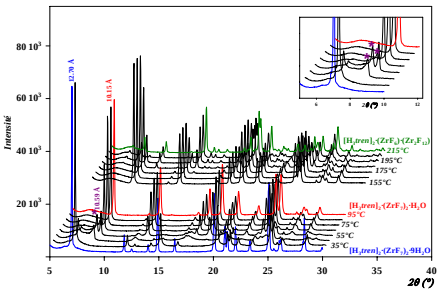
Par

Mohamed Ali SAADA

Exploration des systèmes (ZrF_4, ZrO_2) / Ta_2O_5-amine-HF-(éthanol, eau) : études structurales, condensation par voie thermique







Soutenue le 17 avril 2006 devant la Commission d'Examen :

Rapporteurs	M. OBBADE Saïd	Professeur, USTL de Lille (France)
	M. DRISS Ahmed	Professeur, Faculté des Sciences de Tunis (Tunisie)
Examinateurs	M. SAÏD Hechmi	Professeur, Faculté des Sciences de Bizerte (Tunisie)
	Mme. SMIRI Leila Samia	Professeur, Faculté des Sciences de Bizerte (Tunisie)
	M. LEBLANC Marc	Professeur, Université du Maine (France)
	Mme. HEMON-RIBAUD Annie	Maître de Conférences, Université du Maine (France)

Directeurs de thèse : M. LEBLANC Marc et Mme. SMIRI Leila Samia

● Le point remplace la virgule comme séparateur décimal.

● Les annexes I, II, III et IV correspondent respectivement aux chapitres I, II, III et IV.

● Les cotes des atomes sur les projections des structures sont exprimées en centièmes, hormis celles correspondant à des rapports d'entiers (¼, ½, ¾ , …).

● Les références bibliographiques se situent à la fin de chaque chapitre.

● Légendes des illustrations :

①	②	③

①- Diagramme de stabilité des phases du système ZrF_4-amine-HF-(éthanol, eau).

②- File $_\infty(Zr_2F_{10})^{2-}$ dans la structure de $[H_2dabco]\cdot(Zr_2F_{10})\ 1.5H_2O$.

③- Thermodiffractogrammes de rayons X de $[H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot 9H_2O$.

Cette thèse s'inscrit dans le cadre d'une collaboration qui existe depuis 1999 entre le Laboratoire des Oxydes et Fluorures (LdOF) (Université du Maine) dirigé par le Professeur Marc Leblanc et le Laboratoire de Chimie Inorganique et Structurale de la Faculté des Sciences de Bizerte (Université du 7 Novembre à Carthage) dirigé par le Professeur Leila Samia Smiri.

Ce travail a été rendu possible grâce au Professeur Marc Leblanc, co-directeur de thèse ; je le remercie de m'avoir accueilli au sein de son équipe au Laboratoire des Oxydes et des Fluorures. Je le remercie également pour son aide quotidienne durant mes trois années de thèse et de sa disponibilité entière. Il m'a montré la rigueur d'un travail scientifique de qualité et m'a transmis sa passion pour la recherche.

Je suis particulièrement reconnaissant à Madame Leila Samia Smiri, Professeur à la Faculté des Sciences de Bizerte et co-directrice de thèse, de m'avoir accueilli dans son Laboratoire. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance pour sa gentillesse, je la remercie d'avoir toujours prêté une grande attention à mon travail. C'est à son initiative que j'ai effectué mon séjour en France.

Je remercie vivement Monsieur Vincent Maisonneuve, Professeur à l'IUT du Mans, d'avoir proposé le sujet de ma thèse et d'avoir participé à mon encadrement. Il a contribué à la réalisation de cette thèse avec plein de compétence et bonne humeur.

J'exprime toute ma gratitude à Madame Annie Hémon-Ribaud, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences et Techniques (Université du Maine), pour m'avoir fait bénéficier de ses compétences en cristallographie et pour sa participation à mon jury de thèse. Elle a contribué à mon encadrement avec beaucoup de rigueur, ses conseils ainsi que son soutien moral m'ont été très bénéfiques.

Je suis très honoré par la présence de Monsieur Hechmi Saïd, Professeur à la Faculté des Sciences de Bizerte qui préside le jury de cette thèse, malgré la charge de son emploi de temps.

Monsieur Saïd Obbade, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, et Monsieur Ahmed Driss, Professeur à la Faculté des Sciences de Tunis, ont eu la tâche ingrate de rapporter ce travail avant de participer au jury ; qu'ils en soient sincèrement remerciés.

Mes plus vifs remerciements vont à Monsieur Armel LeBail, Directeur de Recherche CNRS au Laboratoire des Oxydes et des Fluorures pour sa contribution aux résolutions structurales ab-initio sur poudre ; les discussions que nous avons eu ont été très enrichissantes.

Diverses collaborations m'ont permis de mener à bien ce travail. Je tiens à remercier vivement :

- Messieurs Jérôme Marrot, Ingénieur de Recherche CNRS à l'Institut Lavoisier (Paris) et Nicolas Mercier, Maître de Conférences à l'Université d'Angers au Laboratoire CIMMA, qui ont participé activement aux enregistrements des données cristallographiques sur monocristal.

- Mademoiselle Monique Body (LdOF) et Monsieur Jean Yves Buzaré du Laboratoire de Pysique de l'État Condensé (LPEC) à l'Université du Maine pour les expériences RMN de ^{19}F.
- Monsieur Denis Mounier, Maître de Conférences à l'Université du Maine (LPEC), pour les tests de doublage de fréquence.

J'associe à mes remerciements tous les membres du LdOF pour l'ambiance très agréable et les bonnes conditions de travail que j'ai trouvées et je cite particulièrement A.-M. Mercier (Ingénieur de Recherche) et C. Galven (Assistant Ingénieur) pour leur disponibilité et leur soutien technique.

Merci à Mademoiselle K. Fatyeyeva pour la traduction de la langue russe à la langue anglaise d'un certain nombre d'articles scientifiques.

Je remercie aussi tous les membres du Laboratoire de Chimie Inorganique et Structurale (LCIS) pour les relations amicales que nous avons eues.

Le financement de ma thèse a été assuré, les six premiers mois, par le Ministère de l'Enseignement Supérieur Tunisien ; je tiens à remercier tout le personnel de la Direction Générale des Affaires Estudiantines. La suite de la thèse a été financée par l'Institut Français de Coopération en Tunisie ; je voudrais exprimer ma reconnaissance au Service de Coopération et d'Action Culturelle de l'Ambassade de France à Tunis et en particulier à Madame Evelyne Chabbi pour sa gentillesse, son amabilité et ses encouragements.

Je dédie cette thèse…

…à mes parents, sans qui rien de tout cela ne serait

…à ma femme Ahlem, qui a supporté mes absences

…à mes frères et sœurs

et à tous ceux qui me sont chers

Mohamed Ali

Sommaire

Introduction……1

Chapitre I…….…….
Monographie sur les fluorozirconates et les fluorotantalates…….5

I Introduction 7
II Les fluorozirconates inorganiques et hybrides.....7
II.1 Sous-réseaux de polyèdres ou de polyanions isolés (0D) 7
II.1.1 Polyèdres isolés 7
II.1.2 Polyanions isolés 10
II.2 Sous-réseaux monodimensionnels (1D).....15
II.2.1 Chaînes ZrF_5 15
II.2.2 Chaînes ZrF_6 16
II.2.3 Chaînes Zr_2F_{11} 17
II.2.4 Chaînes Zr_3F_{17} 18
II.3 Sous-réseaux bidimensionnels (2D).....18
II.3.1 Feuillet ZrF_4.....18
II.3.2 Feuillet ZrF_5.....19
II.3.3 Feuillet Zr_2F_{11} 20
II.3.4 Feuillet Zr_3F_{20} 21
II.3.5 Feuillet Zr_4F_{21} 22
II.3.6 Feuillet Zr_4F_{23} 22
II.3.7 Feuillet Zr_5F_{22} 23
II.4 Sous-réseaux tridimensionnels (3D) 24
II.4.1 Réseaux ZrF_4 24
II.4.2 Sous-réseaux ZrF_5.....25
II.4.3 Sous-réseau Zr_4F_{19} 28
II.4.4 Sous-réseau Zr_4F_{25} 28
II.4.5 Sous-réseau Zr_6F_{31} 29
III Les fluorotantalates inorganiques et hybrides.....29
III.1 Sous-réseaux de polyèdres ou de dimères isolés (0D).....30
III.1.1 Polyèdres isolés 30
III.1.2 Dimère Ta_2F_{11} 31
III.2 Sous-réseau tridimensionnel (3D).....31
Références :.....33

Chapitre II..…….…….
Synthèse, domaines de cristallisation……..39

I Généralités 41
II Système ZrF_4-*tren*-HF-éthanol 42
II.1 Domaines de cristallisation 42
II.2 Conclusion 44
III Système Ta_2O_5-*tren*-HF-éthanol 44
IV Synthèses par évaporation en milieu HF concentré 46
IV.1 Système ZrO_2-*dabco*-HF 46
IV.2 Système Ta_2O_5-amine (*tren* ou *gua*)-HF 46
Références 47

Chapitre III..…...…….…….…. Structures des fluorozirconates et les fluorotantalates élaborés...49

I.1 Déterminations structurales 51
I.1.1 Détermination structurale de α-$[H_4tren]\cdot(Zr_2F_{12})$ 51
I.I.2 Détermination structurale de $[H_4tren]\cdot(Zr_2F_{12})\cdot H_2O$ 53
I.1.3 Détermination structurale de β-$[H_4tren]\cdot(Zr_2F_{12})$ 55
I.2 Description des structures 56
I.2.1 Description des structures de α-$[H_4tren]\cdot(Zr_2F_{12})$ et $[H_4tren]\cdot(Zr_2F_{12})\cdot H_2O$ 56
I.2.2 Description de la structure de β-$[H_4tren]\cdot(Zr_2F_{12})$ 58
II.1 Déterminations structurales 61
II.1.1 Détermination de la structure de $[H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot 9H_2O$ 61
II.1.2 Détermination de la structure de $[H_3tren]_6\cdot(TaOF_6)_4\cdot(ZrF_7)_2\cdot 3H_2O$ 62
II.1.3 Confirmation de la structure de $[H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot H_2O$ 64
II.2 Description des structures 65
II.2.1 Description de $[H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot 9H_2O$ 65
II.2.2 Description des structures isotypes $[H_3tren]_6\cdot(ZrF_7)_2(TaOF_6)_4\cdot 3H_2O$ et $[H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot H_2O$ 66
III.1 Détermination structurale de $[H_3tren]_4\cdot(ZrF_8)_3\cdot 4H_2O$ 69
III.2 Description de la structure de $[H_3tren]_4\cdot(ZrF_8)_3\cdot 4H_2O$ 70
IV.1 Détermination des structures de $[H_4tren]\cdot(TaF_7)_2\cdot H_2O$ et $[H_4tren]\cdot(TaF_7)_2$ 73
IV.1.1 Détermination de la structure de $[H_4tren]\cdot(TaF_7)_2\cdot H_2O$ 74
IV.1.2 Détermination de la structure de $[H_4tren]\cdot(TaF_7)_2$ 75
IV.2 Description des structures de $[H_4tren]\cdot(TaF_7)_2\cdot H_2O$ et $[H_4tren]\cdot(TaF_7)_2$ 76
IV.3 Analyse thermogravimétrique de $[H_4tren]\cdot(TaF_7)_2\cdot H_2O$ et $[H_4tren]\cdot(TaF_7)_2$ 79
V.1 Détermination de la structure de $[H_2dabco]\cdot(Zr_2F_{10})\cdot 1.5H_2O$ 81
V.2 Description de la structure de $[H_2dabco]\cdot(Zr_2F_{10})\cdot 1.5H_2O$ 83
V.3 Détermination de la structure de $[H_2dabco]\cdot(Zr_2F_{10})$ 84
V.4 Description de la structure de $[H_2dabco]\cdot(Zr_2F_{10})$ 86
VI.1 Détermination de la structure de $[Hgua]\cdot(TaF_6)$ 89
VI.2 Description de la structure de $[Hgua]\cdot(TaF_6)$ 90
VII.1 Détermination de la structure α-$[H_3tren]_2\cdot(Ta_3O_2F_{16})\cdot(F)$ 93
VII. 2 Description de la structure de α-$[H_3tren]_2\cdot(Ta_3O_2F_{16})\cdot(F)$ 95
VII.3 Détermination de la structure de β-$[H_3tren]_2\cdot(Ta_3O_2F_{16})\cdot(F)$ 95
VII. 4 Description de la structure de β-$[H_3tren]_2\cdot(Ta_3O_2F_{16})\cdot(F)$ 99
Références 100

Chapitre IV……..…….…… Comportement thermique et condensation, corrélations structurales……..101

I.1 Evolution thermique de $[H_3tren]_2 \cdot (ZrF_7)_2 \cdot 9H_2O$ 103
I.2. Evolution thermique de $[H_2dabco] \cdot (Zr_2F_{10}) \cdot 1.5H_2O$ 107
II.1 Configuration des cations $[H_3tren]^{3+}$ et $[H_4tren]^{4+}$ 109
II.2 Environnement des molécules d'eau et des ions fluorure " libres " 110
II.2.1 Molécules d'eau et ions fluorure en site octaédrique 110
II.2.1 Molécules d'eau en site trigonal 112
II.2 Tentative d'identification de l'environnement des ions fluorure " libres " par RMN de ^{19}F 114
Références 117

Conclusion……...119

Annexes……121

Données cristallographiques des fluorozirconates hybrides 123
Données cristallographiques des fluorotantalates hybrides 125
I Croissance hydrothermale sub-critique 137
I.1 Chauffage micro-onde 137
I.1.2 Principe du chauffage micro-onde 137
I.1.1 Appareillage 137
I.1.3 Mode opératoire des synthèses 138
I.2 Chauffage en enceinte Parr 138
I Etudes Cristallographiques 141
I.1 Diffraction des rayons X sur poudre 141
I.1.1 Appareillage 141
I.1.2 Conditions d'enregistrement 141
I.1.3 Préparation des échantillons 141
I.1.4 Exploitation des diagrammes – De l'indexation à la détermination structurale 141
I.2 Diffraction des rayons X sur monocristal 145
I.2.1 Choix des cristaux 145
I.2.2 Enregistrement des intensités diffractées 145
I.2.3 Résolution et affinement de structure 145
II Analyse Thermique A.T.G./A.T.D. 147
III Caractérisations par Microscopie Electronique à Balayage 147
IV Résonance Magnétique Nucléaire (R.M.N.) 147
IV.1 Origine du signal de RMN 147
IV.2 Interaction de déplacement chimique 148
IV.3 Interaction de couplage dipolaire 148
IV.4 Interaction quadripolaire 148
IV.5 Techniques d'acquisition et de traitement des données expérimentales 148
IV.6 Rotation à l'angle magique (MAS) 149
IV.7 Traitement des spectres 149
Références 151

INTRODUCTION

Pas loin d'un millier de solides micro-poreux répertoriés aujourd'hui, contre une petite quarantaine au début des années 80 [1] ! Cette explosion du nombre de composés à structure ouverte 3D n'est pas fortuite. En effet, ces matériaux revêtent, compte tenu de leurs propriétés, un intérêt économique considérable et ceci dans une large gamme d'applications. Elles couvrent des domaines aussi variés que la catalyse pétrochimique [2], l'optique non linéaire (doublage de fréquence) ou le stockage de gaz. Ces solides micro-poreux, dans leur grande majorité, sont bâtis à partir de squelettes oxygénés alors que très peu le sont à partir de charpentes purement fluorées. Ce sont les bronzes hexagonaux HTB-MF_3 (M = Al^{3+}, V^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+},…), les pyrochlores P-MF_3 (M = Al^{3+}, V^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+},…) et les phases de type $ALn_3F_{10}\cdot H_2O$ [3] (A = H_3O^+, NH_4^+, K^+, Rb^+ et Ln = Lu^{3+}, Yb^{3+}, Tm^{3+}, Er^{3+}, Ho^{3+}) (Figure 1). Il faut noter que la dimension des pores ne dépasse pas ~ 3 Å.

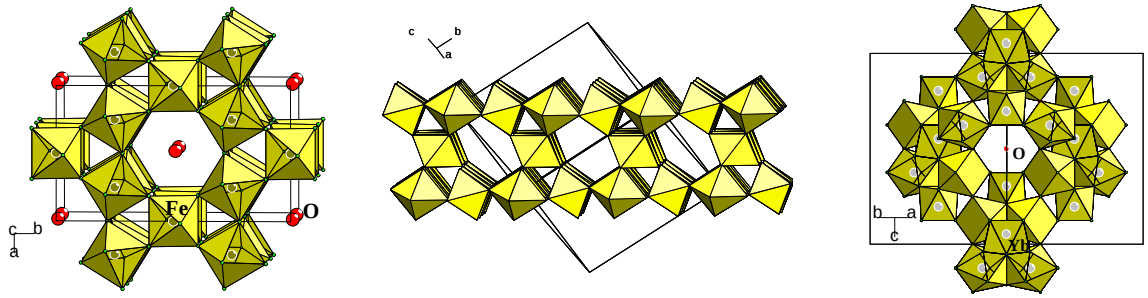


Figure 1 : Structures de HTB-FeF_3 (gauche), P-AlF_3 (centre) et $KYb_3F_{10}\cdot H_2O$ (droite)

A ces trois familles de fluorures, s'ajoute le seul fluorure hybride à structure tridimensionnelle (3D) mis en évidence en 1996 ; il s'agit du fluorozirconate de guanidinium $[CN_3H_6]_5\cdot(ZrF_5)_6\cdot(H_3O)$ [4] (Figure 2), caractérisé par des cavités de diamètre proche de 5 Å.

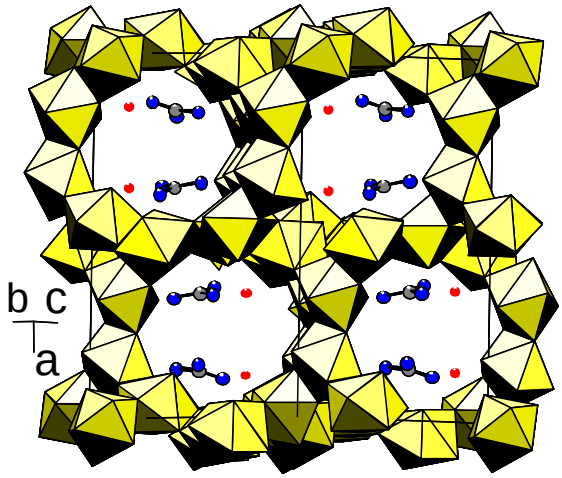


Figure 2 : Structure de $[CN_3H_6]_5\cdot(ZrF_5)_6\cdot(H_3O)$

Le Laboratoire des Oxydes et Flurorures s'est donc intéressé, depuis l'année 2000, à différentes familles de fluorures hybrides, engageant des amines de symétries variées et le cation Al^{3+} [5]. Ces fluorures sont accessibles par synthèse en milieu hydrothermal sub-critique en autoclave Paar ou en appliquant un chauffage micro-ondes. Cette dernière méthode s'est révélée extrêmement précieuse, en même temps qu'elle était originale, dans le cas des fluoroaluminates. En effet, la cinétique d'élaboration des solides, y compris sous forme monocristalline, est rapide. Alors que seuls dix fluoroaluminates hybrides étaient répertoriés au début des années 2000, les travaux de synthèse engagés depuis six ans ont permis d'en élaborer vingt-trois nouveaux, dont le premier fluoroaluminate obtenu par synthèse directe à sous-réseau inorganique bidimensionnel, $[Hgua]_2 \cdot (Al_5F_{17})$.

Au cours de ce travail, nous avons abordé la synthèse de fluorures hybrides de cations à charge élevée, le zirconium (Zr^{4+}) et le tantale (Ta^{5+}). En effet, l'unique exemple de fluorure hybride 3D que fournit le zirconium, est, pour partie sans doute, lié à la souplesse que cet élément possède en terme d'environnement. Il est dénombré au moins huit types de polyèdres, présentés à la Figure 3, où la coordination du zirconium peut être de six, sept ou huit [6].

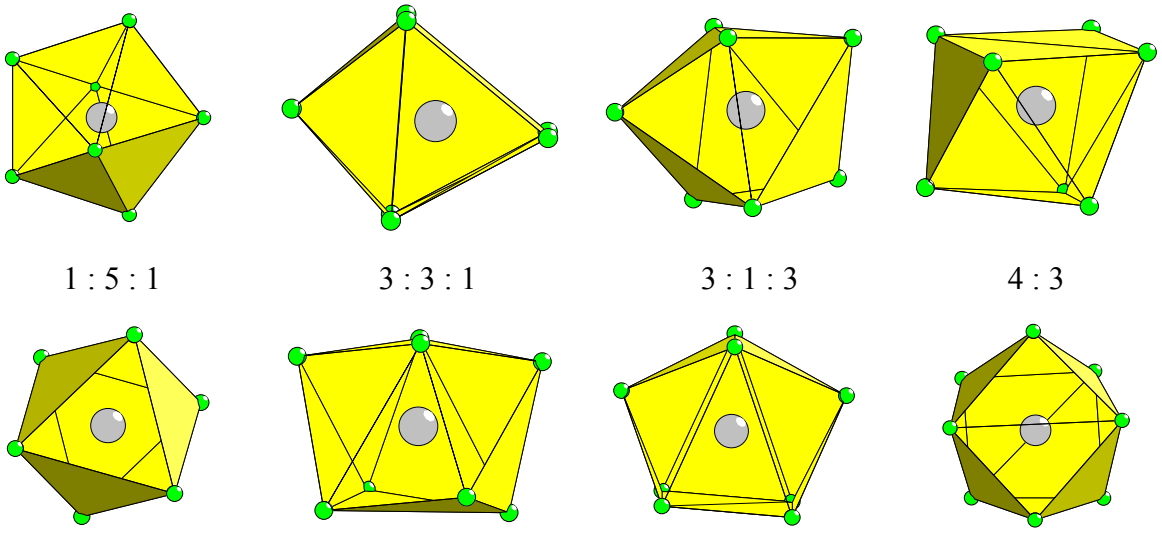


Figure 3 : Environnements recensés pour le cation Zr^{4+}

Ce mémoire comporte quatre chapitres. Le Chapitre I sera consacré à l'étude bibliographique ; un état des différents sous-réseaux inorganiques relatifs aux fluorozirconates et fluorotantalates inorganiques et hybrides, sera établi. Le second Chapitre présentera les méthodes de synthèse ainsi que les domaines de cristallisation pour les différents systèmes chimiques explorés. La détermination structurale des phases originales sera détaillée au Chapitre III ; elle sera complétée par des caractérisations préliminaires pour quelques composés. Finalement, le Chapitre IV regroupera le suivi, par ATD et par thermodiffraction des rayons X, du comportement thermique de deux fluorozirconates faisant intervenir les amines *tren* et *dabco* ; il présentera un examen des liaisons hydrogène au sein des fluorures préparés ainsi que l'environnement des molécules d'eau et des ions fluorure " libres " (non engagés dans les polyèdres de coordination du zirconium ou du tantale), il y sera également comparé les différentes configurations spatiales qu'adopte l'amine *tren*.

Références

[1] G. Férey, *La recherche*, **357** (octobre 2002) 38.

[2] G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, editors, *Handbook of heterogeneous catalysis*, Berlin : VCH (1997).

[3] J.J. Maguer, M.P. Crosnier-Lopez, G. Courbion, *J. Solid State Chem.*, **128** (1997) 42.

[4] A.V. Gerasimenko, B.V. Bukvetskii, V.B. Logvinova, and R.L. Davidovich, *Koord. Khim.*, **22** (1996) 584.

[5] K. Adil, *Thèse d'Université*, Le Mans (2005).

[6] R.L. Davidovich, *Koord. Khim.*, **24** (1998) 803.

CHAPITRE I

MONOGRAPHIE SUR LES FLUOROZIRCONATES ET LES FLUOROTANTALATES

Dans ce chapitre, seront rassemblées les fluorozirconates et les fluorotantalates inorganiques et hybrides. Contrairement aux fluorures de tantale, les fluorures de zirconium présentent des architectures très diversifiées dont la dimensionnalité du sous-réseau inorganique varie de 0 à 3D. L'Annexe I, fera l'objet d'un complément à ce chapitre où seront répertoriés tous les composés ; le polyèdre de coordination de l'atome de zirconium ou du tantale est précisé ainsi que les distances rencontrées dans celui-ci.

La terminologie hybride sous-entend l'association d'un sous-réseau inorganique et d'une composante organique.

La totalité des figures de structures a été réalisée avec le logiciel Diamond (version 2.1e) en attribuant à chaque type d'atome les couleurs définies dans le tableau ci-dessous.

zirconium/tantale	fluor	oxygène	azote	carbone	hydrogène
gris clair	vert	rouge	bleu	gris foncé	blanc

I Introduction

Une classification des fluorozirconates (Zr^{4+}) et fluorotantalates (Ta^{5+}) hybrides ou inorganiques est proposée selon la dimensionnalité de l'architecture et la condensation des polyanions inorganiques. Contrairement aux fluorures de tantale où les polyèdres TaF_6, TaF_7 ou TaF_8 sont isolés, ou à la rigueur dimérisés, l'association des polyèdres ZrF_6, ZrF_7 ou ZrF_8 est fréquente dans les fluorures de zirconium. Des dimères, trimères, tétramères ou des assemblages de monomères-dimères y sont rencontrés ainsi que des constructions infinies 1D, 2D ou 3D.

II Les fluorozirconates inorganiques et hybrides

Très peu de fluorozirconates étaient connus avant 1960 : seules des phases de type A_2ZrF_6 ou A_3ZrF_7 (A = alcalin ou NH_4^+) étaient répertoriées en dehors de ZrF_4. Depuis, cette famille de composés a été largement agrandie. Les travaux de différentes équipes (1960-1973) [1a - e] pour la détermination des stéréochimies des atomes de zirconium dans des fluorozirconates de cuivre d'une part, et l'apport de J.P. Laval *et al.* (1974-1995) [2a - c] et de C. Jacoboni *et al.* (1992) [3a - c] pour l'étude des verres fluorés de type ZBLAN d'autre part ont enrichi cette famille. La contribution de D. Avignant *et al.* (1972-1998) [4a - e] qui visaient l'obtention d'électrolytes pour batteries au Li a également permis l'obtention de nouveaux fluorozirconates. Ces travaux ont été complétés par A.A. Voronkov *et al.* (1978) [5] par une étude de fluorozirconates minéraux et de leurs analogues de synthèse.

Plusieurs voies de synthèse de fluorures de zirconium ont été utilisées, notamment la méthode par voie solide et celle par évaporation d'une solution aqueuse d'acide fluorhydrique aboutissant fréquemment à des composés hydratés [6].

Dès 1966, l'équipe russe de R.L Davidovich s'est intéressée à l'élaboration de fluorozirconates. En 1980, l'introduction de polyamines organiques dans le milieu réactionnel conduira au premier fluorure de zirconium hybride $[NH_3(CH_2)_2NH_3]\cdot(ZrF_6)$ [7]. La poursuite de cette étude mènera à de nombreuses phases et sera couronnée en 1996 par la mise en évidence de l'unique fluorure hybride tridimensionnel répertorié à ce jour $(H_3O)\cdot[CN_3H_6]_5\cdot(ZrF_5)_6$ [8]. R.L. Davidovich rassemble, dans un article de revue paru en 1998 [9], l'ensemble des fluorozirconates inorganiques et hybrides ; il propose un classement suivant le rapport F/Zr dans le polyanion.

II.1 Sous-réseaux de polyèdres ou de polyanions isolés (0D)

II.1.1 Polyèdres isolés

II.1.1.1 Octaèdre ZrF_6

Un grand nombre de composés contenant des entités ZrF_6 isolées est cité. Ce sont, le plus souvent, des fluorures mixtes de zirconium et de métaux alcalins, de transition 3d ou de terres rares 4f (Annexe I) ; l'octaèdre ZrF_6 est peu déformé. Un seul fluorozirconate hybride $[(NH_2)_2CNHNH_2]_2\cdot(ZrF_6)$ présente ce type de polyèdre et sera décrit ici. Sa structure, déterminée par B.V. Bukvetskii *et al.* [10] en 1990 puis révisée par C.R. Ross *et al.* [11] en 2004, comporte des plans (010) de polyèdres ZrF_6 séparés par les cations aminoguanidinium (Figure 1, gauche). Dans chaque plan, l'arrangement des polyèdres est pseudo-carré (Figure 1, droite). Un octaèdre ZrF_6 est environné par dix cations monoprotonés $[(NH_2)_2CNHNH_2]^+$, quasi plans (atomes d'hydrogène exclus).

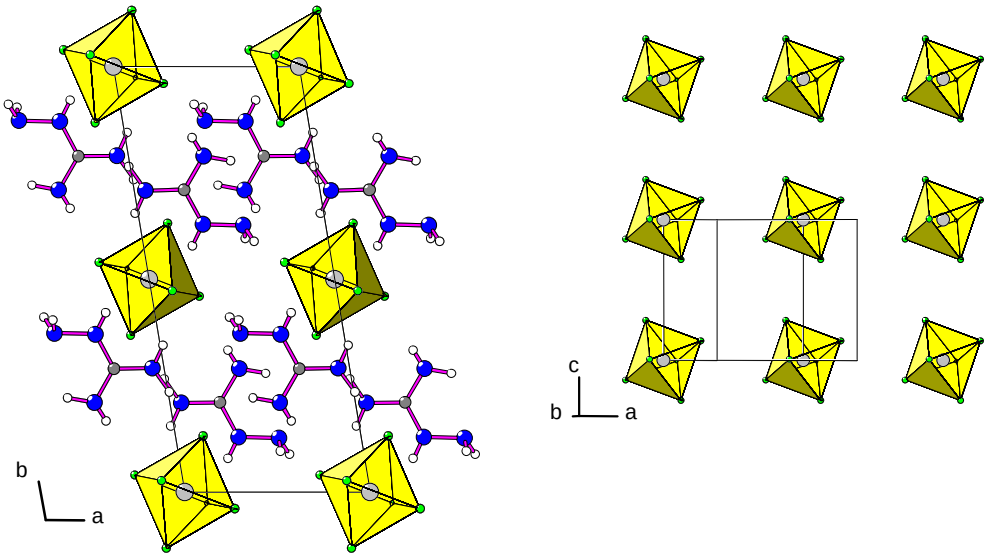


Figure 1 : Projection selon [001] de la structure de $[(NH_2)_2CNHNH_2]_2{\cdot}(ZrF_6)$ (gauche) et arrangement des octaèdres ZrF_6 dans le plan (010) à la cote y = 0 (droite)

II.1.1.2 Polyèdres ZrF_7

Parmi les quatre types de polyèdres de coordination MF_7 connus, 3:3:1 (prisme trigonal monocapé), 1:5:1 (bipyramide à base pentagonale), 3:1:3 (pyramide carrée « frustrée ») et 4:3 (antiprisme carré « frustré »), seuls les polyèdres 3:3:1 et 1:5:1 sont rencontrés dans les fluorozirconates à polyèdres isolés (Annexe I).

Le polyèdre 3:3:1 (Figure 2, gauche) peut être illustré par $[NH_3(CH_2)_2NH_3]_3{\cdot}(ZrF_7)_2{\cdot}2H_2O$, élaboré en 1982 par I.P. Kondratyuk *et al.* [12]. La structure est construite à partir d'entités ZrF_7, en arrangement pseudo-hexagonal ABA, aux cotes $z \approx ¼$ et $z \approx ¾$ (Figure 2, droite), dans une sous maille représentée en traits pointillés épais.

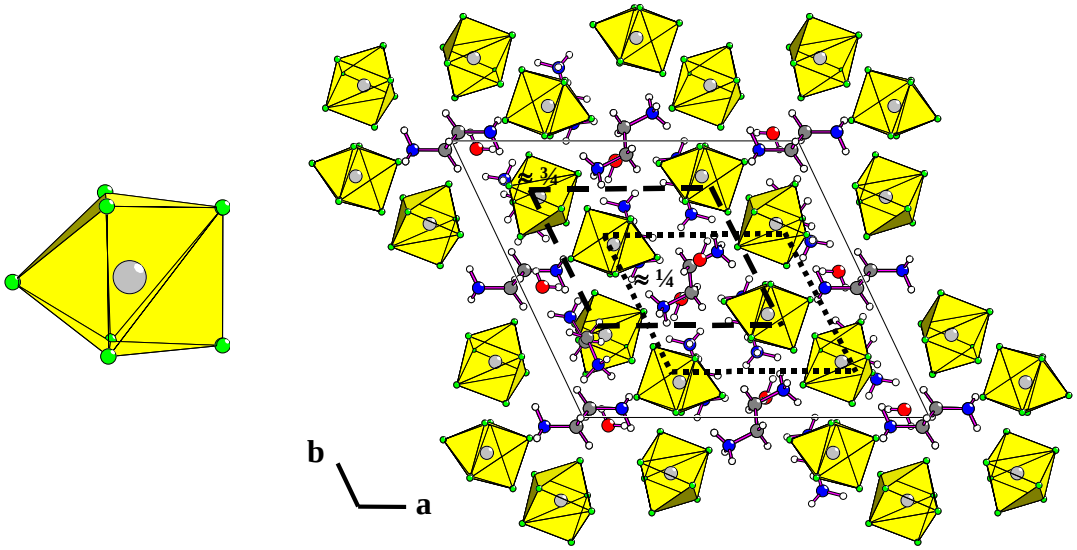


Figure 2 : Prisme trigonal monocapé (gauche) et projection selon [001] de $[NH_3(CH_2)_2NH_3]_3{\cdot}(ZrF_7)_2{\cdot}2H_2O$ (droite)

$[((CH_2)_2NH_3)_2NH_2]{\cdot}(ZrF_7){\cdot}H_2O$, élaboré par V.V. Tkachev *et al.* [13], présente le polyèdre 1:5:1 (Figure 3, gauche). Sa structure (Figure 3, droite) peut être décrite à partir

d'unités $[(ZrF_7)_2(H_2O)_2]^{6-}$ formées par deux bipyramides pentagonales et deux molécules d'eau (distances O-H···F de 1.85 et 1.86 Å). Chaque cluster $[(ZrF_7)_2(H_2O)_2]^{6-}$ à la cote $z \approx 0$ ou $z \approx ½$ est environné par douze cations organiques $[((CH_2)_2NH_3)_2NH_2]^{3+}$.

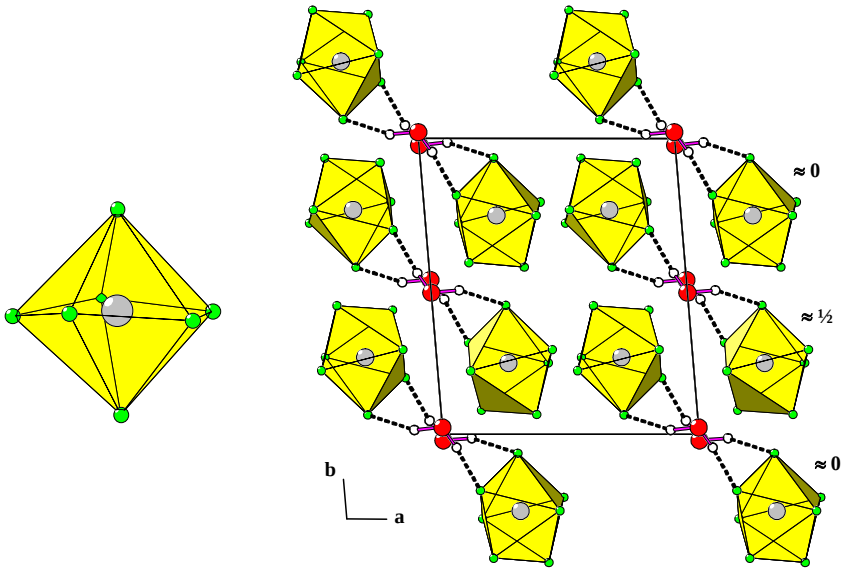


Figure 3 : Bipyramide pentagonale ZrF_7 (gauche) et organisation des clusters $[(ZrF_7)_2(H_2O)_2]^{6-}$ dans $[((CH_2)_2NH_3)_2NH_2]\cdot(ZrF_7)\cdot H_2O$ (droite)

II.1.1.3 Polyèdres ZrF_8

A ce jour, seuls des fluorozirconates inorganiques comportant des polyèdres ZrF_8 isolés sont connus. Leur géométrie est variée.

$Li_6BeF_4ZrF_8$ présente l'unique exemple de dodécaèdres ZrF_8 (Figure 4, gauche). Ce composé, mis en évidence par D.R. Sears *et al.* [14], inclu également des tétraèdres BeF_4 qui sont positionnés aux cotes $x = 0$ ou $x = ½$, de même que les dodécaèdres ZrF_8 (Figure 4, droite). L'ensemble de ces polyèdres forme des feuillets (001). Les atomes de lithium, en coordinence 6, s'insèrent dans les feuillets (001) et entre ces feuillets.

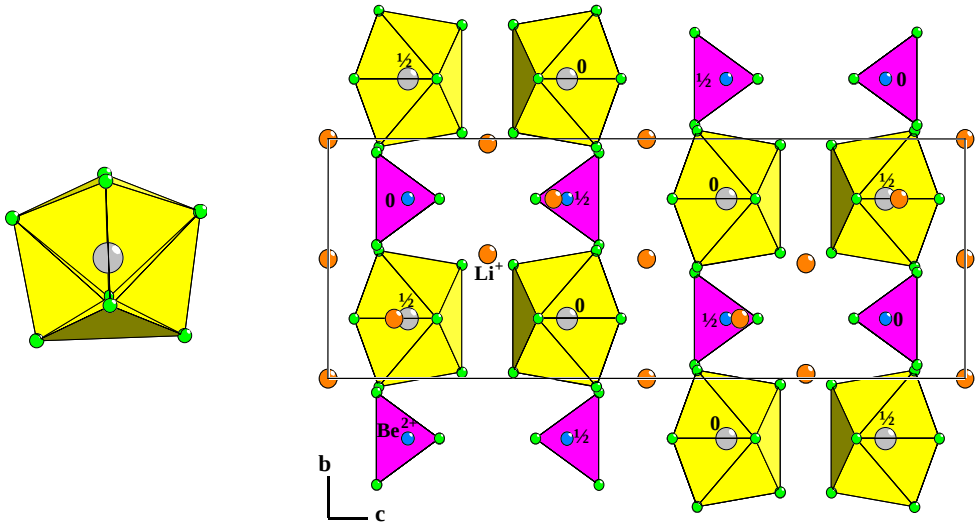


Figure 4 : Dodécaèdre ZrF_8 (gauche) et projection selon [100] de $Li_6BeF_4ZrF_8$ (droite)

J. Fischer *et al.* signalent un nouveau type de polyèdre de coordination pour le zirconium dans $Cu_2ZrF_8 \cdot 12H_2O$ [15], il s'agit du type 4:4 (antiprisme carré ou antiprisme d'Archimède) (Figure 5, gauche). La structure monoclinique se décrit à partir de feuillets (001) (Figure 5, droite) formés d'entités ZrF_8 et d'octaèdres $Cu(H_2O)_6$ connectés par des ponts hydrogène. Les distances Zr-F ne sont pas équivalentes, l'antiprisme carré est alors légèrement déformé ($d_{Zr\text{-}F}$ = 2.06 à 2.14 Å).

Les composés Pb_3ZrF_8 [16], $Cd_2ZrF_8 \cdot 6H_2O$ [17] et $Mn_2ZrF_8 \cdot 6H_2O$ [18], élaborés ultérieurement, illustrent le même mode de coordination.

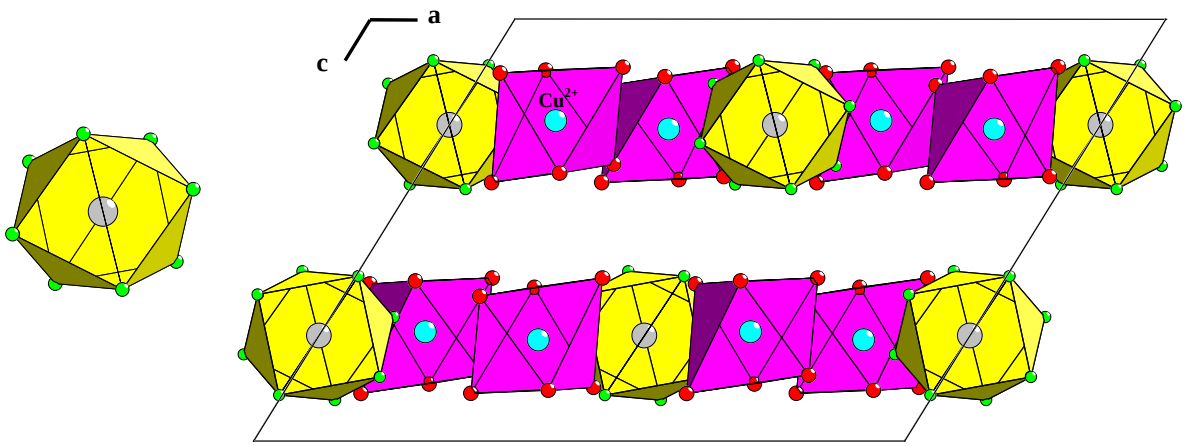


Figure 5 : Antiprisme carré ZrF_8 (gauche) et projection selon [010] de $Cu_2ZrF_8 \cdot 12H_2O$ (droite)

Plus récemment, des prismes trigonaux bicapés 1:3:3:1 ZrF_8 (Figure 6, gauche), ont été rencontrés dans Li_4ZrF_8 [19], Pb_2ZrF_8 et α-Ba_2ZrF_8 [20]. La structure de Li_4ZrF_8, premier composé répertorié, est bâtie à partir d'entités ZrF_8 isolées les unes des autres mais reliées par l'intermédiaire d'octaèdres LiF_6 (Figure 6, droite).

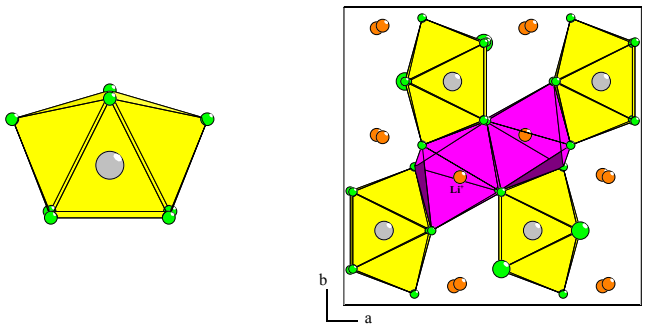


Figure 6 : Prisme trigonal bicapé ZrF_8 (gauche) et projection selon [001] de Li_4ZrF_8 (droite) ; seuls deux polyèdres LiF_6 sont représentés

II.1.2 Polyanions isolés

II.1.2.1 Monomères et dimères

En 2002, pendant son stage postdoctoral réalisé au laboratoire, E. Goreshnik a préparé le fluorozirconate $[((CH_2)_2NH_3)_3N]_2 \cdot (ZrF_6) \cdot (Zr_2F_{12})$ ($((CH_2)_2NH_2)_3N$ = *tren*) [21]. La structure comporte à la fois des octaèdres ZrF_6 distordus et des dimères Zr_2F_{12} (Figure 7, gauche). Les entités Zr_2F_{12} résultent de la connexion par sommet d'un octaèdre assez régulier ZrF_6 et d'une bipyramide pentagonale ZrF_7. Les distances Zr-F sont comprises entre 1.90 et 2.07 Å, la plus longue étant attribuable à l'atome de fluor pontant du polyèdre ZrF_7.

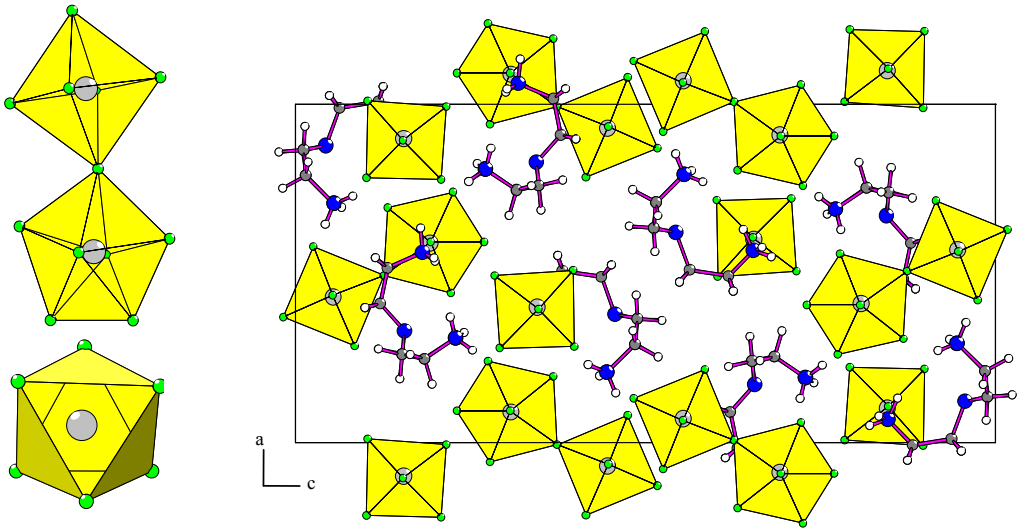


Figure 7 : Dimère Zr_2F_{12} et octaèdre ZrF_6 (gauche) et projection selon [010] de $[H_3tren]_2{\cdot}(ZrF_6){\cdot}(Zr_2F_{12})$ (droite)

II.1.2.2 Dimères

Dans la bibliographie des fluorozirconates, trois types de dimères Zr_2F_y sont répertoriés. Selon le mode de connexion des polyèdres ZrF_6, ZrF_7 ou ZrF_8, on distingue Zr_2F_{12}, Zr_2F_{13} et Zr_2F_{14}.

II.1.2.2.1 Dimères Zr_2F_{12}

$[NH_3(CH_2)_2NH_3]_2{\cdot}(ZrF_6)_2$, isolé par I.P. Kondratyuk et *al.* [22] en 1981, est un exemple de fluorozirconate hybride à dimères Zr_2F_{12} construit à partir de bipyramides pentagonales ZrF_7 reliées par une arête (Figure 8, gauche). Les distances Zr-F varient de 1.96 à 2.15 Å. Les cations éthylènediamonium $[NH_3(CH_2)_2NH_3]^{2+}$ forment avec les entités Zr_2F_{12} des feuillets parallèles au plan (001) (Figure 8, droite). Chaque dimère Zr_2F_{12} est environné par dix cations $[NH_3(CH_2)_2NH_3]^{2+}$ appartenant à deux feuillets voisins.

Les mêmes entités Zr_2F_{12} apparaissent dans d'autres fluorozirconates (inorganiques ou non, hydratés ou non) [23a - f]. Seul $[H_3tren]_2{\cdot}(ZrF_6){\cdot}(Zr_2F_{12})$ [21], décrit au paragraphe II.1.2.1 présente des dimères Zr_2F_{12} résultant de la jonction de polyèdres ZrF_6 et ZrF_7.

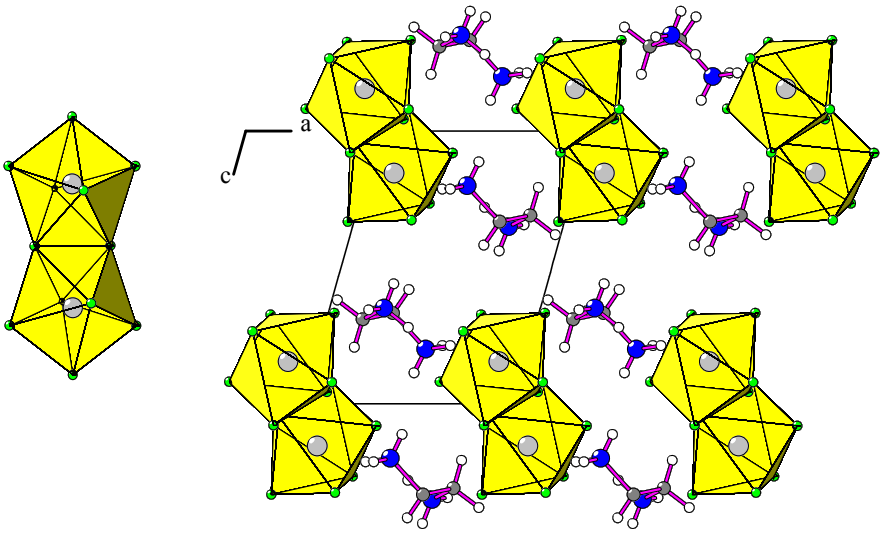


Figure 8 : Dimère Zr_2F_{12} (gauche) et projection selon [010] de $[NH_3(CH_2)_2NH_3]_2{\cdot}(ZrF_6)_2$ (droite)

II.1.2.2.2 Dimères Zr_2F_{13}

Les dimères Zr_2F_{13} résultent soit de la mise en commun d'une face triangulaire de deux polyèdres ZrF_8 (4:4), soit de la mise en commun par un sommet de deux polyèdres ZrF_7 (3:3:1) (3:3:1 ou 4:3).

$[NH_3NH_3]_3{\cdot}(Zr_2F_{13}){\cdot}F$ [24], illustre le premier mode de connexion. Les dimères ainsi obtenus (Figure 9, gauche) sont localisés dans des plans (100) entre lesquels se trouvent les cations $[NH_3NH_3]^{2+}$ et les atomes de fluor « libres ». A noter que dans cette structure, les entités Zr_2F_{13} sont orientées de façon orthogonale les unes par rapport aux autres et décrivent un arrangement pseudo-carré (Figure 9, droite).

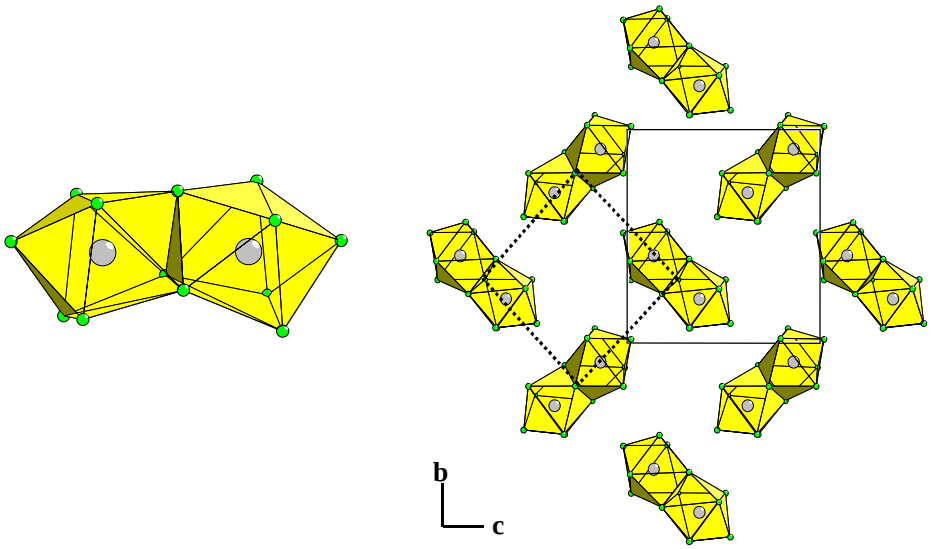


Figure 9 : Dimère Zr_2F_{13} (gauche) et projection selon [100] de $[NH_3NH_3]_3{\cdot}(Zr_2F_{13}){\cdot}F$ (droite)

Le second mode de connexion, qui conduit également à Zr_2F_{13}, a été observé dans $Na_5Zr_2F_{13}$ [25] et $ThZrF_8$ [26]. La structure de $Na_5Zr_2F_{13}$ est décrite à partir de rangées infinies [010] de dimères Zr_2F_{13} (Figure 10, gauche). Chaque entité Zr_2F_{13} est formée par deux prismes trigonaux monocapés ZrF_7. Les distances Zr-F sont comprises entre 2.00 et 2.10 Å. Les atomes de sodium aux cotes 0 et ½ environnent les entités Zr_2F_{13} (Figure 10, droite).

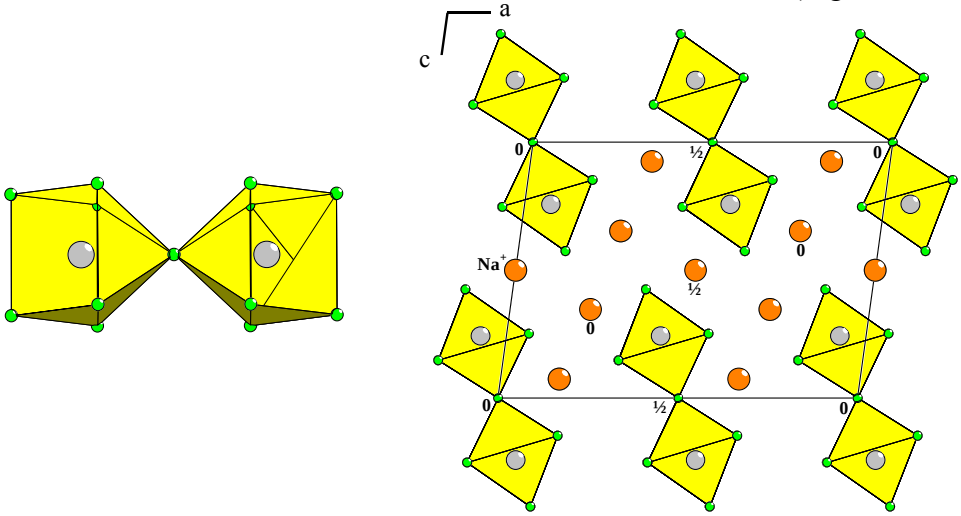


Figure 10 : Dimère Zr_2F_{13} (gauche) et projection selon [010] de $Na_5Zr_2F_{13}$ (droite)

$ThZrF_8$ (ou $Th_2Zr_2F_{13}F_3$) est décrit, de même, à partir de rangés infinies [010] de dimères Zr_2F_{13} (Figure 11, droite). Cependant, les dimères Zr_2F_{13} (Figure 11, gauche) ne sont

pas les mêmes ; en effet, ils font intervenir des antiprismes carrés ZrF_7 « frustrés » (4 : 3) en plus des prismes monocapés trigonaux. Les atomes de thorium sont en coordinence 9.

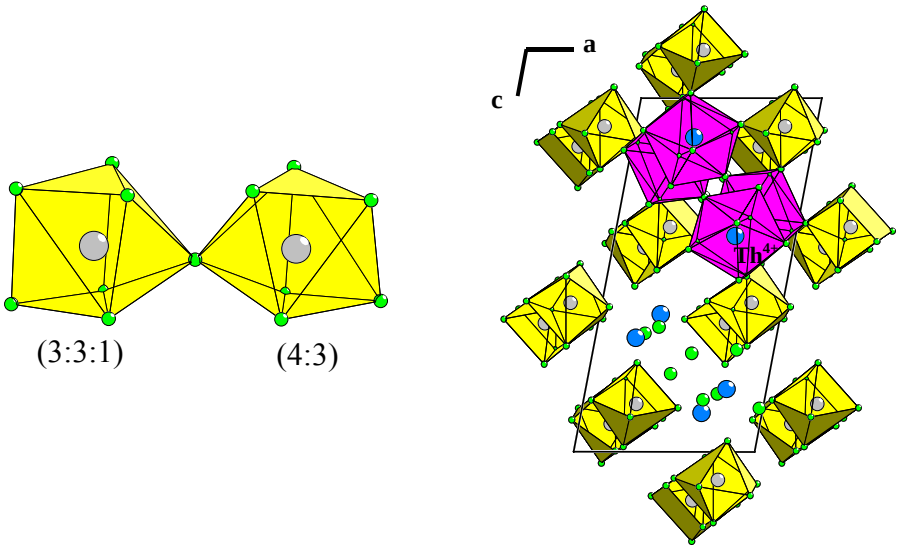


Figure 11 : Dimère Zr_2F_{13} (gauche) et projection selon [010] de $ThZrF_8$ (droite)

II.1.2.2.3 Dimères Zr_2F_{14}

En 1967, J. Fischer *et al.* décrivent sommairement la structure du premier fluorure de zirconium à dimères Zr_2F_{14} $Cu_3(ZrF_7)_2{\cdot}16H_2O$ [27] préparé selon la méthode de M.C. Marignac établie en 1860 [28] ; ce dimère résulte de l'association par arête de deux antiprismes carrés ZrF_8 (Figure 12, gauche). Les mêmes auteurs préciseront la structure six années plus tard [29]. $Cu_3(ZrF_7)_2{\cdot}16H_2O$ est constitué d'octaèdres $Cu(H_2O)_6$, de dimères Zr_2F_{14} et $Cu_2(H_2O)_{10}$ tous isolés (Figure 12, droite). La même unité Zr_2F_{14} est observée dans $[NH_3(OH)]_3{\cdot}(ZrF_7)$ [30].

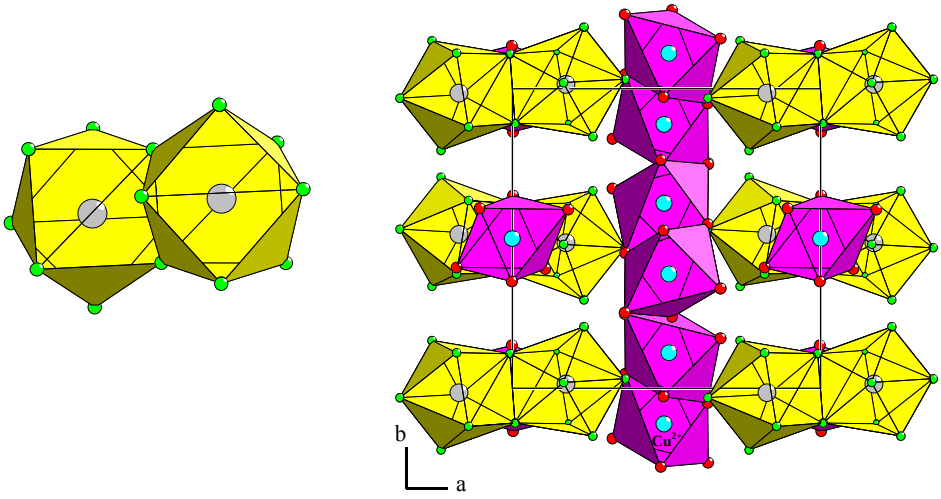


Figure 12 : Dimère Zr_2F_{14} (gauche) et projection selon [001] de $Cu_3(ZrF_7)_2{\cdot}16H_2O$ (droite)

II.1.2.3 Trimères Zr_3F_{18}

Elaboré par O. Graudejus *et al.* [31], $AgCd_3Zr_3F_{20}$ représente l'unique fluorozirconate où des trimères Zr_3F_{18} sont observés. Sa structure hexagonale ($P6_3/m$) peut être décrite à partir de trimères aux cotes $z \approx ¼$ et $z \approx ¾$ (Figure 13, droite). Chaque entité Zr_3F_{18} résulte de l'association de trois bipyramides pentagonales ZrF_7 connectées par sommets (Figure 13,

gauche). Les atomes de fluor F(1) et F(6) appartiennent uniquement à la sphère de coordination des atomes de cadmium et d'argent, respectivement en coordinence 7 et 8.

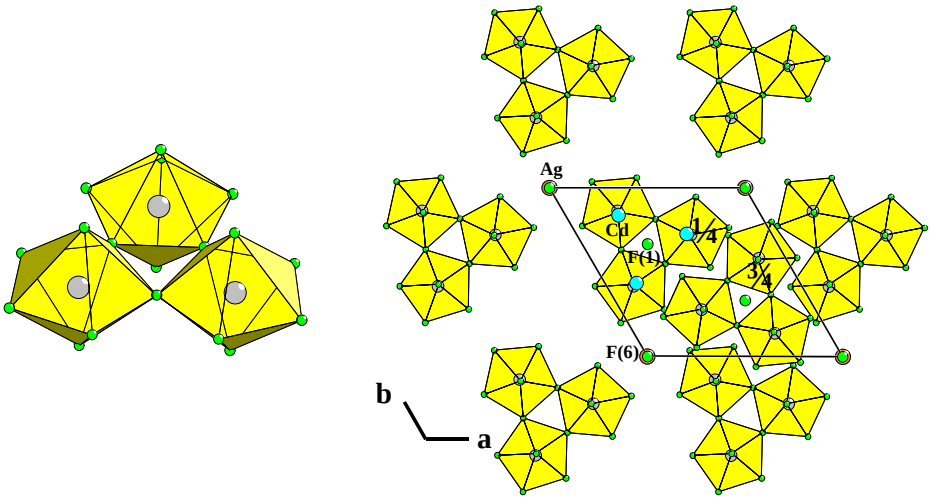


Figure 13 : Trimère Zr_3F_{18} (gauche) et projection selon [0001] de $AgCd_3Zr_3F_{20}$

II.1.2.4 Tétramères Zr_4F_{24}

II.1.2.4.1 Tétramère Zr_4F_{24} cycliques

La mise en évidence du fluorozirconate d'aminoguanidinium $[(NH_2)_2CNHNH_3]\cdot(ZrF_6)\cdot H_2O$ a été réalisée par A.V. Gerasimenko et *al.* (1989) [32] puis reprise par C.R. Ross *et al.* en 1998 [33]. Ces derniers auteurs ont réexaminé les positions atomiques et réussi à localiser les atomes d'hydrogène. La structure, résolue en $P2_1/n$, est bâtie à partir d'un arrangement rectangulaire de tétramères Zr_4F_{24} pseudo-centré (Figure 14, droite). Chacune des entités résulte de l'assemblage cyclique par mise en commun d'arêtes de quatre polyèdres ZrF_8 (deux antiprismes carrés distordus et deux prismes trigonaux bicapés) (Figure 14, gauche). Il est à noter qu'un désordre affecte les molécules d'eau distribuées sur deux sites avec des taux d'occupation de 20 et 80%.

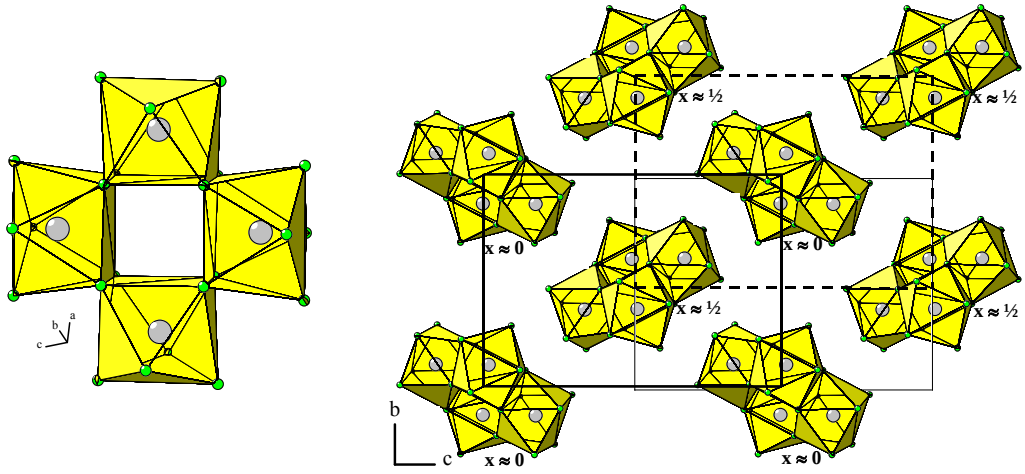


Figure 14 : Tétramère cyclique Zr_4F_{24} (gauche) et arrangement rectangulaire pseudo-centré de tétramères dans $[(NH_2)_2CNHNH_3]\cdot(ZrF_6)\cdot H_2O$

II.1.2.4.2 Tétramère Zr_4F_{24} linéaires

Dans $[(NH_2)_2CNHNH_3]\cdot(ZrF_6)\cdot 0.5H_2O$, élaboré par A.V. Gerasimenko *et al.* [34] apparaît un tétramère Zr_4F_{24} linéaire. Il résulte de l'association par arête de deux dodécaèdres ZrF_8 auxquels sont liés de façon symétrique, par arête également, deux prismes trigonaux monocapés ZrF_7 (Figure 15, gauche).

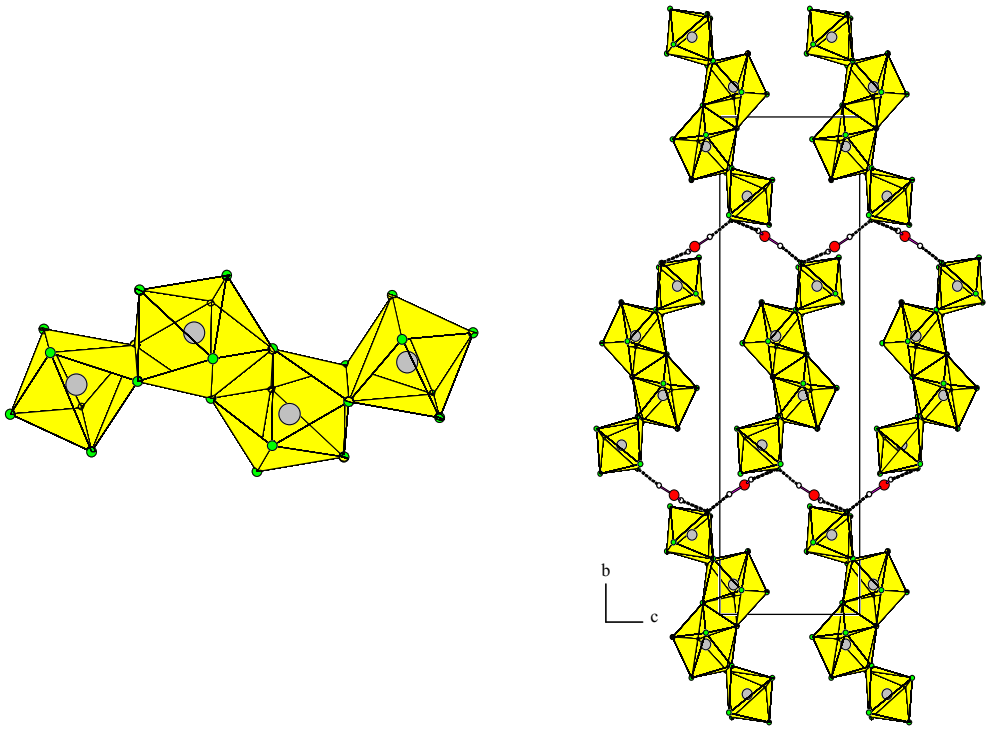


Figure 15 : Tétramère Zr_4F_{24} linéaire (gauche) et feuillet $_\infty[ZrF_6(0.5\ H_2O)]^{2-}$ dans $[(NH_2)_2CNHNH_3]\cdot(ZrF_6)\cdot 0.5H_2O$ à la cote x = 0 (droite)

La longueur des liaisons Zr-F pontants varie entre 2.11 et 2.29 Å ; les liaisons engageant les atomes de fluor terminaux sont légèrement plus courtes (1.99-2.06 Å). La structure de $[(NH_2)_2CNHNH_3]\cdot(ZrF_6)\cdot 0.5H_2O$ peut être décrite à partir de feuillets $_\infty[ZrF_6\cdot(0.5H_2O)]^{2-}$ parallèles aux plans (100) (Figure 15, droite). Ces feuillets ont pour motif de base deux entités Zr_4F_{24} et deux molécules d'eau connectées par des liaisons hydrogène O-H···F comprises entre 1.62 et 2.24 Å. Les cations organiques sont disposés entres les feuillets.

II.2 Sous-réseaux monodimensionnels (1D)

II.2.1 Chaînes ZrF_5

Les fluorozirconates $[(NH_2)_2CNHNH_2]\cdot(ZrF_5)$ [35,36] et $[C_4NH_{12}]\cdot(ZrF_5)$ [37] sont les seuls composés, répertoriés, constitués de chaînes ZrF_5. Elles se distinguent par le type de polyèdre de coordination et leur mode de connexion.

Dans $[(NH_2)_2CNHNH_2]\cdot(ZrF_5)$, la chaîne ZrF_5 est composée de bipyramides pentagonales ZrF_7, partageant deux arêtes opposées et formant des files en zigzag $_\infty(ZrF_3F_{4/2})$ (Figure 16, gauche). Les files [100] ZrF_5 décrivent un réseau pseudo hexagonal (Figure 16, droite). Les longueurs de liaison Zr-F s'étalent de 1.96 à 1.97 Å pour les fluors terminaux et de 2.10 à 2.19 Å pour les fluors pontants ; la distance Zr-Zr est de 3.58 Å.

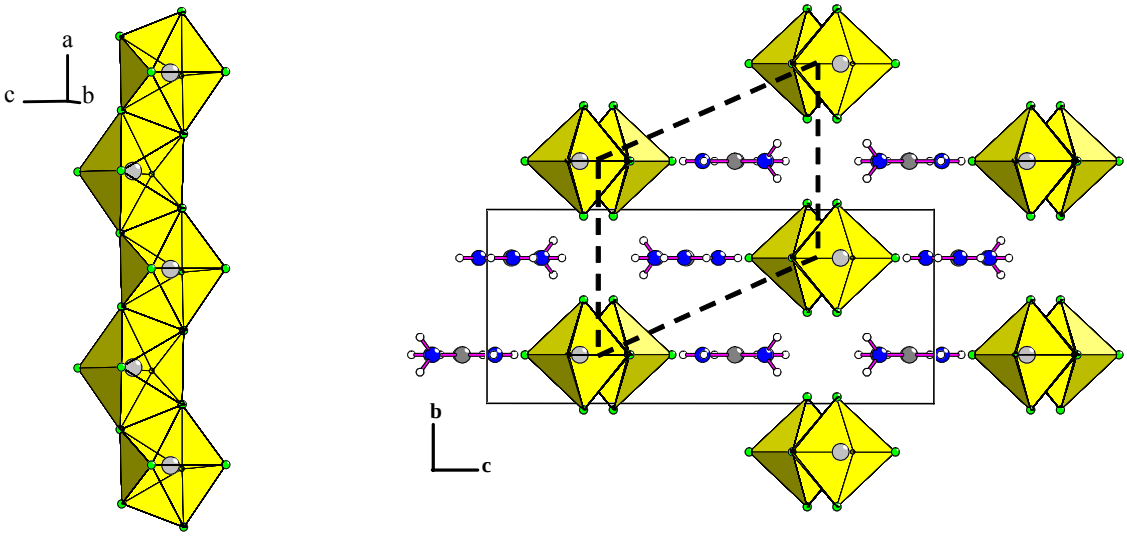


Figure 16 : Chaîne ZrF_5 (gauche) et arrangement pseudo-hexagonal des files $_\infty(ZrF_5)$ dans $[(NH_2)_2CNHNH_2]\cdot(ZrF_5)$ (droite)

Dans $[(C_2H_5)_2NH_2]\cdot(ZrF_5)$, les chaînes ZrF_5 sont obtenues par association de dodécaèdres distordus ZrF_8 partageant des faces (Figure 17, gauche). La structure résulte d'un arrangement pseudo-hexagonal de files ondulées $_\infty(ZrF_2F_{6/2})$ orientées selon [001] (Figure 17, droite). Les longueurs de liaison Zr-F s'échelonnent de 1.94 à 1.95 Å pour les fluors terminaux et de 2.07 à 2.22 Å pour les fluors pontants ; les distances Zr-Zr sont 3.28 et 3.31 Å.

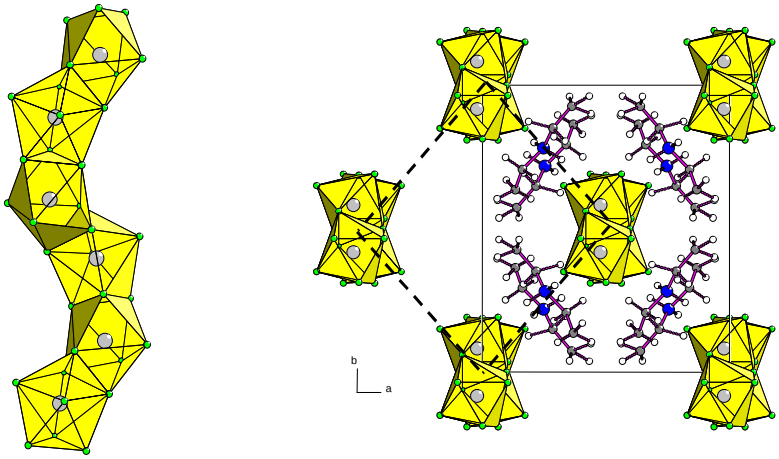


Figure 17 : Chaîne ondulée ZrF_5 (gauche) et arrangement pseudo-hexagonal des files $_\infty(ZrF_5)$ dans $[(C_2H_5)_2NH_2]\cdot(ZrF_5)$ (droite)

II.2.2 Chaînes ZrF_6

En 1954, H. Bode signale l'existence d'un premier type de chaînes ZrF_6 dans K_2ZrF_6 [38]. Depuis, de nombreuses équipes ont identifié d'autres chaînes ZrF_6 formées de polyèdres ZrF_8 dont certaines diffèrent par le mode de connexion des polyèdres [39a - i].

Dans $[(NH_2)_2CNHNH_3]\cdot(ZrF_6)$, synthétisé par B.V. Bukvetskii *et al.* [40], les chaînes ZrF_6 résulte de l'association de polyèdres ZrF_8 mettant en commun deux arêtes opposées et quasi-perpendiculaires (Figure 18, gauche). Les files $_\infty(ZrF_4F_{4/2})$ décrivent un arrangement pseudo-carré (Figure 18, droite). Les longueurs de liaison Zr-F s'échelonnent de 1.97 à 2.06 Å

pour les fluors terminaux et de 2.16 à 2.28 Å pour les fluors pontants ; les distances Zr-Zr sont 3.77 et 3.79 Å. Il est à noter que dans certains composés, tel que $[NH_2(C_2H_4)_2NH_2]\cdot(ZrF_6)\cdot H_2O$ [41], les chaînes ZrF_6 subissent des distorsions plus au moins importantes.

Une file ZrF_6 résulte de l'association de polyèdres ZrF_8 mettant en commun, chacun, deux arêtes opposées et perpendiculaires. Les distances Zr-F vont de 1.97 à 2.28 Å ; dans une même file la distance Zr-Zr est de l'ordre de 3.77 à 3.78 Å.

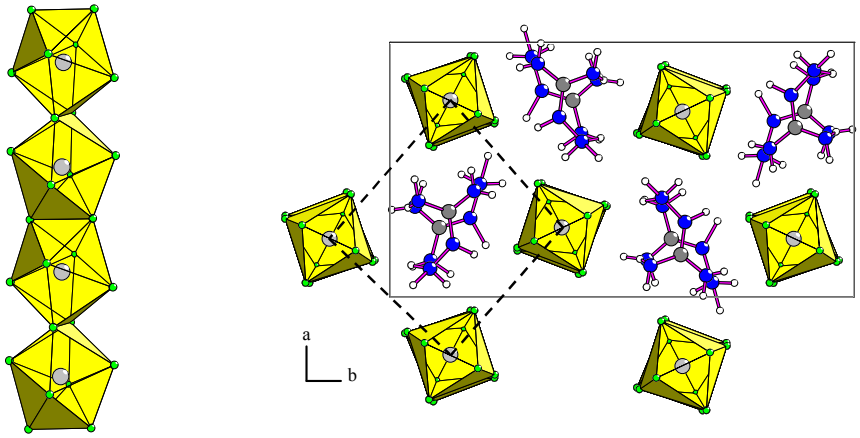


Figure 18 : Chaîne ZrF_6 (gauche) et arrangement pseudo-carré des files $_\infty(ZrF_6)$ dans $[(NH_2)_2CNHNH_3]\cdot(ZrF_6)$ (droite)

Vers la fin des années 80, un nouveau type de chaîne ZrF_6 a été observé dans $(NH_4)_2ZrF_6$ [42] (Figure 19). Dans cette structure, la chaîne ZrF_6 découle de l'assemblage de polyèdres ZrF_8 par sommet et par face triangulaire.

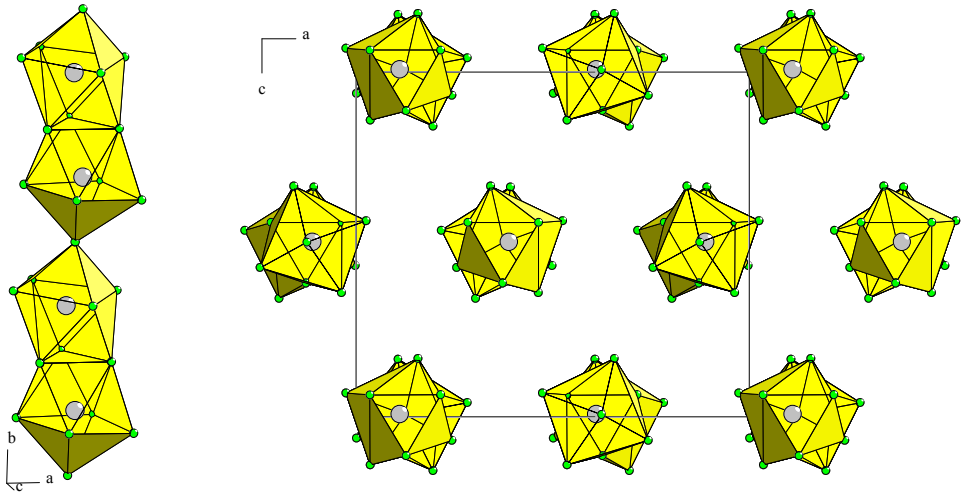


Figure 19 : Chaîne ZrF_6 (gauche) et projection selon [010] de $(NH_4)_2ZrF_6$ (droite)

II.2.3 Chaînes Zr_2F_{11}

Les chaînes Zr_2F_{11} ont été illustrées pour la première fois par $AgPdZr_2F_{11}$ en 1987 par B.G. Muller [43]. Dans ce composé, la connexion par un sommet et par une arête opposée de bipyramides pentagonales ZrF_7 conduit à des files Zr_2F_{11} selon [001] (Figure 20, gauche), en x = ½ et y = ½. La trace des files Zr_2F_{11}, dans le plan (001), forme un réseau pseudo-carré (Figure 20, droite). Les atomes d'argent et de palladium, en coordinence respective 8 et 6, s'insèrent entre les chaînes Zr_2F_{11}. De nombreuses substitutions sur les sites cationiques M^+ et

M^{2+} ont permis d'élargir considérablement cette famille structurale de type $M^{(I)}M^{(II)}Zr_2F_{11}$ ($M^+ = Na^+$ et Ag^+ ; $M^{2+} = Ti^{2+}$, V^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Pd^{2+} et Ag^{2+}) [44a - b].

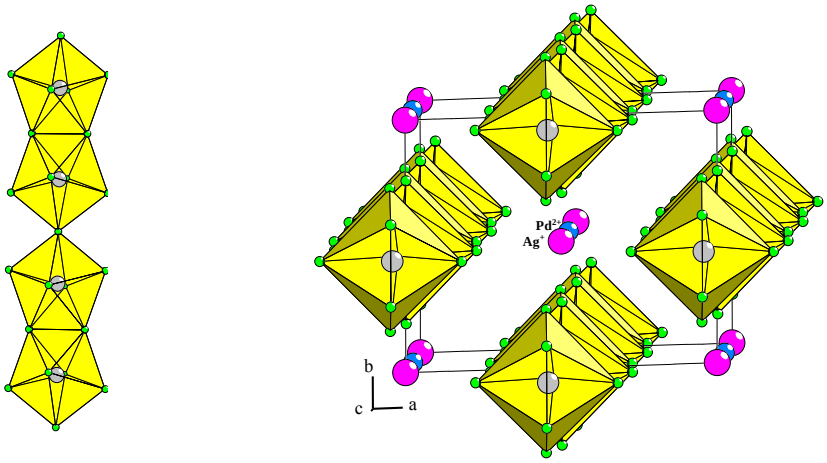


Figure 20 : Chaîne Zr_2F_{11} (gauche) et vue en perspective de la structure de $AgPdZr_2F_{11}$ (droite)

II.2.4 Chaînes Zr_3F_{17}

Dans son article de revue, R.L. Davidovich [9] cite le composé $LiCs_4Zr_3F_{17}\cdot HF$ [45a - b] formé de files infinies Zr_3F_{17} selon [010], de cations A^+ (A = Li^+, Cs^+) et de molécules HF. Les atomes de zirconium adoptent les coordinences 7 et 8 et forment trois types de polyèdres : des bipyramides pentagonales (ZrF_7), des prismes trigonaux monocapés (ZrF_7) et des dodécaèdres légèrement distordus (ZrF_8).

II.3 Sous-réseaux bidimensionnels (2D)

II.3.1 Feuillet ZrF_4

$Zr(NH_3)F_4$, élaboré par C. Plitzko *et al.* en 1997 [46], est le seul composé présentant des feuillets ZrF_4. La structure est bâtie à partir de prismes trigonaux monocapés ZrF_7 partageant une arête et quatre sommets (Figure 21, gauche). Entre les feuillets ZrF_4, de type (001), sont insérées les molécules NH_3 (Figure 21, droite).

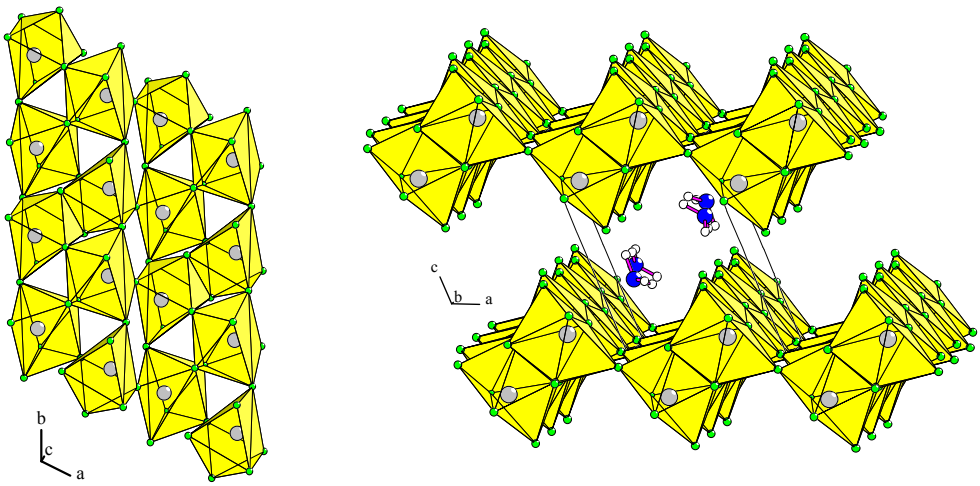


Figure 21 : Feuillet ZrF_4 (gauche) et vue en perspective de $Zr(NH_3)F_4$ (droite)

II.3.2 Feuillet ZrF_5

Quatre types de feuillets ZrF_5 sont répertoriés dans la littérature.

Le premier a été signalé dans $KZrF_5$ par Y.M. Korenev *et al.* en 1968 [47]. La structure de ce composé a été réexaminée par l'équipe de D. Avignant en 1997 [48]. Un feuillet ZrF_5 est obtenu par un assemblage, par arêtes communes, d'unités hexamèriques Zr_6F_{40} de dodécaèdres ZrF_8 (Figure 22, gauche). Les atomes de potassium, en coordinences 6 et 7, s'insèrent entre ces feuillets (Figure 22, droite).

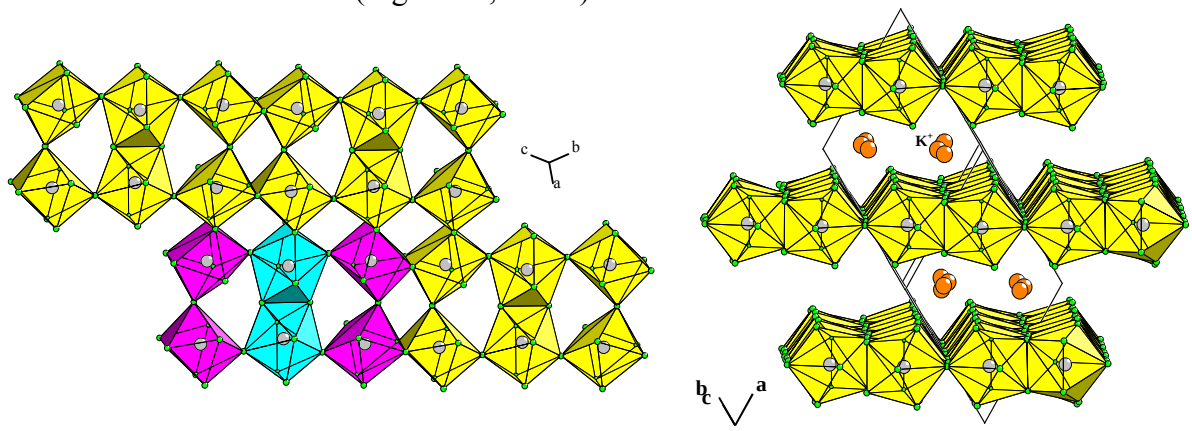


Figure 22 : Feuillet ZrF_5 (gauche) et structure de $KZrF_5$ (droite)

Le second a été mis en évidence dans $TlZrF_5$ par l'équipe de D. Avignant en 1981 [49]. Ce feuillet résulte de l'association, par quatre sommets et une arête, de prismes trigonaux bicapés ZrF_8 (Figure 23, gauche). Les atomes de thallium sont positionnés dans l'espace inter-feuillet (Figure 23, droite). Les mêmes feuillets sont trouvés dans $(NH_4)ZrF_5$ [50] et $BaZr_2F_{10}{\cdot}2H_2O$ [51]. Par contre, dans ce dernier fluorure, l'environnement de l'atome de zirconium est de type dodécaédrique.

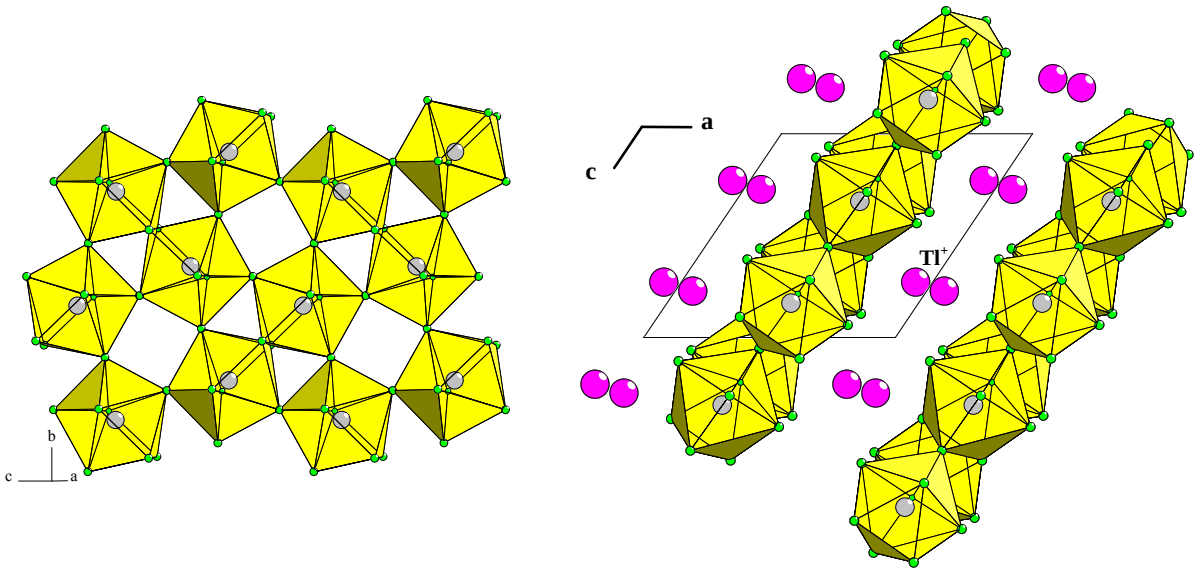


Figure 23 : Feuillet ZrF_5 (gauche) et projection selon [010] de $TlZrF_5$ (droite)

Le troisième type de feuillet ZrF_5 est rencontré dans la variété β de $BaZr_2F_{10}$ [52]. Il est obtenu par association de bipyramides pentagonales ZrF_7 partageant chacun deux sommets et une arête (Figure 24, gauche). Ces feuillets (010) ondulés sont séparés par les atomes de baryum en coordinence 11 (Figure 24, droite).

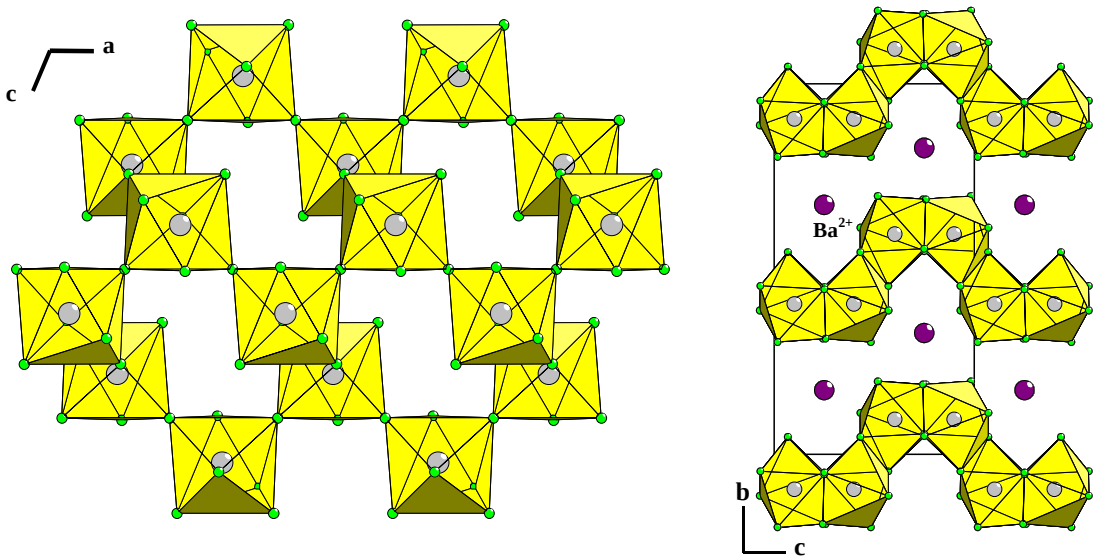


Figure 24 : Feuillet ZrF_5 (gauche) et projection selon [100] de β-$BaZr_2F_{10}$ (droite)

Le quatrième et dernier feuillet connu est rencontré dans le fluorozirconate hybride $[H_2en]\cdot(Zr_2F_{10})\cdot H_2O$ [53]. Il résulte de l'association par arêtes de dodécaèdres ZrF_8 qui décrivent des cavités à section hexagonale (Figure 25, gauche). Les feuillets parallèles aux plans (010) sont séparés par des molécules d'eau et les cations organiques $[H_2en]^{2+}$ (Figure 25, droite). Des feuillets semblables sont rencontrés dans $(H_3O)\cdot(ZrF_5)\cdot H_2O$ et $(H_3O)\cdot(ZrF_5)\cdot 2H_2O$ [54].

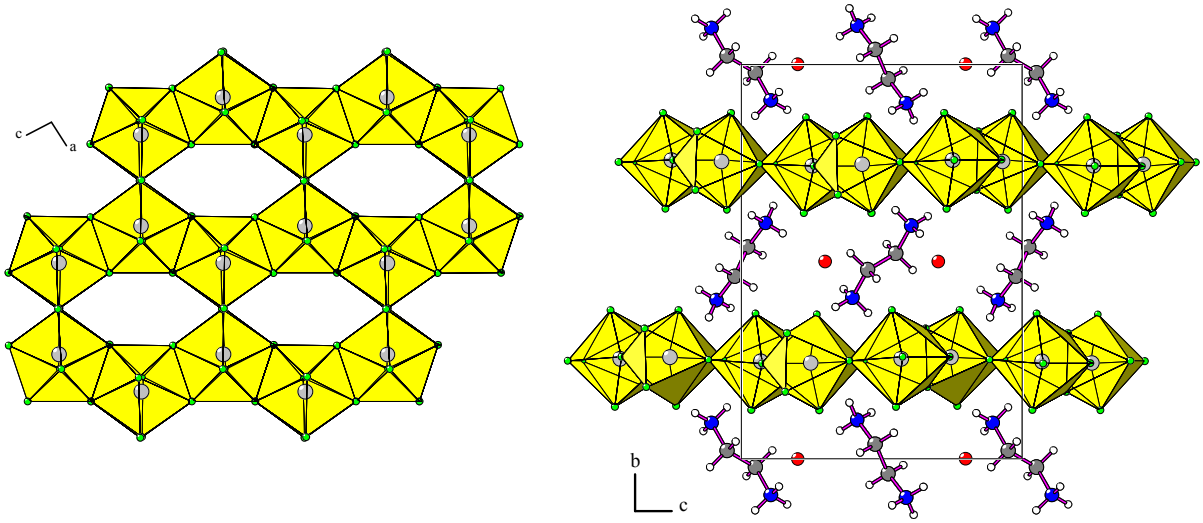


Figure 25 : Feuillet ZrF_5 (gauche) et projection selon [100] de $[H_2en]\cdot(Zr_2F_{10})\cdot H_2O$ (droite)

II.3.3 Feuillet Zr_2F_{11}

Dans $NaBaZr_2F_{11}$ [55], le feuillet Zr_2F_{11} résulte de la connexion par sommets de tétramères Zr_4F_{24}. Ces entités sont constituées d'antiprismes carrés ZrF_8 partageant des arêtes pour former une cavité quasi-cubique (Figure 26, gauche). Deux feuillets (001) consécutifs sont décalés de ±½(**a**+**b**+**c**) (Figure 26, droite). L'homologue au lithium a été mis en évidence par l'équipe de C. Jacoboni [56].

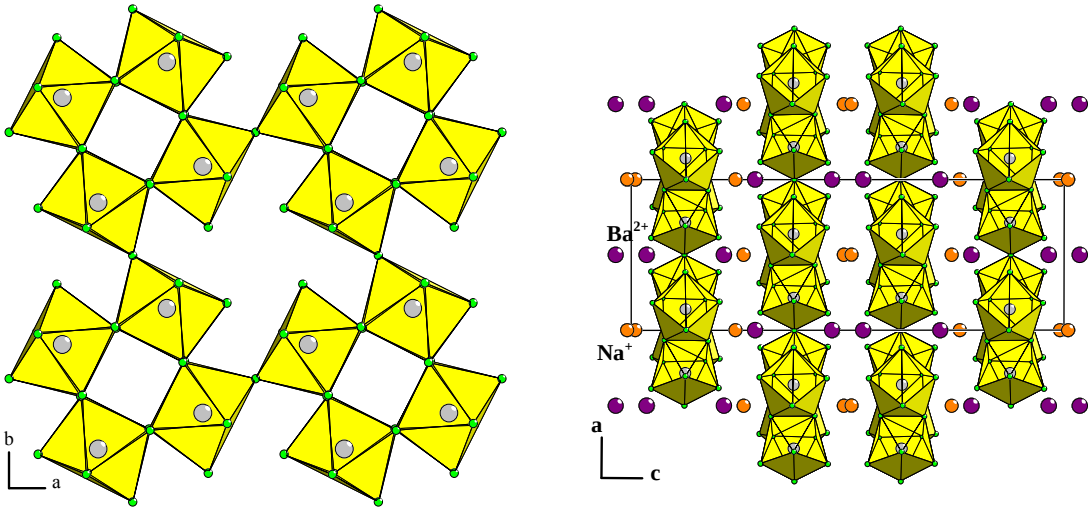


Figure 26 : Feuillet Zr_2F_{11} (gauche) et projection selon [100ou 010] de $NaBaZr_2F_{11}$ (droite)

Un autre type de feuillet Zr_2F_{11} a été mis en évidence dans $PrZr_2F_{11}$ par J.P. Laval *et al.* [57]. Celui-ci résulte de la connexion par sommets de prismes trigonaux monocapés ZrF_7 (Figure 27, gauche) qui forment des cavités délimitées par six polyèdres. Les feuillets s'empilent selon [001] et sont séparés par des atomes de praséodyme en coordinence 8 (Figure 27, droite).

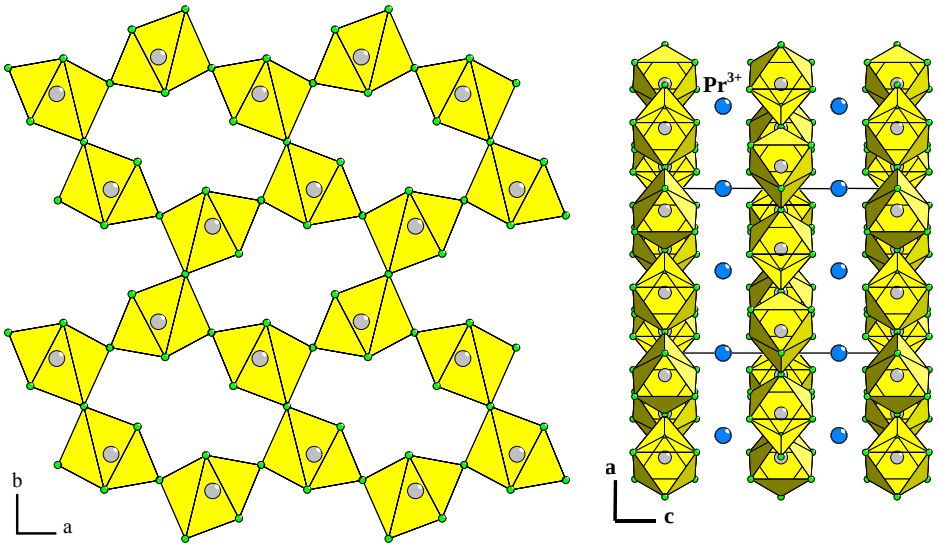


Figure 27 : Feuillet Zr_2F_{11} (gauche) et projection selon [010] de $PrZr_2F_{11}$

II.3.4 Feuillet Zr_3F_{20}

Dans $Sr_5Zr_3F_{22}$, élaboré par A. Le Bail en 1996 [58], des feuillets Zr_3F_{20} gaufrés apparaissent. Cinq antiprismes carrés ZrF_8, légèrement déformés, partagent des sommets pour construire des pentamères Zr_5F_{34}. Ceux-ci se joignent par sommets via une entité ZrF_8 pour conduire à des feuillets $_\infty(Zr_3F_{20})$ parallèles à (001) (Figure 28, gauche). Les atomes de strontium, s'insèrent à la fois dans les feuillets Zr_3F_{20} et entre les feuillets (Figure 28, droite) ; ils font intervenir des atomes de fluor "libres" pour donner des antiprismes carrés SrF_8.

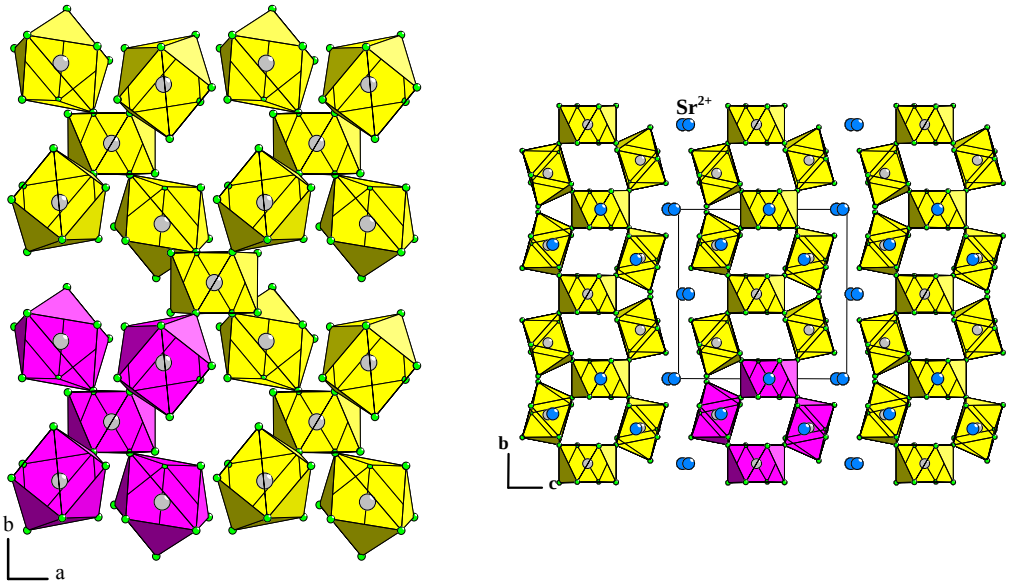


Figure 28 : Projections selon [001] (gauche) et [100] (droite) de $Sr_5Zr_3F_{22}$

II.3.5 Feuillet Zr_4F_{21}

Identifié par G. Brunton en 1971 [59], $Rb_5Zr_4F_{21}$ présente des feuillets complexes Zr_4F_{21} composés de quatre types de polyèdres : octaèdres $Zr(3)F_6$, antiprismes carrés frustrés $Zr(1)F_7$, bipyramides pentagonales $Zr(4)F_7$ et antiprismes carrés $Zr(2)F_8$. Leur assemblage fait apparaître des cavités délimitées par dix polyèdres (Figure 29, gauche). Les atomes de rubidium s'intercalent entre les couches de type (001) gaufrées (Figure 29, droite).

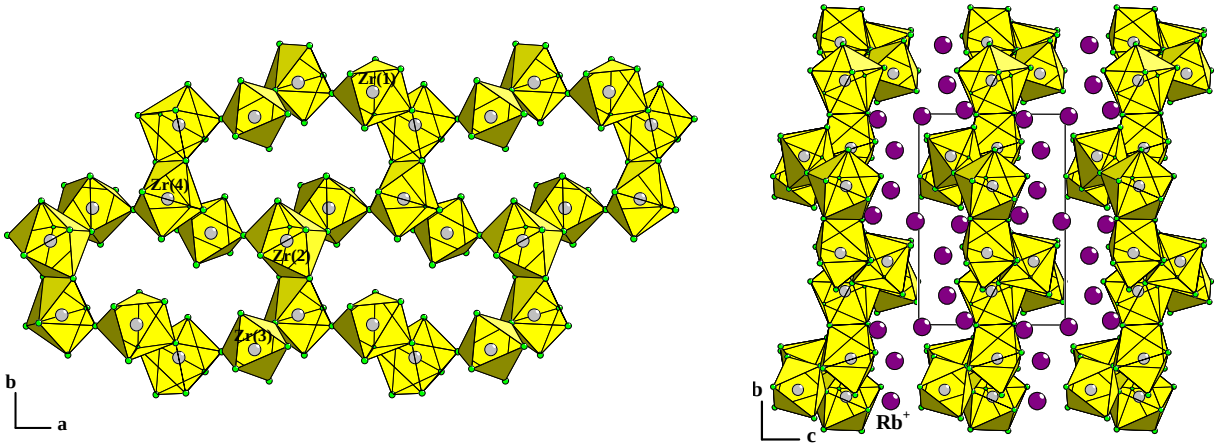


Figure 29 : Projection selon [001] de $Rb_5Zr_4F_{21}$

II.3.6 Feuillet Zr_4F_{23}

Deux types de feuillets Zr_4F_{23} sont répertoriés dans la littérature.

Le premier, illustré par $ThZr_2F_{12}$ [60], s'apparente en projection à celui rencontré dans $PrZr_2F_{11}$ (Figure 30, gauche). Cependant, il diffère à la fois par le type de polyèdres qu'il comporte, prismes trigonaux monocapé ZrF_7 et bicapé ZrF_8, et leur mode de connexion par arêtes et sommets (Figure 30, gauche). Un atome de fluor "libre" participe à l'environnement de l'atome de thorium (ThF_9).

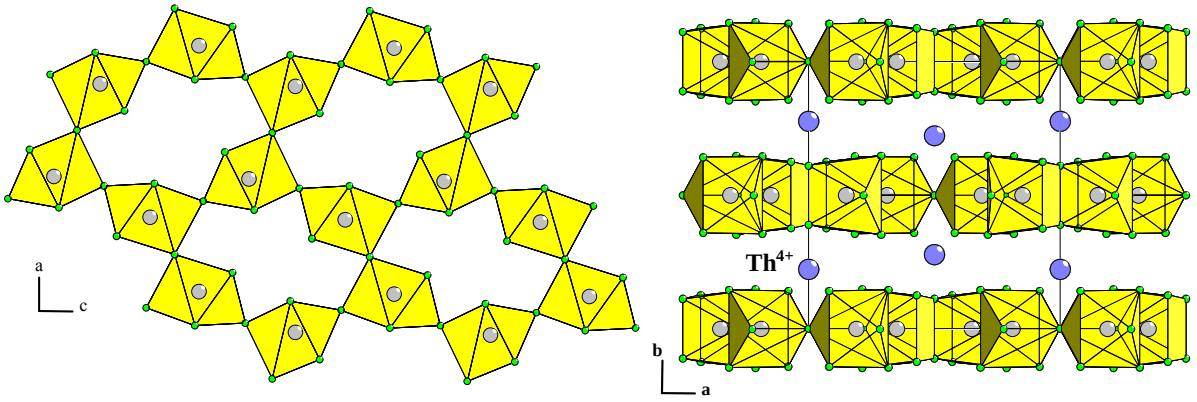


Figure 30 : Feuillet Zr_4F_{23} (gauche) et projection selon [001] de $ThZr_2F_{12}$

Dans $K_3Ag_2Zr_4F_{23}$, synthétisé par D. Koller *et al.* [61], apparaît le second feuillet Zr_4F_{23}. Les polyèdres de coordination ZrF_8 des deux atomes de zirconium s'identifient à des dodécaèdres Zr(1) et des antiprismes carrés distordus Zr(2). La mise en commun d'arêtes entre les deux types polyèdres conduit à des files ZrF_6 selon [001]. L'association de ces files par sommets fait intervenir seulement les polyèdres $Zr(1)F_8$ et conduit à des cavités délimitées par dix polyèdres (Figure 31, gauche). Les atomes d'argent et de potassium s'immiscent dans l'espace inter-feuillet (Figure 31, droite).

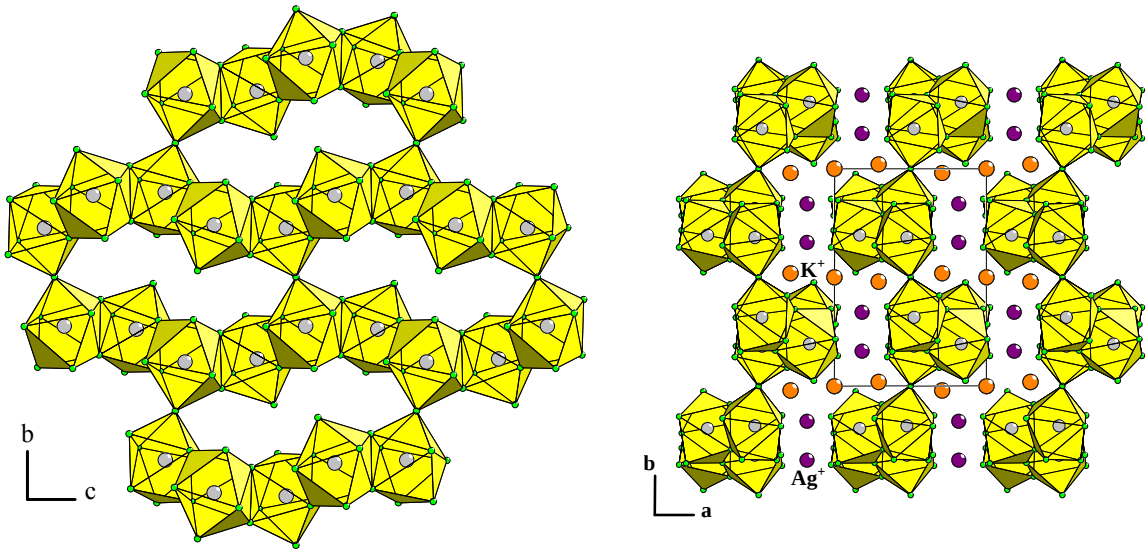


Figure 31 : Feuiilet Zr_4F_{23} (gauche) et projection selon [001] de $K_3Ag_2Zr_4F_{23}$ (droite)

II.3.7 Feuillet Zr_5F_{22}

En 1987, lors de l'étude du système TlF-ZrF_4, l'équipe de D. Avignant isole $LiTlZr_5F_{22}$ [62]. Sa structure se décrit à partir de feuillets formés de couches triples d'antiprismes carrés ZrF_8 partageant des sommets (Figure 32, gauche) entre lesquelles s'insèrent les atomes de lithium et de thallium, respectivement en coordinence 4 et 16 (Figure 32, droite). Il est à noter

que les couches externes de formulation Zr_2F_{13} sont analogues à celles rencontrées dans α-ZrF_4.

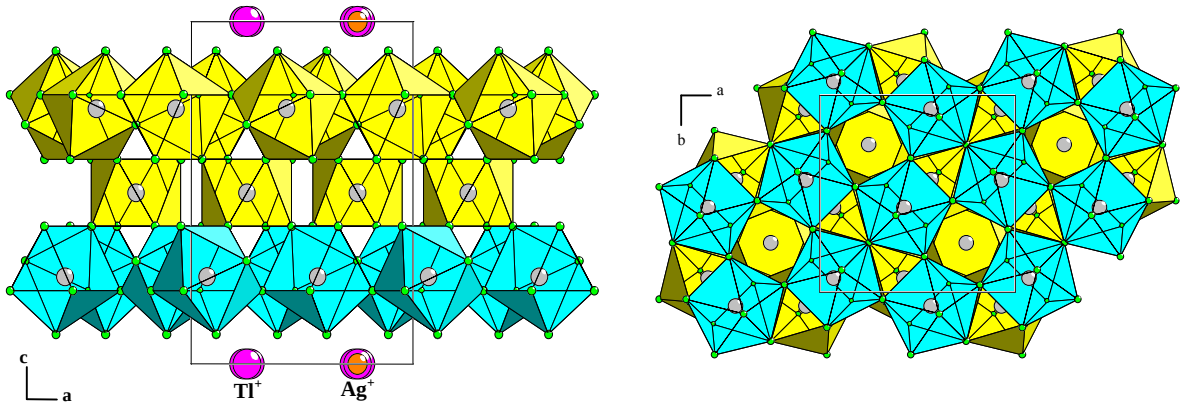


Figure 32 : Feuillet Zr_5F_{22} (gauche) et projection selon [010] de $LiTlZr_5F_{22}$ (gauche) et feuillet quadratique (droite)

II.4 Sous-réseaux tridimensionnels (3D)

II.4.1 Réseaux ZrF_4

Déterminée par R. Papiernik *et al.* [63], la structure de la variété α de ZrF_4 résulte de la connexion selon [001], par un sommet et une arête opposée de dodécaèdres ZrF_8 pour bâtir des files Zr_2F_{13} (Figure 33, gauche). Quatre de ces files s'associent par quatre sommets pour construire des colonnes Zr_4F_{22} à section carrée, centrées sur les axes [001] de la maille élémentaire (Figure 33, droite). A leur tour, les colonnes Zr_4F_{22} partagent 12 de leurs sommets pour générer le réseau tridimensionnel $Zr_4F_{10}F_{12/2}$, soit ZrF_4.

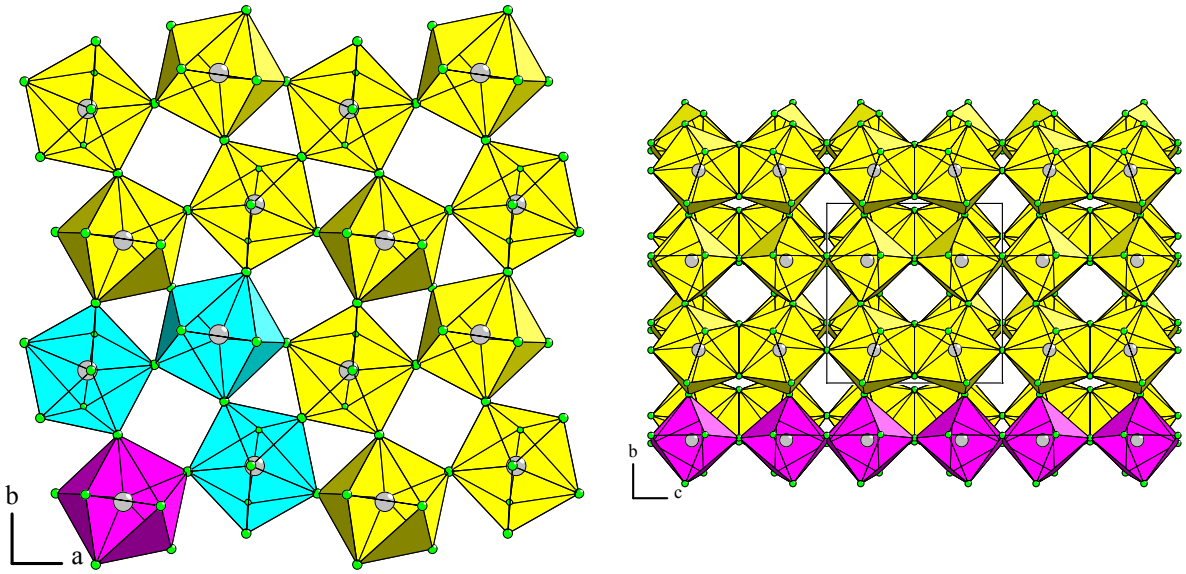


Figure 33 : Feuillet Zr_2F_{13} (gauche) et projection selon [100] de α-ZrF_4

La seconde variété de ZrF_4 (β), décrite par R.D. Burbank [64], résulte de l'empilement selon [001] de couches d'antiprismes d'Archimède ZrF_8 connectés par sommets (Figure 34). Comparée à la variété α, la succession de ces feuillets et leur mode de jonction diffèrent. Par

contre, les deux formes sont aussi compactes ($d_\alpha \approx d_\beta \approx 4.56$) et une corrélation structurale avec ReO_3 existe.

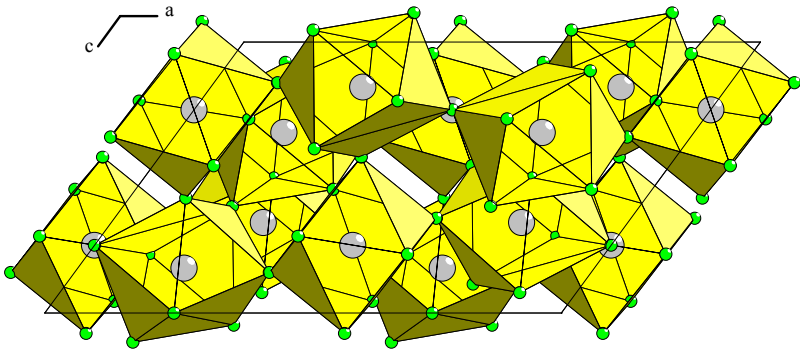


Figure 34 : Projection selon [010] de β-ZrF_4

II.4.2 Sous-réseaux ZrF_5

II.4.2.1 Sous-réseaux ZrF_5 de type Kagomé

Isolé à 800°C lors de l'étude du binaire PrF_3-ZrF_4, β-$PrZr_3F_{15}$ [65] se décrit à partir de bipyramides pentagonales ZrF_7 légèrement distordues. La connexion par sommets des polyèdres ZrF_7 conduit à la formation de colonnes hélicoïdales selon [0001] (Figure 35, gauche) où les cations Zr^{4+} se projettent aux nœuds d'un réseau HTB (Hexagonal Tungsten Bronze) distordu. Ces hélices décorent les nœuds d'un réseau Kagomé et chaque bipyramide pentagonale participe à deux hélices voisines (Figure 35, droite).

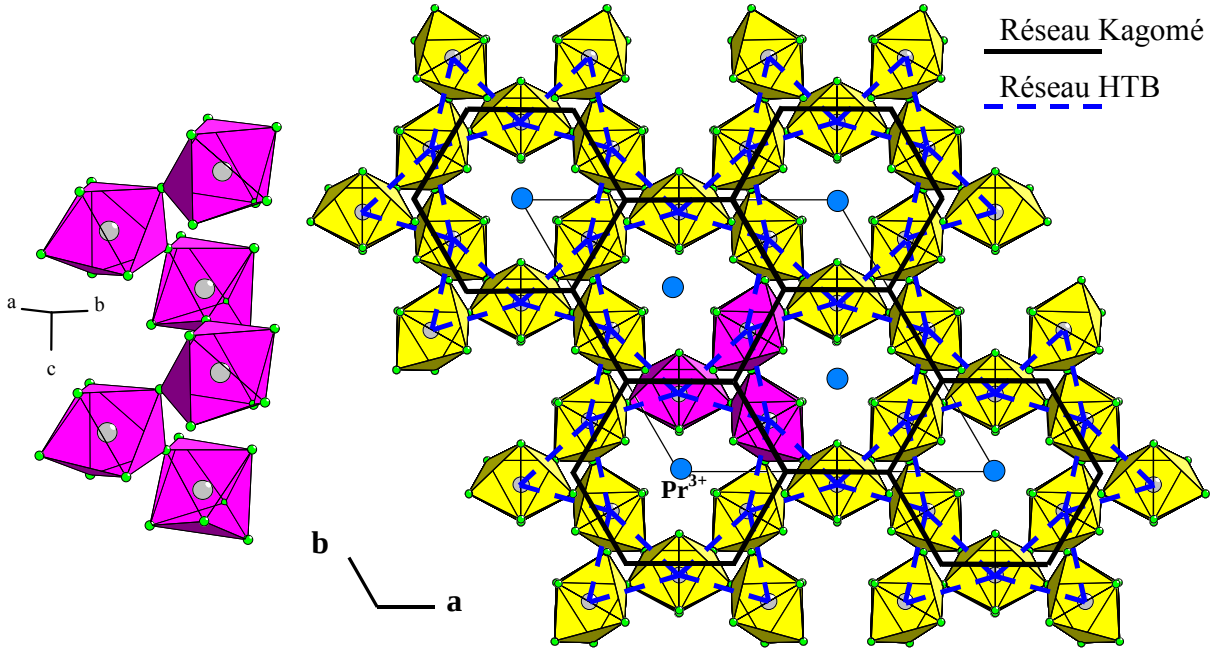


Figure 35 : Selon [0001], file hélicoïdale (gauche) et projection de β-$PrZr_3F_{15}$ (droite)

$TlZr_3F_{15}$ [66] se distingue de β-$PrZr_3F_{15}$ par la coordinence 8 dodécaédrique des atomes de zirconium et par le mode de décoration du réseau Kagomé. Les entités ZrF_8 s'ordonnent en hélices (Figure 36, gauche) selon [0001] centrées également aux nœuds d'un réseau de type Kagomé (Figure 36, droite) mais ces hélices ne mettent en commun, ici, que des sommets de polyèdres. Les atomes de thallium s'insèrent dans les tunnels à section hexagonale ainsi créés.

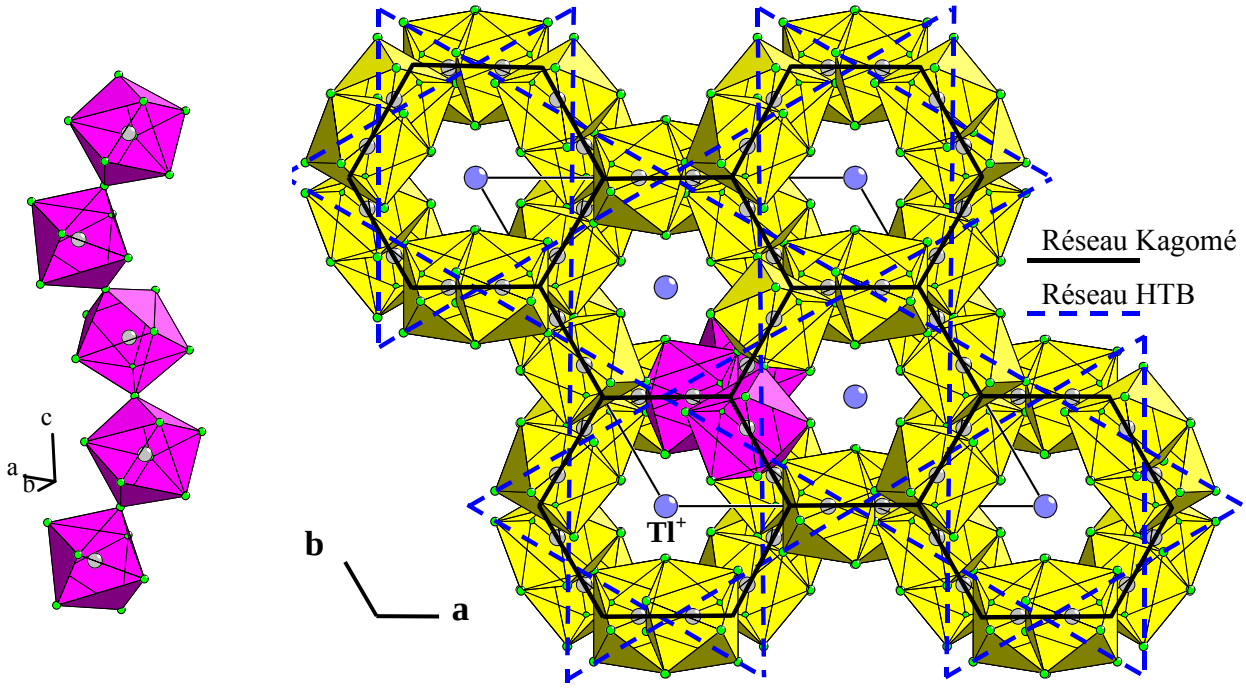


Figure 36 : Selon [0001], file hélécoïdale (gauche) et projection selon de $TlZr_3F_{15}$ (droite)

Il faut signaler que la structure de $TlZr_3F_{15}$ a été décrite par les auteurs J.P. Laval *et al.* comme étant une structure de type ReO_3 excédentaire en anions. Plusieurs composés sont apparus plus tard pour illustrer le même type structural, il s'agit de la série α-MZr_3F_{15} (M^{3+} = Y^{3+}, In^{3+}, Ti^{3+}, Bi^{3+}, Pr^{3+}, Ce^{3+}, Nd^{3+} et U^{3+}) [67].

II.4.2.2 Sous-réseau ZrF_5 micro-poreux

$(H_3O)\cdot[Hgua]_5\cdot(ZrF_5)_6$, l'unique fluorure hybride tridimensionnel répertorié à ce jour, a été préparé par A.B. Gerasimenko en 1996 [8]. Dans cette structure, le zirconium occupe trois sites cristallographiques ; il en résulte trois polyèdres ZrF_8 différents, de forme intermédiaire entre le dodécaèdre trigonal et le prisme trigonal bicapé.

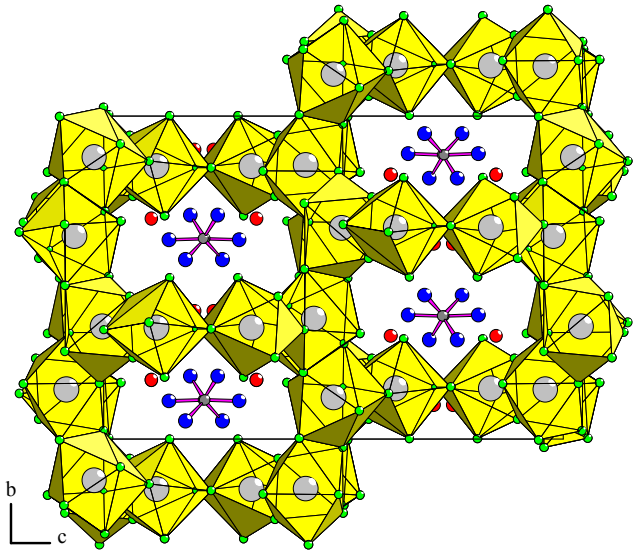


Figure 37 : Projection selon [100] de $(H_3O)\cdot[Hgua]_5\cdot(ZrF_5)_6$

Ces polyèdres partagent six atomes de fluor par mise en commun d'arêtes et délimitent des cavités dans les trois directions de l'espace où s'insèrent les cations $(H_3O)^+$ et $[Hgua]^+$ (Figure 37, 38). La forme et la dimension de ces cavités diffèrent selon la direction considérée ; le diamètre maximum utile étant de l'ordre de 4 à 5 Å.

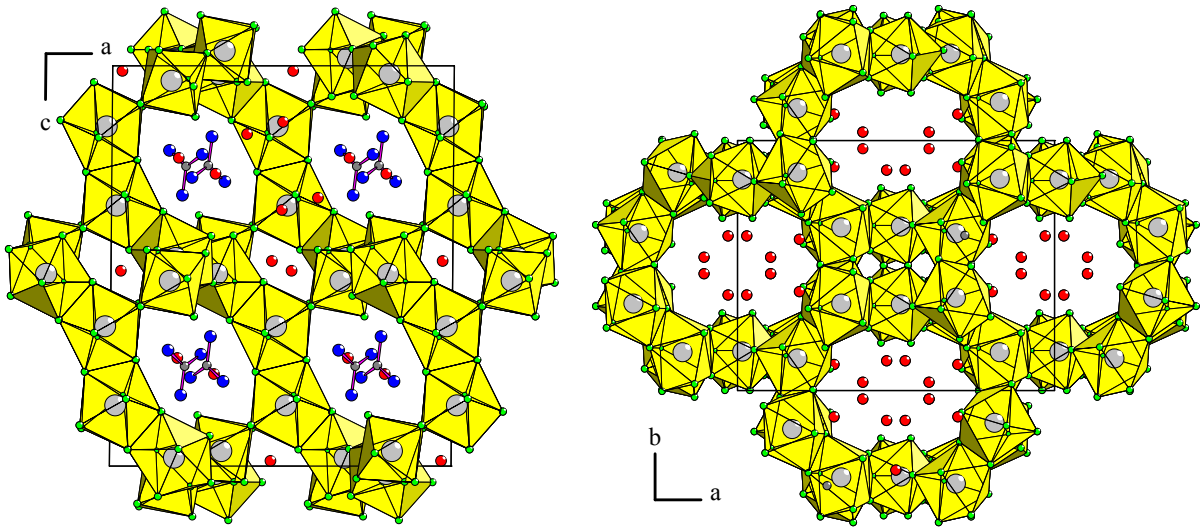


Figure 38 : Projections selon [010] (gauche) et [001] (droite) de $(H_3O)\cdot[Hgua]_5\cdot(ZrF_5)_6$

II.4.2.3 Sous-réseau ZrF_5 type $LaZr_3F_{15}$

En 1998, l'équipe de D. Avignant a mis en évidence α-$LaZr_3F_{15}$ [68]. La structure peut être décrite en terme de feuillets (110) et (1-10) entrecroisés et formés de files infinies ZrF_5 de dodécaèdres ZrF_8 reliées par des octaèdres ZrF_6 (Figure 39). Dans les tunnels de section carrée ainsi délimitées par ces feuillets se raccordent des dimères $(ZrF_6F_{1/2})_2$ (coloriés en bleu) et des octaèdres ZrF_6 (coloriés en violet). Un désordre affecte une partie des atomes de fluor ainsi que les atomes de zirconium Zr(2) (polyèdres coloriés en rouge et en vert) situés dans les feuillets entrecroisés.

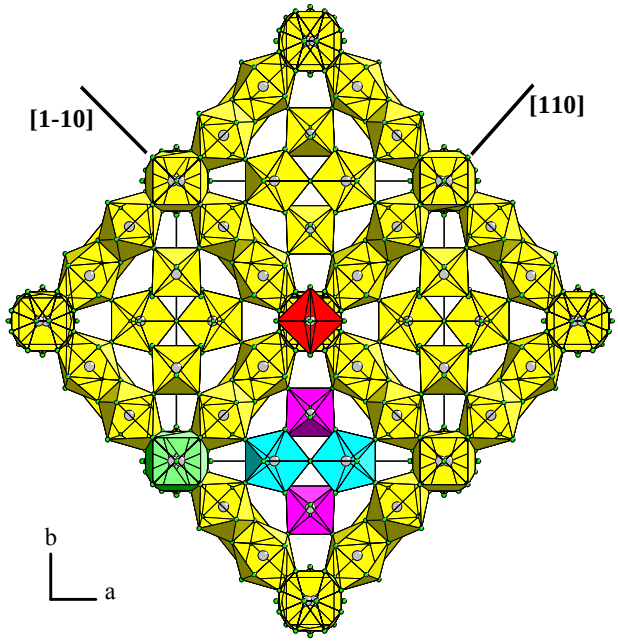


Figure 39 : Projection selon [001] de α-$LaZr_3F_{15}$

II.4.3 Sous-réseau Zr_4F_{19}

$Li_3Zr_4F_{19}$ [69], répertorié en 1995, comporte des files infinies Zr_6F_{32} construites à partir de la mise en commun de sommets entre des tétramères Zr_4F_{22} et des dimères Zr_2F_{12} (Figure 40, haut). Quatre chaînes Zr_6F_{32} aux cotes x ≈ 0 et x ≈ 1 sont reliées entre elles par un dimère Zr_2F_{12} à la cote x ≈ ½ (coloriés en violet) (Figure 40, bas).

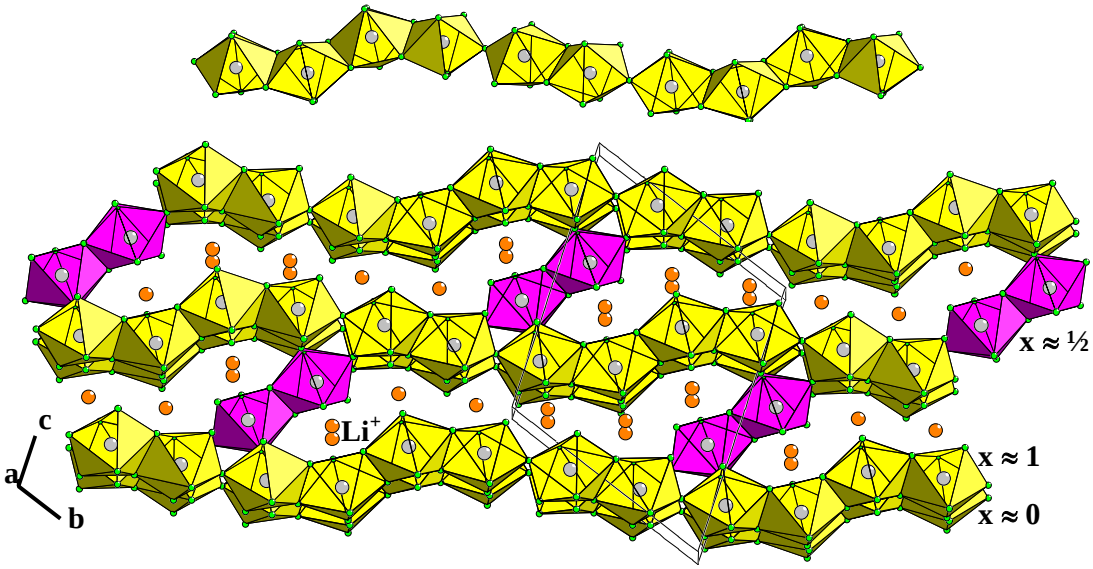


Figure 40 : File Zr_6F_{32} (haut) et vue en perspective de $Li_3Zr_4F_{19}$ (bas)

II.4.4 Sous-réseau Zr_4F_{25}

$La_3Zr_4F_{25}$ a été découvert par l'équipe de D. Avignant en 1998 [68]. La formulation du composé telle qu'elle résulte de la détermination structurale peut s'écrire $La_{12}Zr_{16}F_{96+x}$, la valeur affinée de x = 0.3 devrait en fait être égale à 4 en considérant les valences des cations.

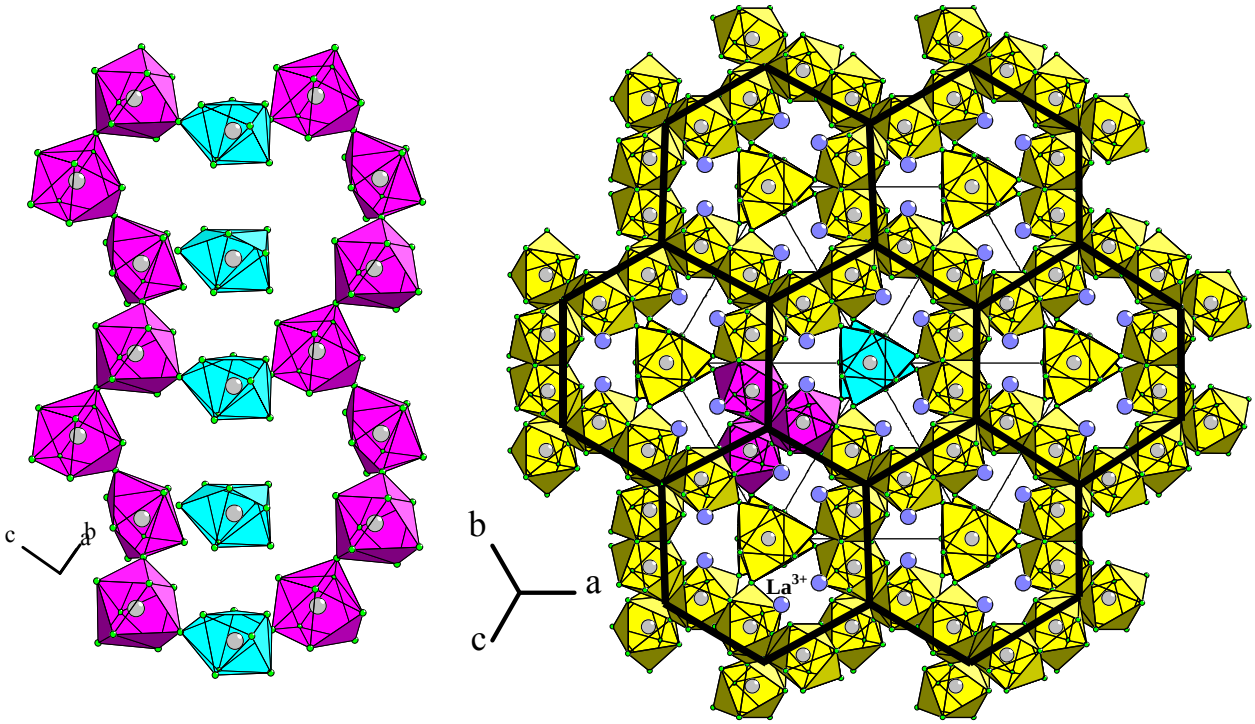


Figure 41 : Vue de deux hélices (gauche) et projection selon [111] de $La_3Zr_4F_{25}$ (droite)

Cette différence s'explique par l'occupation statistique de deux sites cristallographiques par deux des atomes de fluor (site 48e de l'atome F(2) occupé à 95%, site 24d de l'atome F(3) occupé à 11%). En ne tenant pas compte des atomes de fluor F(3), la structure cubique de $La_3Zr_4F_{25}$ peut être décrite en terme d'octaèdres ZrF_6 déformés et isolés les uns des autres. Par contre, la structure devient tridimensionnelle si ces fluors sont pris en compte et se décrit à partir d'hélices [111] (coloriées en violet) (Figure 41, droite) reliées entre elles par des polyèdres (coloriés en bleu) isolés les uns des autres (Figure 41, gauche).

II.4.5 Sous-réseau Zr_6F_{31}

La structure de $Na_7Zr_6F_{31}$, préparé en 1968 par J.H Burns *et al.* [70], se décrit en terme d'hexamères Zr_6F_{36} d'antiprismes d'Archimède ZrF_8 (Figure 42, gauche).

Chaque unité hexamèrique échange six arêtes avec six hexamères voisins pour générer un réseau hexagonal 3D de formulation Zr_6F_{30} (Figure 42, droite). Il est à noter qu'un atome de fluor « libre », localisé au centre de chaque unité hexamérique, est affecté d'un désordre (position 6c, $\tau = 0.5$). Plus de 20 ans après, l'équipe de Mueller [71] a découvert le fluorozirconate homologue à l'argent, $Ag_7Zr_6F_{31}$, où le site 3a est totalement occupé par l'atome de fluor en question (F(6)).

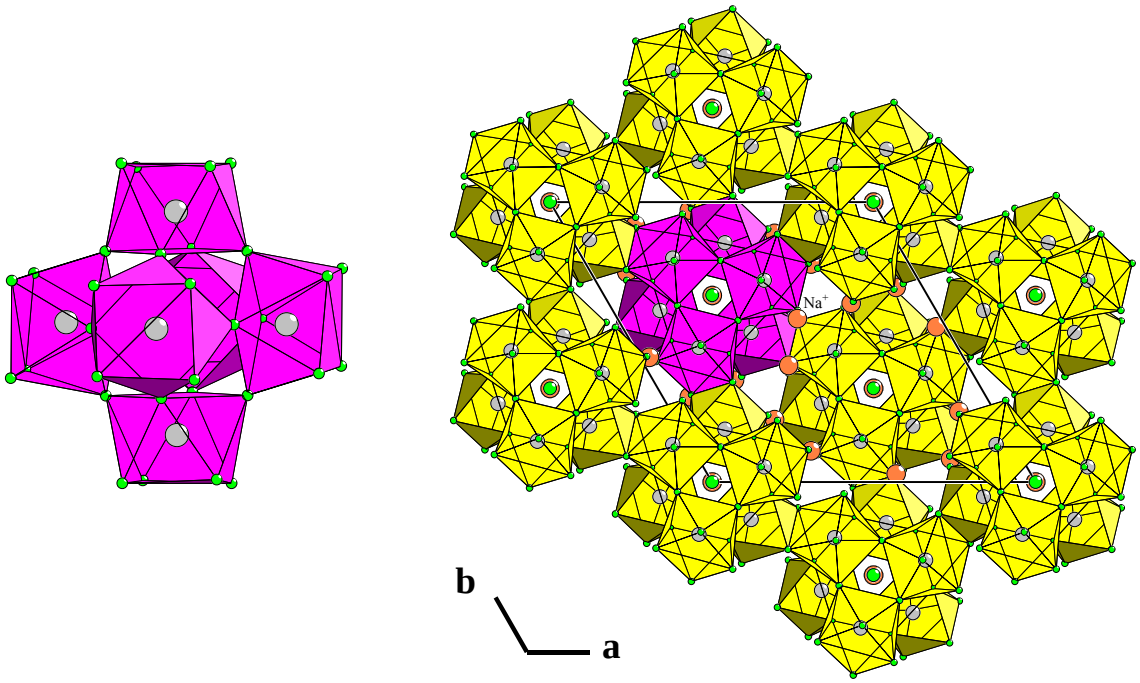


Figure 42 : Hexamère d'antiprismes d'Archimède ZrF_8 (gauche) et projection selon [0001] de $Na_7Zr_6F_{31}$ (droite)

III Les fluorotantalates inorganiques et hybrides

Comparée à la famille très large des fluorozirconates, l'ensemble des fluorotantalates (Ta^{+V}) est très réduit. La coordinence de l'atome de tantale est de 6, 7 ou 8 dans les fluorures inorganiques. Elle se limite à 6 ou 7 dans les fluorures hybrides. Globalement, les motifs structuraux formés autour des atomes de tantale sont nettement moins riches que ceux rencontrés dans les fluorozirconates. En dehors de TaF_3 (3D) [72], la dimensionnalité des phases inorganiques ou hybrides est limitée à zéro.

III.1 Sous-réseaux de polyèdres ou de dimères isolés (0D)

III.1.1 Polyèdres isolés

III.1.1.1 Octaèdre TaF_6

L'octaèdre isolé TaF_6 est le polyèdre le plus fréquemment rencontré dans les fluorotantalates. Il est observé dans des phases à cation monovalent $Ag^{I}(TaF_6)$ [73], à cation bivalent $Ag^{II}(TaF_6)_2$ [74],ou cations mixtes monovalent-divalent $(NH_4)_4(Ni^{II}(TaF_6)_6)$ [75], dans $Hg_x(TaF_6)$ (x=2.884 [76] 2.858 [77]), dans le complexe de fer (II) $(Fe(NH_3)_6)(TaF_6)_2$ [78], dans $(ClF_2)(TaF_6)$ [79] ainsi que dans les fluorures hybrides $[(CH_3)_3N(CH_2)COOH]\cdot(TaF_6)\cdot H_2O$ [80] et $[(C_6H_5)_3PCH_3]\cdot(TaF_6)$ [81]. Seule la structure de $[(CH_3)_3N(CH_2)COOH]\cdot(TaF_6)\cdot H_2O$ sera présentée.

Mis en évidence par M.R. Silva *et al.*, $[(CH_3)_3N(CH_2)COOH]\cdot(TaF_6)\cdot H_2O$ comporte des octaèdres isolés TaF_6 (Figure 43, gauche) en arrangement pseudo-carré (Figure 43, droite).

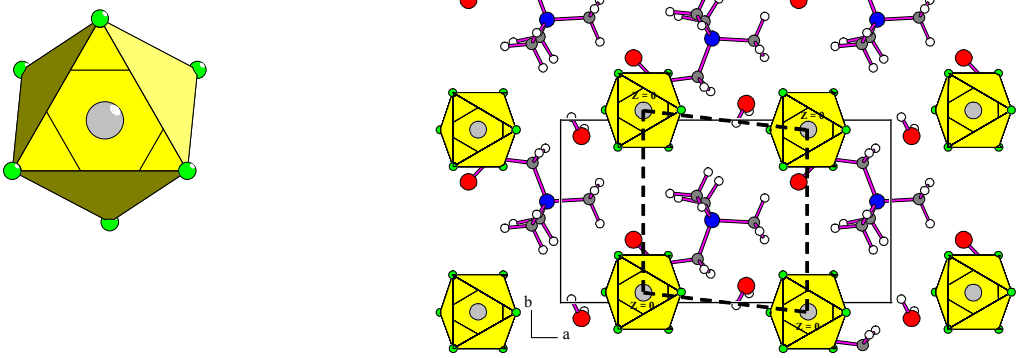


Figure 43 : Octaèdre TaF_6 (gauche) et projection selon [001] de $[(CH_3)_3N(CH_2)COOH]\cdot(TaF_6)\cdot H_2O$ (droite)

III.1.1.2 Polyèdre TaF_7

Identifié par E. Goreshnik au cours de son stage postdoctoral réalisé au laboratoire en 2002, $[H_3tren]\cdot(TaF_7)\cdot(F)$ [21] se décrit à partir de prismes trigonaux monocapés TaF_7 isolés, arrangés suivant des plans moyens de type (100) (Figure 44, droite). Les entités TaF_7 (Figure 44, gauche) sont similaires à celles trouvées dans K_2TaF_7 [82].

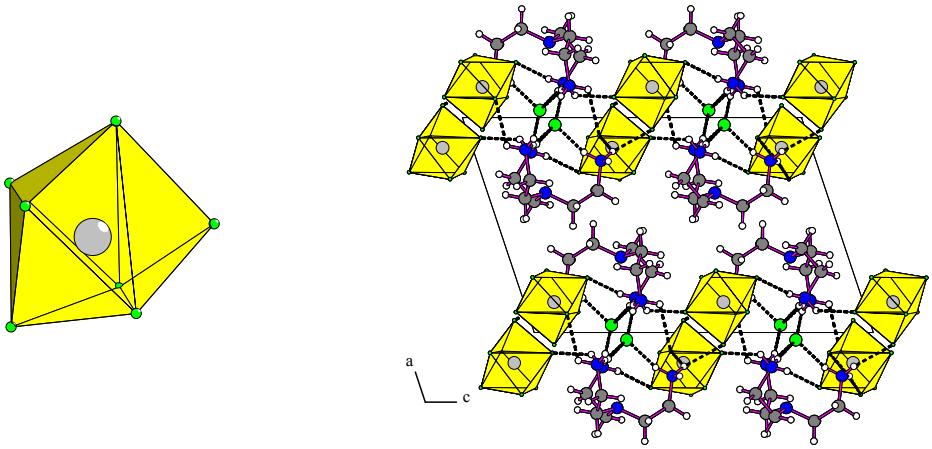


Figure 44 : Prisme trigonal monocapé TaF_7 (gauche) et projection selon [010] de $[H_3tren]\cdot(TaF_7)\cdot(F)$ (droite)

III.1.1.3 Polyèdre TaF_8

A ce jour, Na_3TaF_8, découvert en 1954 par J.L. Hoard *et al.* [83], constitue le seul fluorotantalate à polyèdres TaF_8 isolés. La structure pseudo-hexagonale est bâtie à partir d'antiprismes d'Archimède TaF_8 légèrement déformés (Figure 45, gauche) et d'atomes de sodium en coordinence 6 et 8 (Figure 45, droite).

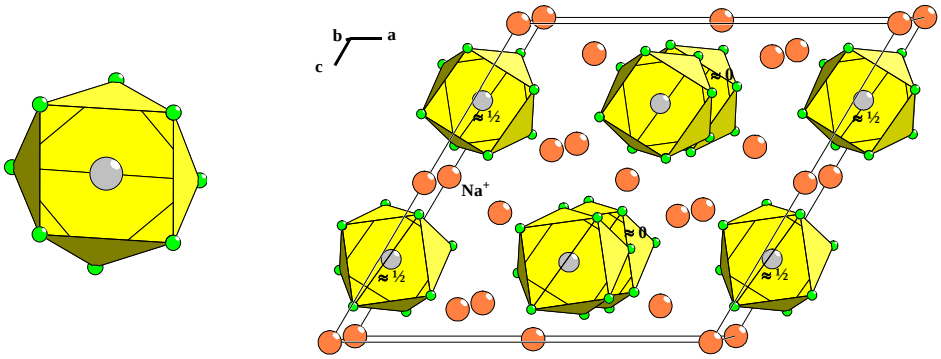


Figure 45 : Antiprisme d'Archimède TaF_8 (gauche) et vue en perspective de Na_3TaF_8 (droite)

III.1.2 Dimère Ta_2F_{11}

Le dimère Ta_2F_{11} est rencontré dans un seul fluorotantalate $Hg_2Ta_2F_{11}$ [84]. Il résulte de l'association, par un sommet commun, de deux octaèdres TaF_6 (Figure 46, gauche). $Hg_2Ta_2F_{11}$ se décrit à partir de pseudo-couches (001) formées de dimères Ta_2F_{11} (Figure 46, centre) ordonnées de façon à créer des pseudo-tunnels [100] dans lesquels les atomes de mercure sont insérés (Figure 46, droite).

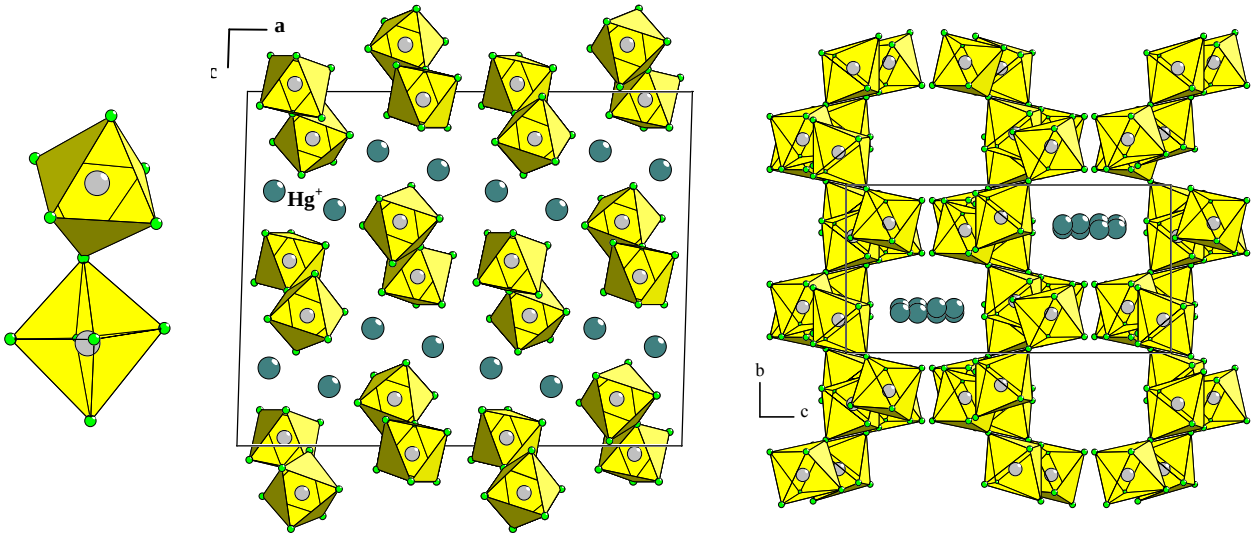


Figure 46 : Dimère Ta_2F_{11} (gauche) et projections selon [010] (centre) et [100] (droite) de $Hg_2Ta_2F_{11}$

III.2 Sous-réseau tridimensionnel (3D)

Etudiée par l'équipe de J. Gutmann en 1949 puis réexaminée deux ans après par la même équipe [85a - b], la structure de TaF_3 est de type ReO_3. Elle résulte de la connexion par sommets d'octaèdres TaF_6 réguliers (Figure 47).

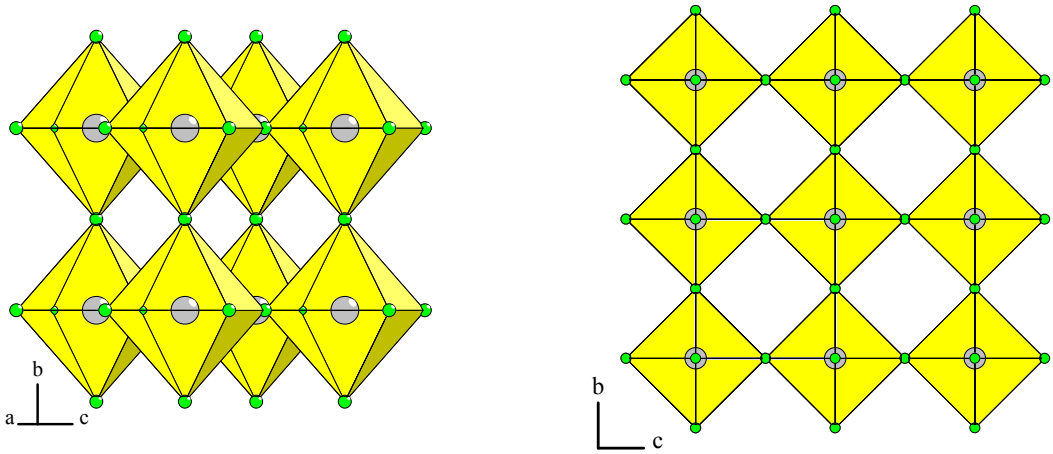


Figure 47 : Vue en perspective (gauche) et projection selon [001] de TaF_3 (droite)

Références :

[1] **a** - R. Hoppe and W. Daehne, *Naturwissenschaften*, **47** (1960) 397.

b - D.R. Sears, J.H. Burns, *J. Chem. Phys.*, **41** (1964) 3478.

c - R.M. Herak, S.S. Malcic and L.M. Manojlovic, *Acta Crystallogr.*, **18** (1965) 520.

d - J.H. Burns, R.D. Ellison and H.A. Levy, *Acta Crystallogr.*, **B24** (1968) 230.

e - G. Brunton, *Acta Crystallogr.*, **B 25** (1969) 2164. J. Fischer, R. Elchinger and R. Weiss, *Acta Crystallogr.*, **B 29** (1973) 1967.

[2] **a** - J.P. Laval, D. Mercurio-Lavaud and B. Gaudreau, *Rev. Chim. Miner.*, **11** (1974) 742.

b - J.P. Laval and B. Frit, *Mater. Res. Bull*, **15** (1980) 45.

c - J.P. Laval, F. Gervais, L. Fournes, J. Grannec, P. Gravereau, A. Abaouz and A. Yacoubi, *J. Solid State Chem.*, **118** (1995) 389.

[3] **a** - Y. Gao, J. Guery and C. Jacoboni, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **29** (1992) 1243.

b - Y. Gao, J. Guery and C. Jacoboni, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **29** (1992) 1285.

c - Y. Gao, J. Guery, A. LeBail and C. Jacoboni, *J. Solid State Chem.*, **98** (1992) 11.

[4] **a** - D. Avignant and J.C. Cousseins, *C. R. Seances Acad. Sci.* , Serie C 274 (1972) 631.

b - D. Avignant, E. Caignol, R. Chevalier and J.C. Cousseins, *Rev. Chim. Miner.*, **24** (1987) 391.

c - E. Caignol, J; Metin, R. Chevalier, J.C. Cousseins and D. Avignant, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **25** (1988) 399.

d - P. Dugat, M. El-Ghozzi, J. Metin and D. Avignant, *J. Solid State Chem.*, **120** (1995) 187.

e - J. Dexpert-Ghys, S.J.L. Ribeiro, P. Dugat and D. Avignant, *J. Mater. Chem.*, **8** (1998).

[5] A.A. voronkov, N.G. Shumyatskaya and Yu. A. Payatenko, *Crystal Chemistry of zirconium Minérals ans Their Artificial Analogues*, Moscow: Nauka (1978).

[6] R.L. Davidovich, *Koord. Khim.*, **25** (1999) 243.

[7] M.A. Medkov, R.L. Davidovich, M.D. rizaeva, I.P. Kondratyuk and B.V. Bukvetskii, *Russ. Chem. Bull.*, (1980) 1703.

[8] A.V. Gerasimenko, B.V. Bukvetskii, V.B. Logvinova, and R.L. Davidovich, *Koord. Khim.*, **22** (1996) 584.

[9] R.L. Davidovich, *Koord. Khim.*, **24** (1998) 803.

[10] B.V. Bukvetskii, A.V. Gerasimenko and R.L. Davidovich, *Koord. Khim.*, **16** (1990) 1479.

[11] C.R. Ross II, M.R. Bauer, R.M. Nielson and S.C. Abrahams, *Acta Crystallogr.*, **C60** (2004) m24.

[12] I.P. Kondratyuk, B.V. Bukvetskii, R.L. Davidovich and M.A. Medkov, *Koord. Khim.*, **8** (1982) 218.

[13] V.V. Tkachev, R.L. Davidovich and L.O. Atovmyan, *Koord. Khim.*, **19** (1993) 288.

[14] D.R. Sears and J.H. Burns, *J. Chem. Phys.*, **41** (1964) 3478.

[15] J. Fischer, R. Elchinger and R. Weiss, *Acta Crystallogr.*, **B29** (1973) 1967.

[16] J.P. Laval and B. Frit, *Mater. Res. Bull.*, **15** (1980) 45.

[17] M.F. Eiberman, T.A. Kaidalova, R.L. Davidovich, T.F. Levchishina and B.V. Bukvetskii, *Koord. Khim.*, **6** (1980) 1885.

[18] L.P. Otroshchenko, R.L. Davidovich, V.I. Simonov and N.V. Belov, *Kristallografiya*, **26** (1981) 1191.

[19] P. Dugat, M. El-Ghozzi, J. Metin and D. Avignant, *J. Solid State Chem.*, **120** (1995) 187.

[20] A. Le Bail and J.P. Laval, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **35** (1998) 357.

[21] E. Goreshnik, M. Leblanc and V. Maisonneuve, *J. Solid State Chem.*, **177** (2004) 4023.

[22] I.P. Kondratyuk, M.F. Eiberman, R.L. Davidovich, M.A. Medkov and B.V. Bukvetskii, *Koord. Khim.*, **7** (1981) 1109.

[23] **a** - G. Brunton, *Acta Crystallogr.*, **B25** (1969) 2164. J. Fischer, R. Weiss, *Acta Crystallogr.*, **B29** (1973) 1985.

b - J.P. Laval, R. Papiernik and B.Brit, *Acta Crystallogr.*, **B34** (1978) 1070.

c - B.V. Bukvetskii, A.V. Gerasimenko, R.L. Davidovich, T.A. Kaidalova and L.V. Teplukhina, *Koord. Khim.*, **19** (1993) 526.

d - V.V. Tkachev,R.L. Davidovich,V.B. Logvinova and L.O. Atovmyan, *Koord. Khim.*, **19** (1993) 698.

e - B.V. Bukvetskii, A.V. Gerasimenko, I.P. Kondratyuk, R.L. Davidovich and M.A. Medkov, *Koord. Khim.*, **13** (1987) 661.

f - M.A. Hitchman, Yu.V. Yablokov, V.E. Petrashen, M.A. Augustyniak-Jublokov, H. Stratemeier, M.J. Riley, K. Lukaszewicz, P.E. Tomaszewski and A. Pietraszko, *Inorg. Chem.*, **41** (2002) 229.

[24] A. Rahten, I. Leban, S. Milicev and B. Zemva, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.*, **20** (1990) 9.

[25] R.M. Herak, S.S. Malcic and L.M. Manojlovic, *Acta Crystallogr.*, **B18** (1965) 520.

[26] A. Taoudi, A. Mikou and J.P. Laval, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **33** (1996) 687.

[27] J. Fischer and R. Weiss, *Chem. Comm.*, (1967) 328.

[28] M.C. Marignac, Ann. Chim. Physi. **60** (1860) 257.

[29] J. Fischer, R. Elchinger and R. Weiss, *Acta Crystallogr.*, **B29** (1973) 1967.

[30] I. Ban, L. Golic, S.Milicev and B. Volavsek, *Monatshefte fuer Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften*, **126** (1995) 1279.

[31] O. Graudejus and B.G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **622** (1996) 1549.

[32] A.V. Gerasimenko, B.V. Bukvetskii, R.L. Davidovich and I.P. Kondratyuk, *Koord. Khim.*, **15** (1989) 130.

[33] C.R. Ross II, B.L. Paulsen, R.M. Nielson and S.C. Abrahams, *Acta Crystallogr.*, **B54** (1998) 417.

[34] A.V. Gerasimenko, I.P. Kondratyuk, R.L. Davidovich, M.A. Medkov and B.V. Bukvetskii, *Koord. Khim.*, **12** (1986) 710.

[35] C.R. Ross II, M.R. Bauer, R.M. Nielson and S.C. Abrahams, *Acta Crystallogr.*, **B58** (2002) 841.

[36] B.V. Bukvetskii, A.V. Gerasimenko and R.L. Davidovich, *Koord. Khim.*, **18** (1992) 576.

[37] B.V. Bukvetskii, A.V. Gerasimenko and R.L. Davidovich, *Koord. Khim.*, **16** (1990) 1340.

[38] H. Bode, *Acta Crystallogr.*, **7** (1954) 637.

[39] **a** - R.L. Davidovich, A.V. Gerasimenko, B.V. Bukvetskii, V.B. Logvinova and Yu.A. Buslaev, *Koord. Khim.*, **13** (1987) 706.

b - I. Ban, L. Golic, S. Milicev, B. Volavsek, *Monatshefte fuer Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften,* **126** (1995) 1279.

c - J.P. Laval, R. Papiernik and B. Frit, *Acta Crystallogr.*, **B34** (1978) 1070.

d - I.A. Tkachenko, A.V. Gerasimenko, E.B. Merkulov, V. Ya. Kavun, N.F. Uvarov and V.I. Sergienko, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii,* **49** (2004) 1322.

e - L.P. Otroshchenko, V.I. Simonov, R.L. Davidovich, L.E. Fykin and V.Ya. Duderov, *Kristallog.*, **25** (1980) 722.

f - M. Kraus and B.G. Mueller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **626** (2000) 1929.

g - A. Grzechnik and J.Y. Gesland, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **218** (2003) 3.

h - B. Kojic-Prodic, S. Scavnicar and B. Matkovic, *Acta Crystallogr.*, **B27** (1971) 638.

i - A. LeBail and A.M. Mercier, *J. Solid State Chem.*, **101** (1992) 229.

[40] B.V. Bukvetskii, A.V. Gerasimenko and R.L. Davidovich, *Koord. Khim.*, **16** (1990) 1479.

[41] R.E. Sykora, M. Ruf and T.E.Albrecht-Schmitt, *J. Solid State Chem.*, **159** (2001) 198.

[42] A. Zalkin, D. Eimerl and S.P. Velsko, *Acta Crystallogr.*, **C44** (1988) 2050.

[43] B.G Mueller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **553** (1987) 205.

[44] **a** - M.H. Kettani, D. Avignant and J. Metin, *Acta Crystallogr.*, C51 (1995) 2207.

b - H. Bialowons, B.G. Mueller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **622** (1996) 1187.

[45] **a** – A.V. Gerasimenko, T.F. Antokhina and S.S. sergienko, *Koord. Khim.*, **24** (1998) 822.

b – T.F. Antokhina, N.N. Savchenko, A.V. A.V. Gerasimenko, V.Ya. Kavun, L.N. Ignatieva and T.A. Kaidalova, *13th European Symposium on Fluorine Chemistry*, Bordeaux July 15-20, 2001.

[46] C. Plitzko, M. Strecker and G.Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **623** (1997) 79.

[47] Y.M. Korenev and R. Riyazur, *Moscow University Chem. Bull.*, **23** (1968) 43.

[48] V. Gaumet, M. El-Ghozzi and D. Avignant, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **34** (1997) 283.

[49] D. Avignant, I. Mansouri, R. Chevalier and J.C. Cousseins, *J. Solid State Chem.*, **38** (1981) 121.

[50] V.V Tkachev, R.L. Davidovich and L.O. Atovmyan, *Koord. Khim.*, **17** (1991) 1483.

[51] Y. Gao, J. Guery, A. LeBail and C. Jacoboni, *J. Solid State Chem.*, **98** (1992) 11.

[52] J.P. Laval, B. Frit and J. Lucas, *J. Solid State Chem.*, **72** (1988) 181.

[53] R.E. Sykora, M. Ruf and T.E.Albrecht-Schmitt, *J. Solid State Chem.*, **159** (2001) 198.

[54] P. Charpin, M. Lance, M. Nierlich and J. Lambard, *Acta Crystallogr.*, **C44** (1988) 1698.

[55] J.P. Laval and A. Abaouz, *J. Solid State Chem.*, **101** (1992) 18.

[56] Y. Gao, J. Guery and C. Jacoboni, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **29** (1992) 1243.

[57] J.P. Laval and A. Abaouz, *J. Solid State Chem.*, **100** (1992) 90.

[58] A. Le Bail, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **33** (1996) 1211.

[59] G. Brunton, *Acta Crystallogr.*, **B27** (1971) 1944.

[60] A. Taoudi, A. Mikou and J.P. Laval, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **33** (1996) 1051.

[61] D. Koller and B.G. Mueller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **626** (2000) 1429.

[62] D. Avignant, E. Caignol, R. Chevalier and J.C. Cousseins, *Rev. Chim. Min.*, **24** (1987) 391.

[63] R. Papiernik, D. Mercurion and B. Frit, *Acta Crystallogr.*, **B38** (1982) 2347.

[64] R.D. Burbank and F.N.Jr. Bensey, *U S At. Energy Comm.*, **Rapport K** (1956) 1280.

[65] J.P. Laval and A. Abaouz, *J. Solid State Chem.*, **96** (1992) 324.

[66] J.F. Gervais, L. Fournes, J. Grannec, P. Gravereau, J.P. Laval and P. Hagenmuller, *Mater. Res. Bull.*, **29** (1994) 405.

[67] J.P. Laval, J.F. Gervais, L. Fournès, J. Grannec, P. Gravereau, A ; Abaouz and A ; Yacoubi, *J. Solid State Chem.*, **118** (1995) 389.

[68] J. Dexpert-ghys, S.J.L. Ribeiro, P. Dugat and D; Avignant, *J. Mater. Chem.*, **8** (1998) 1043.

[69] P. Dugat, M. El-Ghozzi, J. Metin and D. Avignant, *J. Solid State Chem.*, **120** (1995) 187.

[70] J.H. Burns, R.D. Ellison and H.A. Levy, *Acta Crystallogr.*, **B24** (1968) 230.

[71] D. Koller and B.G. Mueller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **626** (2000) 1426.

[72] V. Gutmann and K.H. Jack, *Acta Crystallogr.*, **4** (1951) 246.

[73] K. Matsumoto, Y. Hagiwara, R. Ito and O. Tamada, *J. Fluo. Chem.*, **110**, (2001) 117.

[74] B.G. Mueller, *Angew. Chem. (German Edition)*, **99**, (1987) 685.

[75] G. Meyer, and R.-A. Schoening, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **623** (1997) 1759.

[76] Z. Tun, I.D. Brown and P.K. Ummat, *Acta Crystallogr.*, **C40**, (1984) 1301.

[77] Z. Tun and D.I. Brown, *Acta Crystallogr.*, **B42** (1986) 209.

[78] G. Meyer, and R.-A. Schoening, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **624** (1998) 1389.

[79] A.M. Ellern, M.Y. Antipin, A.V. Sharabarin and T. Yu. Struchkov, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, **36** (1991) 2266.

[80] M.R. Silva, A.M. Beja, J.A. Paixao, L.A. veiga and J.M. Gil, *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.*, **214** (1999) 477.

[81] M.A. McLoughlin, N.L. Keder and W.C. Kaska, *Acta Crystallogr.*, **C48**, (1992) 1098.

[82] C.C. Torardi, L.H. Brixner,G. Blasse, *J. Solid State Chem.*, **67** (1987) 21.

[83] J.L. Hoard, W.J. Martin, M.E. Smith and J.F. Whitney, *J. of the American Chem. Society*, **76** (1954) 3820.

[84] I.D. Brown, R.J. Gillespie, K.R Morgan, J.F. Sawyer, K.J. Schmidt, Z. Tun, P.K. Ummat and J.E. Vekris, *Inorg. Chem.*, **26** (1987) 689.

[85] **a** - H.J. Emeléus and V. Gutmann, *J. Chem.Soc.*, (1949) 2979.

b - V. Gutmann, K.H Jack, *Acta Crystallogr.*, **4**, (1951) 244.

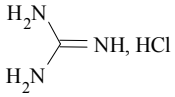
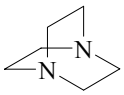
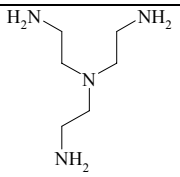
CHAPITRE II

SYNTHESE, DOMAINES DE CRISTALLISATION

I Généralités

L'exploration des systèmes chimiques ZrF_4 et/ou Ta_2O_5-amine-$HF_{aq.}$-éthanol a été conduite par trois méthodes de synthèse différentes à moyenne et basse température : par voies micro-onde et classique en autoclave Parr (milieu sub-critique, T = 190°C), par évaporation lente (T = 45 à 50°C) d'une solution en présence d'acide fluorhydrique. Les polyamines ont été engagées dans les différentes synthèses sous leur forme neutre, sauf la guanidine introduite sous sa forme chlorhydrate. Les polyamines ont été choisies en fonction du nombre de centres protonables (fonction amine) et de leurs configurations spatiales. Quelques caractéristiques de ces polyamines sont données au Tableau 1.

Tableau 1 : Quelques données chimiques des polyamines utilisées

Amine	Formule	Nombre et type de fonction amine	Degré de protonation	Configuration	Masse molaire (g/mol)	Densité	pKa
Chlorure de Guanidinium (*gua*)		2 primaires + 1 secondaire	+1	plane	95.53	1.34	≈ 13.6
1, 4 diazabicyclo [2.2.2]octane (*dabco*)		2 tertiaires	+2	« étoile » (3D)	112.17	1.02	8.82
Tris-2-(aminoethyl)-amine (*tren*)		3 primaires + 1 tertiaire	+3 ou +4	« araignée », plane ou « scorpion »	146.24	0.98	10.4/ 9.7/ 8.6

Le chauffage micro-onde, à l'aide d'un four CEM MDS 2100, a été l'outil le plus utilisé. En effet, ce mode de synthèse, récemment introduit dans le domaine de la chimie du solide, s'avère être un excellent outil pour l'exploration de systèmes chimiques sur de larges domaines de concentration. Il permet souvent l'obtention de monocristaux, de dimensions suffisantes pour des études cristallographiques. Pour améliorer la qualité cristalline, un recours à la synthèse hydrothermale classique en enceinte Parr a parfois été fait. Dans le présent travail, cette voie de synthèse a été appliquée au système chimique faisant intervenir Ta_2O_5, la réactivité de cet oxyde en chauffage micro-ondes étant très faible. Le processus de synthèse consiste à placer dans un corps en Téflon, le solvant (éthanol) auquel est ajoutée, sous agitation faible, la quantité adéquate de ZrF_4 et/ou Ta_2O_5 ; sont alors ajoutés avec précaution l'acide fluorhydrique HF(40%) puis l'amine. Il est à noter que l'ordre d'introduction des réactifs est très important pour la reproductibilité des expériences.

La durée de la montée en température est de quelques minutes (≈ 5 mn) pour la technique micro-ondes alors que plusieurs heures sont nécessaires (≈ 12 h) pour la voie classique (Parr). Le temps de palier est assez bref pour le chauffage micro-onde (1 h), il est de deux jours (48 h) en autoclave Parr. Les descentes en température sont de 40mn et de 24 h pour les techniques micro-onde et classique, respectivement. Toutes les manipulations ont été conduites à 190°C. La pression atteinte est de l'ordre de 20 bars.

La synthèse à basse température, en milieu HF (40%) concentré, a permis de préparer plusieurs fluorures hybrides [1]. Le protocole de synthèse est très simple ; il consiste à attaquer, dans un bécher en Téflon, ZrO_2 ou Ta_2O_5 par l'acide fluorhydrique. L'attaque acide

est effectuée sous agitation magnétique à ≈ 60°C pendant 2 à 3 h pour l'oxyde ZrO_2 et à ≈ 85°C durant 4 à 5 h pour Ta_2O_5. Après retour à température ambiante, l'amine est introduite. Le mélange est ensuite porté à ≈ 60°C afin de permettre une meilleure réactivité de l'espèce organique. Deux heures après, la température du mélange réactionnel est abaissée jusqu'à ≈ 45°C, température à laquelle la solution s'évapore lentement pendant 1 à 2 jours.

Les produits de réaction sont lavés à l'éthanol et séchés à l'air. Une caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre (diffractomètre X'Pert Pro de PANalytical) est effectuée de façon systématique et éventuellement complétée par analyse thermique ATD et ATG (TA Instrument 2960 ou TA Instrument universal analysis 2000).

L'évaluation de la nature et de la composition chimique de certaines phases a été réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (HITACHI S2300), couplé à un microanalyseur par spectrométrie dispersive en énergie. La densité des solides monophasés est mesurée à l'aide d'un pycnomètre ACCUPYC 1330 sous hélium.

Les formulations des composés sont avancées sur la base des déterminations structurales, et confirmées par les résultats d'analyse élémentaire associés à ceux de l'analyse thermique.

En Annexes III et IV, seront fournis plus de détails sur les méthodes de synthèse et les techniques de caractérisation respectivement.

II Système ZrF_4-*tren*-$HF_{aq.}$-éthanol

II.1 Domaines de cristallisation

L'exploration du système ZrF_4-*tren*-$HF_{aq.}$-éthanol a été conduite uniquement en milieu sub-critique hydrothermal et chauffage micro-onde à T = 190°C pendant 1 h, pour une concentration en cation Zr^{4+} égale à 0.5 mol.L^{-1}.

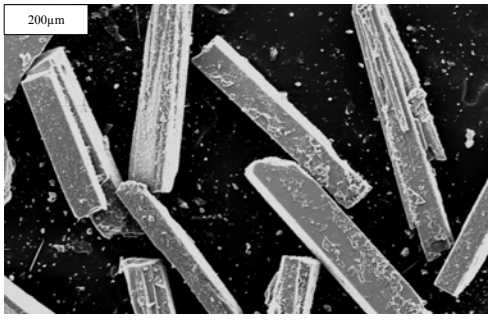


Figure 1 : Image en microscopie électronique à balayage de cristaux de α-[H_4tren]·(Zr_2F_{12})

Le diagramme triangulaire ZrF_4-*tren*-$HF_{aq.}$-éthanol a été établi en considérant certaines approximations. La concentration [Zr^{4+}] est supposée constante et seuls les produits cristallisés sont pris en compte ; les amorphes et les espèces en solution ne sont pas considérés. Les domaines de cristallisation des différentes phases obtenues ont été visualisés dans un diagramme ternaire (Figure 2) ; la position des points indique la composition des mélanges réactionnels ; les symboles sont associés aux phases majoritaires. Les limites des domaines d'existence des phases sont visuellement estimées et il faut noter que des mélanges sont souvent obtenus au voisinage de ces limites.

Globalement, le système montre une bonne réactivité entre les composantes du mélange de départ. En effet, 11 phases ont été isolées, 8 ont été identifiées dont 6 sont originales. Les conditions optimales de synthèse sont données au Tableau 2.

Tableau 2 : Conditions de synthèse dans le système ZrF_4-tren-$HF_{aq.}$-éthanol

Formulation	[*tren*]/[ZrF_4]	[HF]/[ZrF_4]	Etat cristallin
α-[H_4*tren*]·(Zr_2F_{12})	0.2 - 1	3.8 - 18	cristaux
β-[H_4*tren*]·(Zr_2F_{12})	1 – 1.36	11.20 - 48	cristaux
[H_4*tren*]·(Zr_2F_{12})·H_2O	1	8	cristaux
[H_3*tren*]$_2$·(ZrF_7)$_2$·9H_2O	4	0 - 45	cristaux
[H_3*tren*]$_2$·(ZrF_7)$_2$·H_2O	1 – 4	0.8 - 18	poudre
[H_3*tren*]$_4$·(ZrF_8)$_3$·4H_2O	1 - 4	0.8 - 18	cristaux

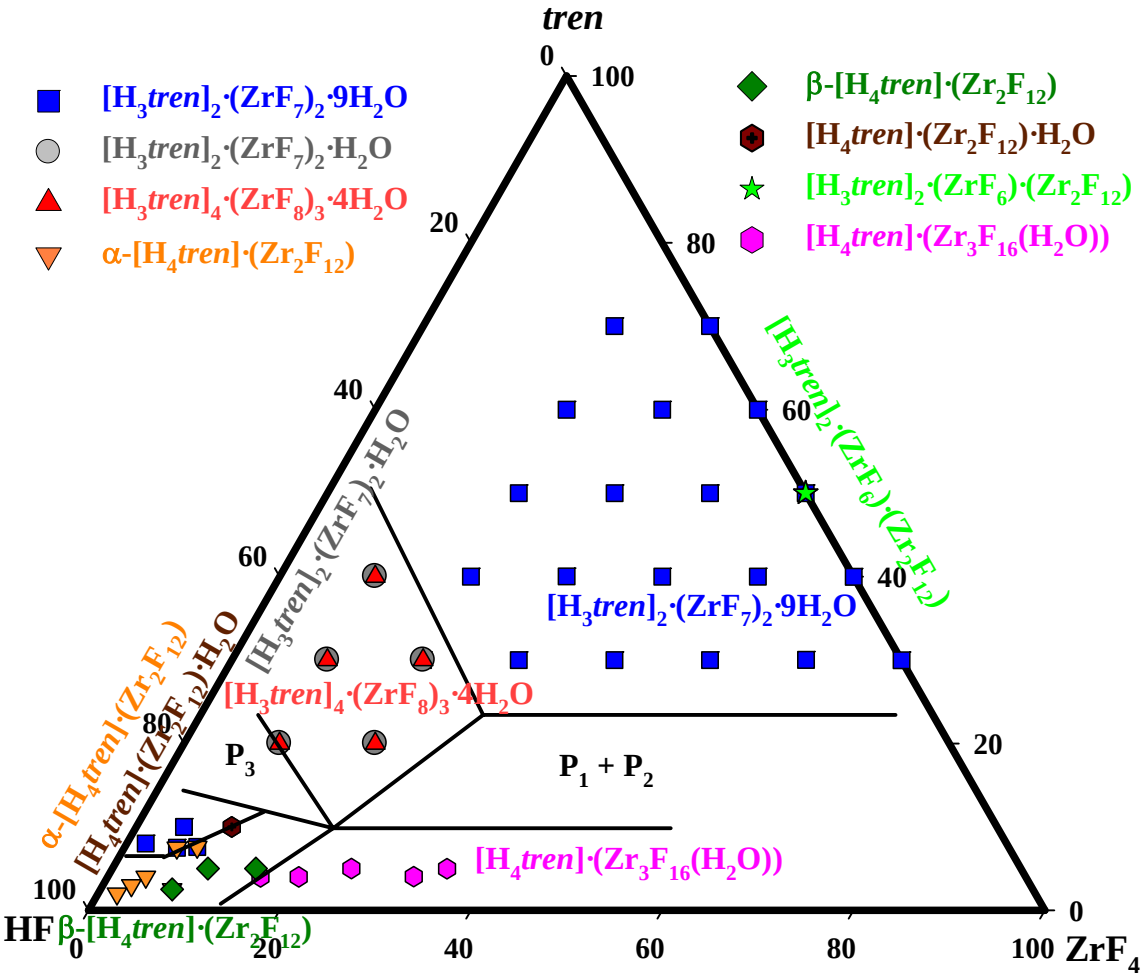


Figure 2 : Zones de cristallisation dans le système ZrF_4-tren-$HF_{aq.}$-éthanol à 190°C

[H_3*tren*]$_2$·(ZrF_7)$_2$·9H_2O [2] présente un large domaine de cristallisation réparti sur deux zones ; il existe pour des rapports [*tren*]/[ZrF_4] allant de 1 à 4 et [HF]/[ZrF_4] compris entre 0 et 1 ; il est également obtenu, pur, pour [*tren*]/[ZrF_4] = 4 et [HF]/[ZrF_4] = 45. Deux phases, [H_3*tren*]$_2$·(ZrF_7)$_2$·H_2O [2] et [H_3*tren*]$_4$·(ZrF_8)$_3$·4H_2O, coexistent dans le même domaine du diagramme 1 < [*tren*]/[ZrF_4] < 4 et 2 < [HF]/[ZrF_4] < 18.

[H_3*tren*]$_2$·(ZrF_7)$_2$·H_2O est toujours obtenu sous forme de poudre par chauffage micro-ondes mais n'est jamais pur ; sa structure a été déterminée par isotypie avec [H_3*tren*]$_6$·($TaOF_6$)$_4$·(ZrF_7)$_2$·3H_2O [2] (Chapitre III). Cette phase est également obtenue par déshydratation à 105°C de la phase "mère" [H_3*tren*]$_2$·(ZrF_7)$_2$·9H_2O.

Les deux fluorozirconates isoformulaires α et β-[H_4*tren*]·(Zr_2F_{12}) couvrent des domaines de cristallisation quasiment identiques situés vers les fortes concentrations en HF. Au voisinage des domaines d'existence des variétés α et β-[H_4*tren*]·(Zr_2F_{12}), et pour une

composition unique associée aux rapports [*tren*]/[ZrF_4] = 1 et [HF]/[ZrF_4] = 8, se forment des cristaux de [H_4*tren*]·(Zr_2F_{12})·H_2O.

[H_3*tren*]$_2$·(ZrF_6)·(Zr_2F_{12}) et [H_4*tren*]·($Zr_3F_{16}(H_2O)$) sont connus. Leurs structures ont été déterminées au laboratoire par E. Goreshnik lors de son stage postdoctoral réalisé au laboratoire en 2002 [3]. [H_3*tren*]$_2$·(ZrF_6)·(Zr_2F_{12}) apparaît seulement sur le binaire ZrF_4-*tren* ; le domaine de stabilité de [H_4*tren*]·($Zr_3F_{16}(H_2O)$) se situe vers les faibles concentration en amine.

Il subsiste trois phases inconnues, notées P_1, P_2 et P_3, caractérisées par trois groupes distincts de distances inter-réticulaires (Tableau 3) qui deviennent majoritaires quand la concentration en cation Zr^{4+} passe à 0.1 mol.L^{-1}.

Tableau 3 : Distances inter-réticulaires relatives aux phases P_1, P_2 et P_3

Phase	d_{hkl} (Å)
P_1	8.70, 4.83, 4.51, 3.97, 3.33, 3.06, 2.72
P_2	8.80, 5.75, 4.35, 3.97, 3.72, 3.33
P_3	10.40, 5.23, 5.17, 3.66

II.2 Conclusion

L'étude de ce système chimique permet de déduire qu'en dehors des composés [H_3*tren*]$_2$·(ZrF_7)$_2$·9H_2O et β-[H_4*tren*]·(Zr_2F_{12}) qui peuvent être obtenus purs, plusieurs phases cristallisent simultanément.

A faible et moyenne concentration en $HF_{aq.}$, les trois fonctions amines primaires sont toujours protonées, ce n'est qu'à très forte concentration en $HF_{aq.}$ que la fonction amine tertiaire devient protonée. Dans le même temps, l'évolution du rapport *tren* / F dans la formulation des solides formés est cohérente avec la variation de la composition du milieu. En effet, ce rapport décroît de 1/6 ou 1/9 vers 1/12 ou 1/16 lorsque la concentration en $HF_{aq.}$ augmente.

III Système Ta_2O_5-*tren*-$HF_{aq.}$-éthanol

Les synthèses dans le système Ta_2O_5-*tren*-$HF_{aq.}$-éthanol ont été conduites à 190°C par chauffage classique en enceinte Parr pour une concentration en tantale égale à 0.2 mol.L^{-1}. Le coût relativement élevé des manipulations a impliqué un nombre de synthèses réduit par rapport au système précèdent. Seulement quelques compositions simples ont été testées, mais des monocristaux de taille importante et de qualité correcte ont pu être obtenus. Contrairement au système précédent du zirconium, les phases cristallisées sont souvent homogènes. Sur l'ensemble des préparations effectuées (~ 20) quatre phases ont été isolées dont trois sont nouvelles. Dans tous les fluorotantalates obtenus, l'amine *tren* est triprotonée. Le Tableau 4 résume les conditions de synthèse des phases préparées.

Tableau 4 : Conditions de synthèse dans le système Ta_2O_5-tren-$HF_{aq.}$-éthanol

Formulation	[*tren*]/[Ta_2O_5]	[HF]/[Ta_2O_5]	Etat cristallin
α-[H_3*tren*]$_2$·($Ta_3O_2F_{16}$)·(F)	0.04 – 1	0.59 – 2.8	cristaux
β-[H_3*tren*]$_2$·($Ta_3O_2F_{16}$)·(F)	1.5	7.5	cristaux
[H_3*tren*]·(Ta_2F_{13})·0.5H_2O	1	18 - 38	cristaux
[H_3*tren*]·(TaF_7)·(F)	0.33 – 6	1.8 - 33	cristaux

Le fluorotantalate [H_3*tren*]·(TaF_7)·(F) est connu [3]. Deux variétés, α et β, de [H_3*tren*]$_2$·($Ta_3O_2F_{16}$)·(F) cristallisent. Les cristaux de la variété β-[H_3*tren*]$_2$·($Ta_3O_2F_{16}$)·(F), en forme de plaquettes hexagonales, sont petits et maclés ; ils apparaissent toujours en présence de β-Ta_2O_5 (Fiche JCPDF 89-2843). La structure de β-[H_3*tren*]$_2$·($Ta_3O_2F_{16}$)·(F) n'est pas

parfaitement déterminée, il en est de même pour la structure de l'hydrate $[H_3tren]\cdot(Ta_2F_{13})\cdot 0.5H_2O$.

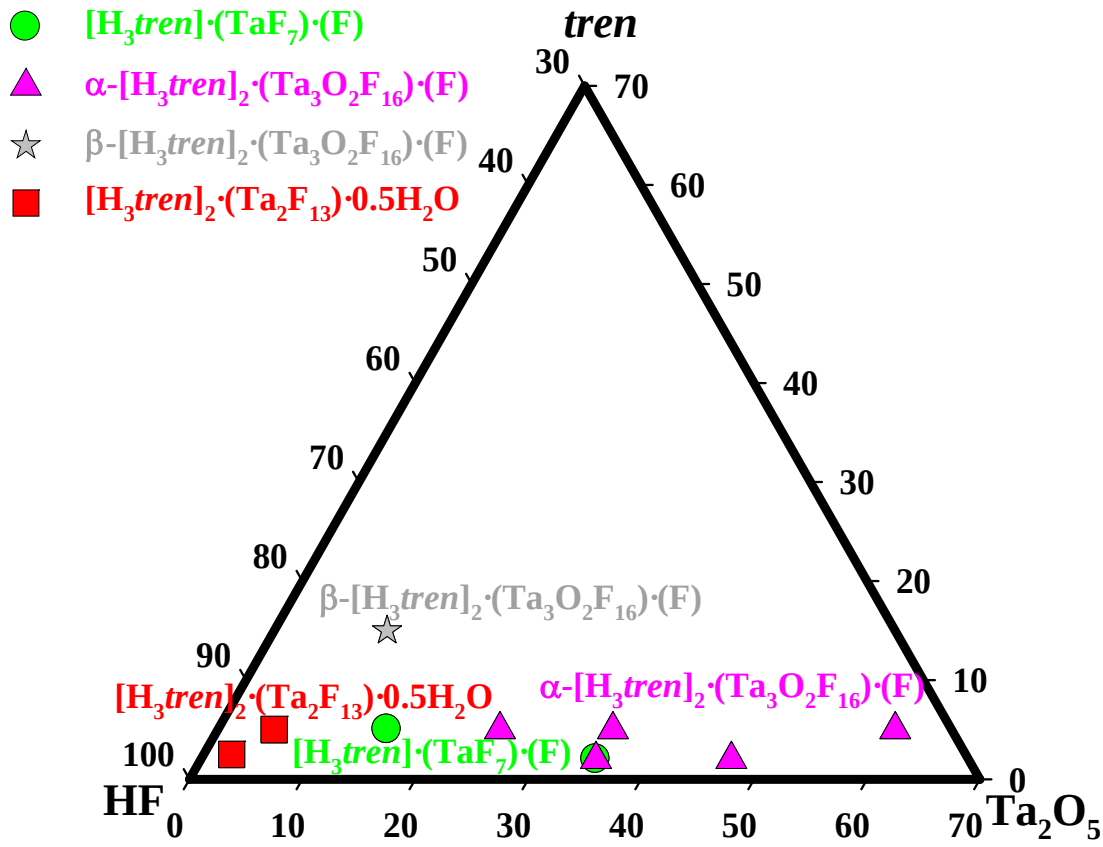


Figure 3 : Zones de cristallisation dans le système Ta_2O_5-tren-$HF_{aq.}$-éthanol à 190°C

Une préparation associant les deux sources de métal ZrF_4 et Ta_2O_5 a été entreprise par ce mode de chauffage à 190°C et a abouti à la formation d'une phase mixte de formulation $[H_3tren]_6\cdot(TaOF_6)_4\cdot(ZrF_7)_2\cdot 3H_2O$. De plus amples détails sur cette phase sont donnés au Chapitre III.

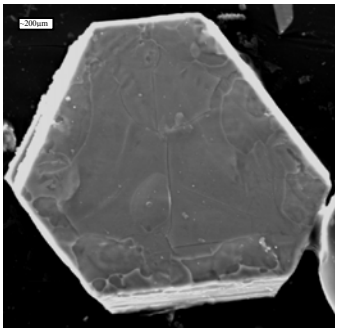


Figure 4 : Image en microscopie électronique à balayage d'un cristal de $[H_3tren]_6\cdot(TaOF_6)_4\cdot(ZrF_7)_2\cdot 3H_2O$ obtenu à T = 190°C en enceinte Parr

IV Synthèses par évaporation en milieu HF concentré

IV.1 Système ZrO_2-*dabco*-$HF_{aq.}$

L'exploration du système ZrO_2-*dabco*-$HF_{aq.}$ à basse température (45°C) a été menée pour différents rapports de concentrations [*dabco*] / [ZrO_2] allant de 0.02 à 1. Une nouvelle phase monodimensionnelle (1D) est obtenue pour r = 0.5 : [H_2*dabco*]·(Zr_2F_{10})·1.5H_2O [4],. Pour $0.02 \leq r \leq 0.25$, $ZrF_4.H_2O$ apparaît en impureté avec [H_2*dabco*]·(Zr_2F_{10})·1.5H_2O. Cependant, une phase bien cristallisée, inconnue à ce jour, se forme pour [*dabco*] / [ZrO_2] = 1.

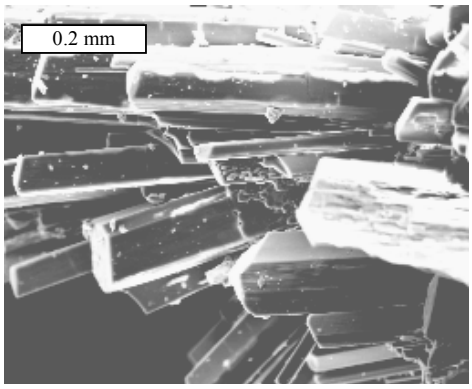


Figure 5 : Image en microscopie électronique à balayage des cristaux de [H_2dabco]·(Zr_2F_{10})·1.5H_2O obtenus par évaporation à T = 45°C

IV.2 Système Ta_2O_5-amine (*tren* ou *gua*)-$HF_{aq.}$

En milieu $HF_{aq.}$ concentré, Ta_2O_5 a été associé séparément aux amines *tren* ou *gua*. Les synthèses ont conduit à la formation de trois nouveaux fluorotantallates : le monohydrate [H_4*tren*]·(TaF_7)·H_2O [5], sa forme anhydre [5] et [H*gua*]·(TaF_6) [6]. Cette dernière phase, sensible à l'hydrolyse, ne se forme jamais pure ; elle est toujours accompagnée de TaO_2F de structure pérovskite. Il est à noter que la déshydratation de [H_4*tren*]·(TaF_7)·H_2O est réversible, la réhydratation se produit à l'air et à la température ambiante au bout de quelques jours.

Références

[1] M.R. Bauer, C.R. Ross II, R.M. Nielson and S.C. Abrahams, *Inorg. Chem.*, **38** (1999) 1028.

[2] M. A. Saada, A. Hémon-Ribaud, M. Leblanc and V. Maisonneuve, *J. Fluo. Chem.*, **126** (2005) 1072.

[3] E. Goreshnik, M. Leblanc and V. Maisonneuve, *J. Solid State Chem.*, **177** (2004) 4023.

[4] M. A. Saada, V. Maisonneuve, M. Leblanc and A. Hémon-Ribaud, *Solid State Sci.*, **8** (2006) 104.

[5] M. A. Saada, A. Hémon-Ribaud, L.S. Smiri, M. Leblanc and V. Maisonneuve, *J. Fluo. Chem.*, **126** (2005) 1246.

[6] M. A. Saada, A. Hémon-Ribaud, M. Leblanc and V. Maisonneuve, *Solid State Sci.*, **7** (2005) 1070.

CHAPITRE III

STRUCTURES DES FLUOROZIRCONATES ET FLUOROTANTALATES HYBRIDES ÉLABORÉS

Ce chapitre est dédié aux déterminations et descriptions structurales. Pour chaque composé, une description du sous-réseau inorganique est donnée.

La terminologie " paramètre de déplacement atomique " (PDA) a été préférée à celle de facteur d'agitation thermique [1].

Les tableaux des positions des atomes d'hydrogène sont donnés dans les Annexes.

La totalité des figures de structures a été réalisée avec le logiciel Diamond (version 2.1e) en attribuant à chaque type d'atome les couleurs définies dans le tableau ci-dessous. Les polyèdres sont représentés en jaune.

zirconium/tantale	fluor	oxygène	azote	carbone	hydrogène
gris clair	vert	rouge	bleu	gris foncé	blanc

I

α-[H4*tren*]·(Zr2F12), [H4*tren*]·(Zr2F12)·H2O et β-[H4*tren*]·(Zr2F12)

Les variétés α et β de [H4tren]·(Zr2F12) ont des domaines d'existence voisins et très restreints. α-[H4*tren*]·(Zr2F12) n'est jamais obtenu à l'état pur, il se forme pour des rapports molaires $0.2 \leq [tren]/[ZrF_4] < 1$ et 1 et $4 \leq [HF]/[ZrF_4] < 18$. β-[H4*tren*]·(Zr2F12) apparaît pour $1 \leq [tren]/[ZrF_4] < 1.36$ et 1 et $11 \leq [HF]/[ZrF_4] < 48$. [H4*tren*]·(Zr2F12)·H2O, ne se forme que pour $[tren]/[ZrF_4] = 1$ et $[HF]/[ZrF_4] = 8$. Il est à signaler que la variété allotropique β-[H4*tren*]·(Zr2F12) est également obtenue pure par synthèse hydrothermale classique (Paar) pour un rapport [*tren*]/[ZrF4] égal à l'unité.

I.1 Déterminations structurales

Les conditions d'enregistrement et les principales données cristallographiques de α-[H4*tren*]·(Zr2F12), [H4*tren*]·(Zr2F12) ·H2O et β- [H4*tren*]·(Zr2F12) apparaissent au Tableau I.1, les structures ont été résolues dans les groupes d'espace respectifs $P2_12_12_1$ pour les deux premiers composés et $P2_1/c$ pour le dernier.

I.1.1 Détermination structurale de α-[H4tren]·(Zr2F12)

Une recherche aléatoire de pics de diffraction conduit aux paramètres de maille suivants a = 8.1211(9) Å, b = 12.874(3) Å, c = 15.195(1) Å, V = 1588.6(7) Å^3. L'application de la méthode de Patterson permet, dans un premier temps, de localiser les atomes de zirconium. Tous les autres atomes, exceptés les atomes d'hydrogène, sont ensuite positionnés à l'aide de cartes de Fourier différence. L'option HFIX du programme SHELXL-97 permet, par imposition de contraintes géométriques, de placer les atomes d'hydrogène. La recherche de la structure absolue dans le groupe non-centrosymétrique $P2_12_12_1$ a été effectuée. La comparaison de la valeur de la reliabilité R_1 et du paramètre de Flack x obtenus pour les deux énantiomères (énantiomère 1 : $R_1 = 0.050$, x = 1.17(8) ; énantiomère 2 : $R_1 = 0.048$, x = -0.18(7)) montre que le cristal étudié est de forme 2. Les coordonnées atomiques et les PDA équivalents sont donnés au Tableau I.2 ; les principales distances inter-atomiques figurent au Tableau I.3.

Tableau I.1 : Données cristallographiques de α-[H_4tren]·(Zr_2F_{12}), [H_4tren]·(Zr_2F_{12})·H_2O et β-[H_4tren]·(Zr_2F_{12})

	α-[H_4*tren*]·(Zr_2F_{12})	[H_4*tren*]·(Zr_2F_{12})·H_2O	β-[H_4*tren*]·(Zr_2F_{12})
Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	560.69	578.70	560.69
Taille du cristal (mm^3)	0.06 × 0.11 × 0.30	0.20 × 0.18 × 0.18	0.22 × 0.06 × 0.04
Système cristallin	Orthorhombique	Orthorhombique	Monoclinique
Groupe d'espace	$P2_12_12_1$	$P2_12_12_1$	$P2_1/c$
a (Å)	8.1211(9)	8.6130(4)	13.5748(9)
b (Å)	12.874(3)	13.3477(8)	9.8430(6)
c (Å)	15.195(1)	15.0733(7)	11.8546(7)
β (°)			97.187(3)
V ($Å^3$)	1588.6(7)	1732.9(3)	1571.5(3)
Z	4	4	4
$\rho_{calc.}$ ($g.cm^{-3}$)	2.35	2.22	2.37
μ (mm^{-1})	1.44	1.33	1.46
2θ (°)	3.2-60.0	4.1-60.3	3.0-102.6
T_{min}, T_{max}	0.83, 0.92	0.78, 0.80	0.74, 0.94
hk*l*	$\lvert h\rvert \leq 11$; $\lvert k\rvert \leq 18$; $\lvert l\rvert \leq 21$	$\lvert h\rvert \leq 12$; $-17 \leq k \leq 18$; $-20 \leq l \leq 21$	$\lvert h\rvert \leq 29$; $\lvert k\rvert \leq 21$; $-24 \leq l \leq 26$
Réflexions mesurées/uniques/utilisées	5300/4607/3523	17847/5025/4707	112487/17280/10127
Paramètres affinés	221	237	221
R(int)/R(sigma)	0.044/0.072	0.057/0.049	0.040/0.036
R_1/wR_2	0.048/0.11	0.037/0.093	0.035/0.092
Facteur de qualité d'affinement	1.09	1.03	1.03
Schéma de pondération	$1/[\sigma^2(F_0^2)+(0.0427P)^2+2.11P]$	$1/[\sigma^2(F_0^2)+(0.0588P)^2]$	$1/[\sigma^2(F_0^2)+(0.0364P)^2+0.39P]$
Résidus de Fourier différence ($e.Å^{-3}$)	-0.66/0.91	-0.98/1.74	-0.72/1.82

I.I.2 Détermination structurale de [H4tren]·(Zr2F12)·H2O

La collecte des données cristallographiques de [H4*tren*]·(Zr_2F_{12})·H_2O a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre Bruker APEX (Institut Lavoisier, Versailles). La structure a été résolue dans le groupe d'espace $P2_12_12_1$ en utilisant les méthodes directes. Deux atomes de zirconium sont localisés (R = 0.15). Plusieurs séquences d'affinement et de synthèse de Fourier différence révèlent les positions des atomes de fluor, de carbone et d'oxygène. Tous les atomes occupent une position générale (4a). La carte HFIX du programme SHELXL-97 a permis d'imposer les positions des atomes hydrogène de l'amine. L'application de l'option DFIX du même programme conduit à localiser les atomes d'hydrogène de la molécule d'eau (des contraintes de distances O-H et d'angle H-O-H ont été appliquées). Pour satisfaire l'équilibre des charges, les cations organiques *tren* sont tetraprotonnés. Après affinement des PDA anisotropes, la recherche de la structure absolue dans le groupe non-centrosymétrique $P2_12_12_1$ a été effectuée. Les valeurs de reliabilité R_1 et du paramètre de Flack x correspondants aux deux énantiomères (énantiomère 1 : $R_1 = 0.037$, x = -0.104(4) ; énantiomère 2 : $R_1 = 0.039$, x = 1.10(5)) indiquent que le monocristal utilisé pour la collecte des données est de forme 1.

Les paramètres des positions atomiques ainsi que les PDA équivalents, sont regroupés au Tableau I.2 (en caractère italique). Les principales distances inter-atomiques apparaissent au Tableau I.3.

Tableau I.2 : Coordonnées atomiques et PDA équivalents dans α-[H4*tren*]·(Zr_2F_{12}) et [H4*tren*]·(Zr_2F_{12})·H_2O (italique)

Atome	x	y	z	$B_{éq.}$ (Å^2)
Zr(1)	0.36026(7)	0.13093(4)	0.35882(4)	1.45(1)
	-0.32934(3)	*-0.16188(3)*	*-0.36737(2)*	*1.47(6)*
Zr(2)	0.10309(7)	0.27945(4)	0.20770(4)	1.40(1)
	-0.04536(3)	*-0.26161(3)*	*-0.21107(2)*	*1.36(1)*
F(1)	0.1383(5)	0.2207(4)	0.3375(2)	2.64(7)
	-0.0908(2)	*-0.2035(2)*	*-0.3410(2)*	*2.54(4)*
F(2)	0.3402(5)	0.2056(4)	0.2272(3)	2.79(8)
	-0.2828(2)	*-0.2115(2)*	*-0.2320(1)*	*2.45(4)*
F(3)	-0.1290(5)	0.2682(3)	0.2638(2)	2.36(7)
	0.1579(2)	*-0.2730(2)*	*-0.2830(2)*	*2.48(4)*
F(4)	0.2518(5)	0.3405(4)	0.1130(3)	2.92(9)
	-0.1682(3)	*-0.2953(3)*	*-0.0992(2)*	*3.24(6)*
F(5)	0.1244(7)	0.4151(3)	0.2677(3)	3.23(9)
	-0.0943(3)	*-0.3973(2)*	*-0.2589(2)*	*3.05(5)*
F(6)	0.4466(6)	0.0152(4)	0.4391(3)	2.87(8)
	-0.4762(3)	*-0.0869(2)*	*-0.4525(2)*	*3.07(5)*
F(7)	0.5426(5)	0.0631(4)	0.2881(3)	3.14(9)
	-0.5376(2)	*-0.1579(2)*	*-0.3015(1)*	*2.42(4)*
F(8)	-0.0523(5)	0.3362(4)	0.1137(3)	2.54(8)
	0.1124(2)	*-0.3152(2)*	*-0.1219(2)*	*2.54(4)*
F(9)	0.2708(6)	0.1655(4)	0.4778(3)	2.99(9)
	-0.2246(3)	*-0.1674(2)*	*-0.4866(1)*	*2.65(4)*
F(10)	0.2042(5)	0.0225(4)	0.3151(3)	2.93(9)
	-0.2633(3)	*-0.0273(2)*	*-0.3271(2)*	*3.14(5)*
F(11)	0.0583(6)	0.1423(3)	0.1510(4)	3.51(9)
	0.0003(3)	*-0.1241(2)*	*-0.1679(2)*	*3.42(5)*
F(12)	0.5187(7)	0.2428(4)	0.3759(4)	5.12(4)
	-0.3868(3)	*-0.3036(2)*	*-0.3943(2)*	*3.02(5)*
N(1)	0.5806(6)	0.0670(4)	0.0286(3)	1.33(8)

	-0.5344(4)	*-0.0941(2)*	*-0.0274(2)*	*1.64(4)*
N(2)	0.6046(7)	0.3223(4)	0.1471(4)	2.22(9)
	-0.5785(4)	*-0.3201(3)*	*-0.1757(2)*	*2.22(5)*
N(3)	0.1910(7)	-0.0515(4)	0.1264(4)	2.0(1)
	-0.1760(4)	*0.0388(3)*	*-0.1210(2)*	*2.08(5)*
N(4)	0.6475(8)	-0.077(4)	-0.1373(4)	2.18(9)
	-0.7098(4)	*0.1414(3)*	*0.0695(2)*	*2.16(6)*
C(1)	0.6482(8)	0.1422(5)	0.0941(4)	1.9(1)
	-0.5968(4)	*-0.1607(3)*	*-0.0980(2)*	*1.89(5)*
C(2)	0.592(1)	0.2523(5)	0.0712(5)	2.2(1)
	-0.5286(4)	*-0.2661(3)*	*-0.0951(2)*	*1.95(5)*
C(3)	0.4027(8)	0.0428(5)	0.0450(4)	1.6(1)
	-0.3673(4)	*-0.0631(3)*	*-0.0413(2)*	*1.74(5)*
C(4)	0.3720(9)	-0.0328(5)	0.1193(4)	1.9(1)
	-0.3449(4)	*0.0104(3)*	*-0.1169(2)*	*1.89(6)*
C(5)	0.6927(8)	-0.0247(5)	0.0213(5)	1.7(1)
	-0.6472(4)	*-0.0094(3)*	*-0.0147(3)*	*2.01(6)*
C(6)	0.6389(9)	-0.1088(5)	-0.0430(4)	2.1(1)
	-0.5990(4)	*0.0585(4)*	*0.0610(3)*	*2.25(6)*
Ow	*-0.3753(4)*	*-0.4690(3)*	*-0.2239(5)*	*6.1(1)*

Tableau I.3 : Principales distances inter-atomiques (Å) dans α-[H_4*tren*]·(Zr_2F_{12}) et [H_4*tren*]·(Zr_2F_{12})·H_2O

α-[H_4*tren*]·(Zr_2F_{12})		*[H_4tren]·(Zr_2F_{12})·H_2O*	
Zr(1)-F(12)	1.948(5)	*Zr(1)-F(10)*	*1.980(3)*
Zr(1)-F(9)	1.998(4)	*Zr(1)-F(12)*	*1.996(3)*
Zr(1)-F(10)	1.999(4)	*Zr(1)-F(9)*	*2.012(2)*
Zr(1)-F(7)	2.027(4)	*Zr(1)-F(7)*	*2.051(2)*
Zr(1)-F(6)	2.050(4)	*Zr(1)-F(6)*	*2.061(2)*
Zr(1)-F(1)	2.166(4)	*Zr(1)-F(1)*	*2.165(2)*
Zr(1)-F(2)	2.225(4)	*Zr(1)-F(2)*	*2.183(2)*
< Zr(1)-F >	2.06	*< Zr(1)-F >*	*2.06*
Zr(2)-F(5)	1.977(4)	*Zr(2)-F(11)*	*1.987(3)*
Zr(2)-F(11)	1.998(5)	*Zr(2)-F(5)*	*1.994(3)*
Zr(2)-F(4)	2.036(4)	*Zr(2)-F(8)*	*2.041(2)*
Zr(2)-F(8)	2.041(4)	*Zr(2)-F(4)*	*2.041(2)*
Zr(2)-F(3)	2.074(4)	*Zr(2)-F(3)*	*2.065(2)*
Zr(2)-F(1)	2.131(4)	*Zr(2)-F(1)*	*2.143(2)*
Zr(2)-F(2)	2.168(4)	*Zr(2)-F(2)*	*2.175(2)*
< Zr(2)-F >	2.06	*< Zr(2)-F >*	*2.06*
N(1)-C(1)	1.494(8)	*N(1)-C(1)*	*1.487(5)*
N(1)-C(5)	1.495(8)	*N(1)-C(5)*	*1.503(5)*
N(1)-C(3)	1.498(8)	*N(1)-C(3)*	*1.512(5)*
N(2)-C(2)	1.467(9)	*N(2)-C(2)*	*1.476(5)*
N(3)-C(4)	1.493(9)	*N(3)-C(4)*	*1.505(4)*
N(4)-C(6)	1.491(8)	*N(4)-C(6)*	*1.467(5)*
N(1)-N(2)	3.753(7)	*N(1)-N(2)*	*3.774(5)*
N(1)-N(3)	3.813(7)	*N(1)-N(3)*	*3.829(5)*
N(1)-N(4)	3.175(7)	*N(1)-N(4)*	*3.780(5)*
C(3)-C(4)	1.511(8)	*C(3)-C(4)*	*1.517(5)*
C(5)-C(6)	1.523(9)	*C(5)-C(6)*	*1.515(5)*
C(1)-C(2)	1.529(9)	*C(1)-C(2)*	*1.524(6)*

I.1.3 Détermination structurale de β-[H4tren]·(Zr2F12)

Vu la petite taille des cristaux, l'enregistrement a été réalisé sur un diffractomètre Siemens Smart-CCD (Institut Lavoisier, Versailles). La structure de β-[H_4*tren*]·(Zr_2F_{12}) est déterminée par une procédure similaire à celle utilisée pour α-[H_4*tren*]·(Zr_2F_{12}). L'ensemble des atomes occupent des positions de type 4e. Les affinements avec des PDA anisotropes pour tous les atomes (atomes d'hydrogène exclus) conduisent à $R_1 = 0.035$ et $wR_2 = 0.092$. Les Tableaux I.4 et I.5 regroupent les coordonnées atomiques associées aux PDA équivalents et les principales distances inter-atomiques.

Tableau I.4 : Coordonnées atomiques (4e) et PDA équivalents dans β-[H_4*tren*]·(Zr_2F_{12})

Atome	x	y	z	$B_{éq.}$ (Å^2)
Zr(1)	0.03734(1)	0.17431(1)	0.04366(1)	1.257(2)
Zr(2)	0.44566(1)	0.3287(1)	-0.00718(1)	1.219(2)
F(1)	0.08809(8)	0.20122(9)	-0.10515(8)	2.79(1)
F(2)	-0.01822(6)	0.13092(9)	0.18941(7)	2.21(1)
F(3)	0.17405(7)	0.15917(8)	0.13077(1)	3.04(2)
F(4)	-0.08404(6)	0.29078(8)	-0.01436(7)	2.33(1)
F(5)	0.07411(6)	0.37167(8)	0.09337(8)	2.40(1)
F(6)	0.08132(5)	-0.03619(7)	0.02673(7)	1.84(1)
F(7)	0.51496(7)	0.31992(8)	-0.14754(8)	2.46(1)
F(8)	0.39438(7)	0.3688(1)	0.14106(8)	2.91(1)
F(9)	0.40895(7)	0.13351(8)	-0.04414(8)	2.48(1)
F(10)	0.30502(6)	0.34877(9)	-0.08414(9)	2.58(1)
F(11)	0.55000(7)	0.21260(9)	0.09461(9)	3.18(2)
F(12)	0.56927(5)	0.46040(7)	0.05879(8)	2.22(1)
N(1)	0.71465(7)	0.2638(1)	0.24880(9)	1.74(1)
N(2)	0.76956(8)	-0.1131(1)	0.23525(9)	2.05(2)
N(3)	0.54251(8)	0.4766(1)	0.3151(1)	2.17(1)
N(4)	0.89340(8)	0.50821(1)	0.1295(1)	2.06(1)
C(1)	0.7577(1)	0.1279(1)	0.2864(1)	2.06(2)
C(2)	0.75803(9)	0.0277(1)	0.1888(1)	1.95(2)
C(3)	0.70398(8)	0.3474(1)	0.3542(1)	1.67(1)
C(4)	0.65256(9)	0.4844(1)	0.3300(1)	2.08(2)
C(5)	0.77041(9)	0.3352(1)	0.1626(1)	1.81(1)
C(6)	0.86276(9)	0.4109(1)	0.2145(1)	1.81(1)

Tableau I.5 : Principales distances inter-atomiques (Å) dans β-[H_4*tren*]·(Zr_2F_{12})

Zr(1)-F(1)	1.990(1)	Zr(2)-F(8)	2.009(1)
Zr(1)-F(3)	2.013(1)	Zr(2)-F(7)	2.013(1)
Zr(1)-F(2)	2.016(1)	Zr(2)-F(9)	2.019(1)
Zr(1)-F(4)	2.054(1)	Zr(2)-F(10)	2.020(1)
Zr(1)-F(5)	2.073(1)	Zr(2)-F(11)	2.083(1)
Zr(1)-F(6)	2.173(1)	Zr(2)-F(12)	2.166(1)
Zr(1)-F(6)	2.192(1)	Zr(2)-F(12)	2.186(1)
< Zr(1)-F >	2.07	< Zr(2)-F >	2.07
N(1)-C(1)	1.505(2)	N(1)-N(2)	3.791(2)
N(1)-C(5)	1.518(2)	N(1)-N(3)	3.305(2)
N(1)-C(3)	1.518(2)	N(1)-N(4)	3.813(2)
N(3)-C(4)	1.484(2)	C(5)-C(6)	1.520(2)
N(4)-C(6)	1.487(2)	C(1)-C(2)	1.521(2)
N(2)-C(2)	1.492(2)	C(3)-C(4)	1.529(2)

I.2 Description des structures

I.2.1 Description des structures de α-[H₄tren]·(Zr₂F₁₂) et [H₄tren]·(Zr₂F₁₂)·H₂O

A la Figure I.1 sont données deux projections selon [100] de α-[H$_4$*tren*]·(Zr_2F_{12}) et [H$_4$*tren*]·(Zr_2F_{12})·H_2O. Il est clair que tous les atomes ont quasiment les mêmes paramètres de position.

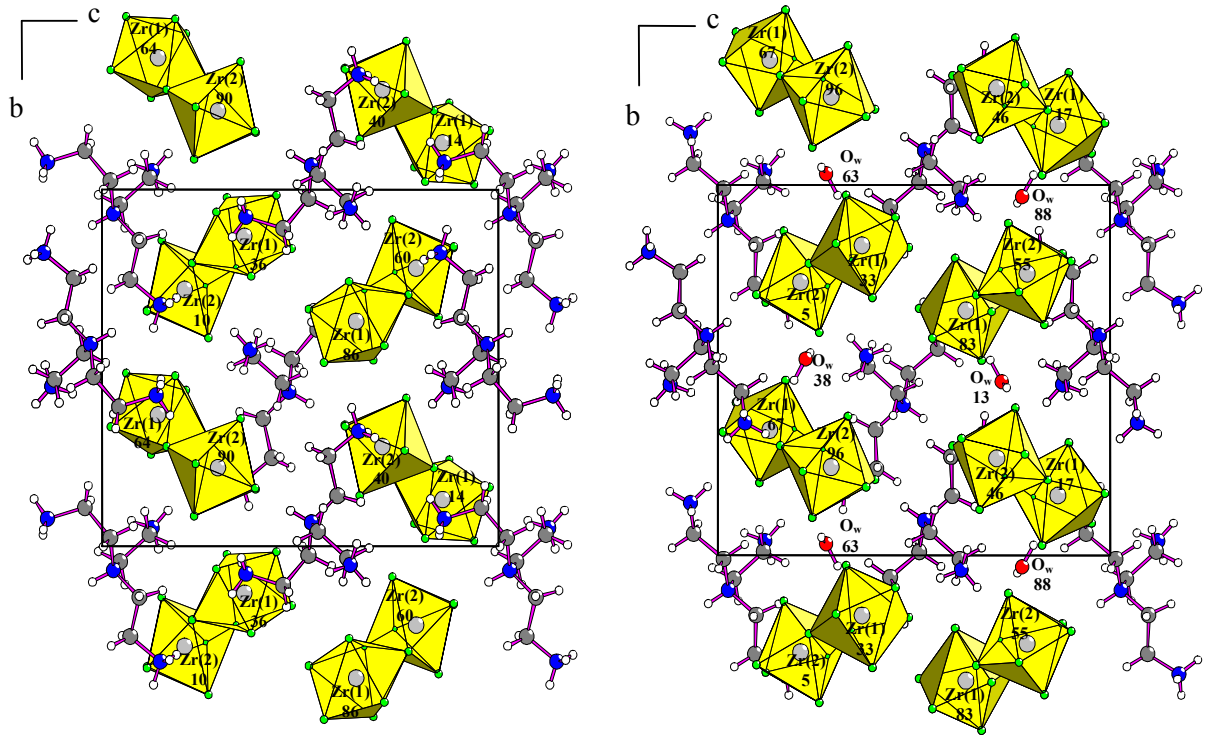


Figure I.1 : Projections selon [100] de α-[H$_4$tren]·(Zr_2F_{12}) (gauche) et [H$_4$tren]·(Zr_2F_{12})·H_2O (droite)

Les atomes de zirconium Zr(1) et Zr(2), répartis sur deux sites cristallographiques, adoptent une coordinence sept et forment des bipyramides pentagonales légèrement distordues. $(Zr(1)F_7)^{3-}$ et $(Zr(2)F_7)^{3-}$ s'associent par arêtes pour construire des dimères $(ZrF_5F_{2/2})_2^{4-}$ (Figure I.2).

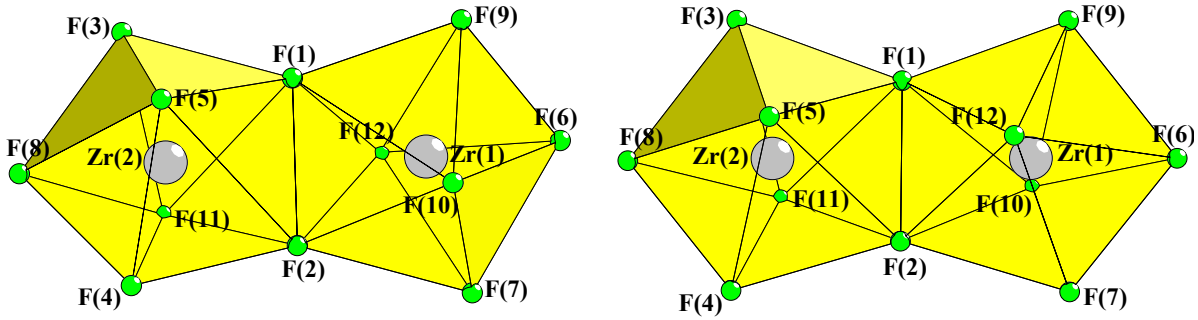


Figure I.2 : Dimères $(Zr_2F_5F_{2/2})_2^{4-}$ dans α-[H$_4$tren]·(Zr_2F_{12}) (gauche) et [H$_4$tren]·(Zr_2F_{12})·H_2O (droite)

Les longueurs de liaison Zr-F s'étalent de 1.948(5) à 2.225(4) Å et de 1.980(3) à 2.175(2) Å pour α-[H$_4$*tren*]·(Zr_2F_{12}) et [H$_4$*tren*]·(Zr_2F_{12})·H_2O respectivement. Dans ces deux phases, les dimères $(Zr_2F_{12})^{4-}$ construisent des pseudo-couches (010) aux cotes y ≈ ¼ et y ≈ ¾ (Figure I.3).

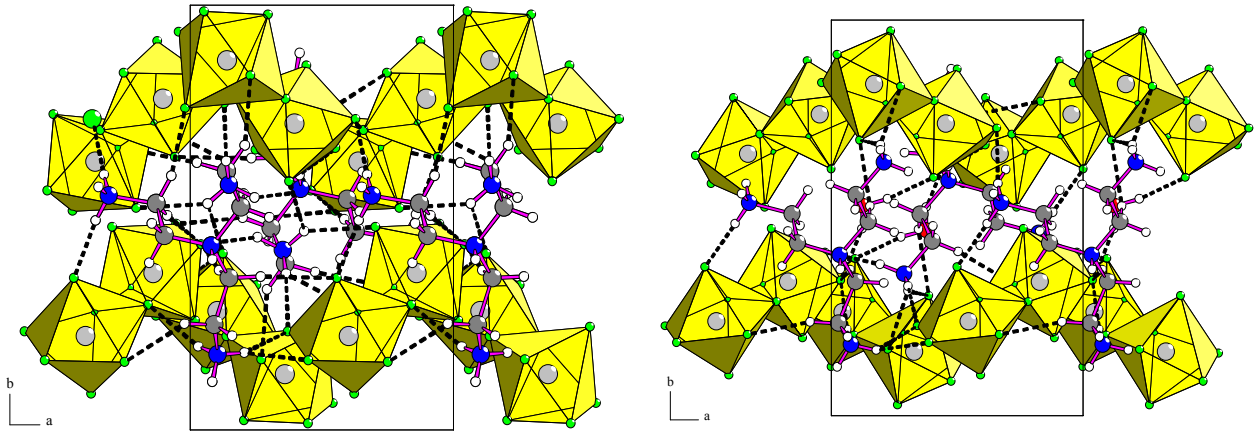


Figure I.3 : Projections selon [001] des structures de α-[H4tren]·(Zr2F12) (gauche) et [H4tren]·(Zr2F12)·H2O (droite)

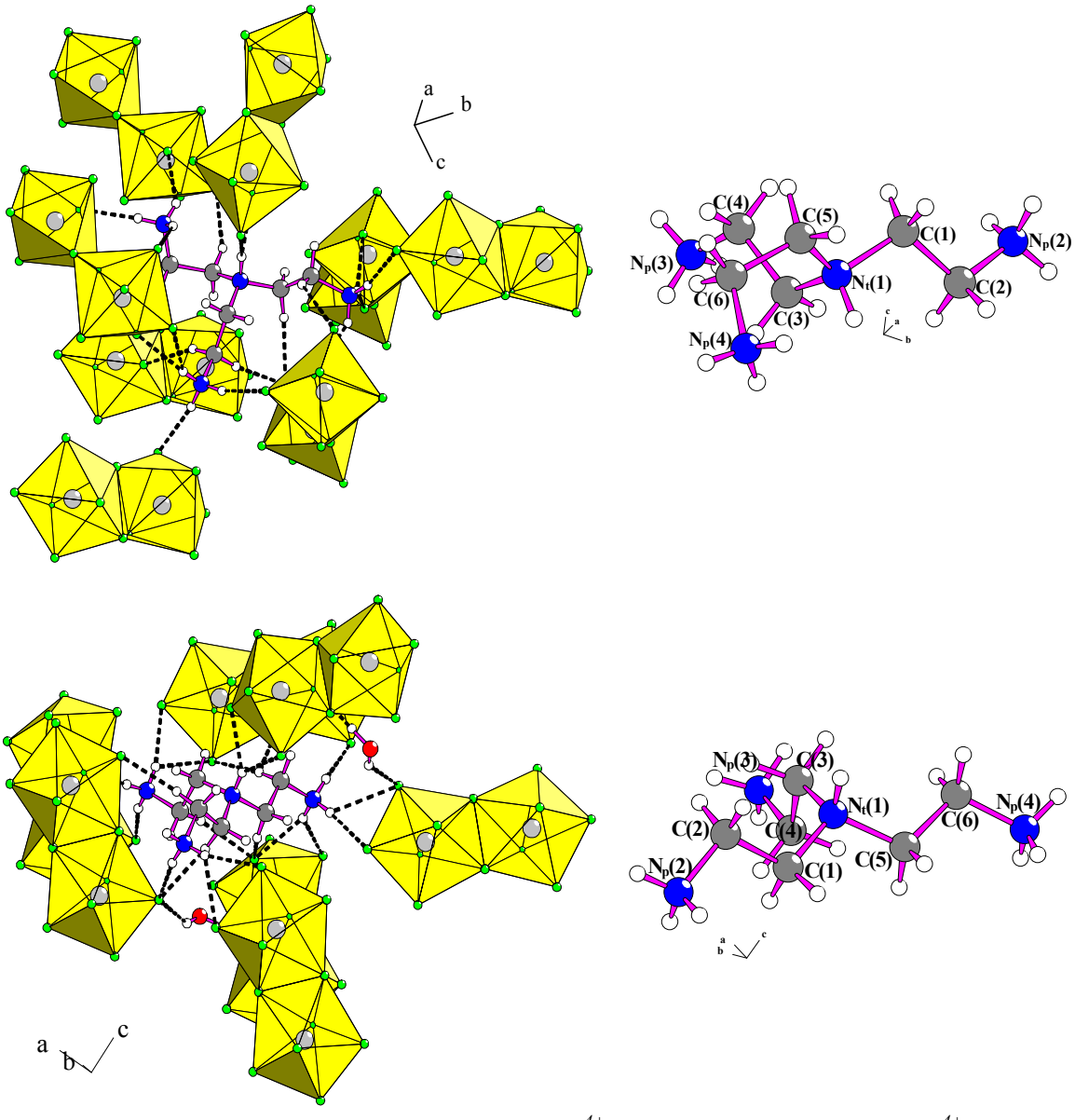


Figure I.4 : Environnement du cation $[H_4tren]^{4+}$ (gauche) et cation $[H_4tren]^{4+}$ (droite) dans α-[H4tren]·(Zr2F12) (haut) et [H4tren]·(Zr2F12)·H2O (bas)

L'amine *tren* dans la structure des deux composés est tétraprotonnée, elle adopte une configuration " scorpion " (Figure I.4) avec deux distances longues et une distance courte entre l'atome d'azote tertiaire et les atomes d'azote primaires.

Dans α-[H_4*tren*]·(Zr_2F_{12}), un cation [H_4*tren*]$^{4+}$ échange des liaisons hydrogène avec sept dimères $(Zr_2F_{12})^{4-}$ ($d_{H\cdots F} \leq 2.46$ Å) (Figure I.4, haut). Dans [H_4*tren*]·(Zr_2F_{12})·H_2O, sept dimères $(Zr_2F_{12})^{4-}$ et deux molécules d'eau échangent des liaisons hydrogène avec un cation [H_4*tren*]$^{4+}$; la distance H···F moyenne est $<d_{H\cdots F}> =$ 2.12 Å (Figure I.4, bas).

I.2.2 Description de la structure de β-[H_4tren]·(Zr_2F_{12})

La structure de β-[H_4*tren*]·(Zr_2F_{12}) peut être décrite en termes d'arrangements de deux types de dimères, $(Zr(1)_2F_{12})^{4-}$ et $(Zr(2)_2F_{12})^{4-}$, qui forment des files [110] aux cotes $z \approx 0$ et des files [-110] aux cotes $z \approx ½$ (Figure I.5). Les atomes de zirconium Zr(1) et Zr(2) ont le même environnement et forment des bipyramides pentagonales $(ZrF_7)^{3-}$. Chaque type de polyèdres s'associe par mise en commun d'une arête pour donner des dimères $(Zr(1)F(6)_{2/2}F_5)_2^{4-}$ et $(Zr(2)F(12)_{2/2}F_5)_2^{4-}$ (Figure I.6). Les distances Zr(1)-$F_{éq.}$ sont comprises entre 2.013(1) et 2.192(1) Å, les distances Zr(1)-$F_{ax.}$ sont égales à 1.990(1) et 2.016(1) Å. Les longueurs de liaisons Zr(2)-$F_{éq.}$ s'étalent de 2.019(1) à 2.186(1) Å et les distances Zr(2)-$F_{ax.}$ valent 2.009(1) et 2.013(1) Å.

Dans β-[H_4*tren*]·(Zr_2F_{12}), chaque cation [H_4*tren*]$^{4+}$, configuré " scorpion ", établit des liaisons hydrogène avec huit dimères (quatre de chaque type) (Figure I.7) avec des distances $d_{H\cdots F} \leq 2.53$ Å.

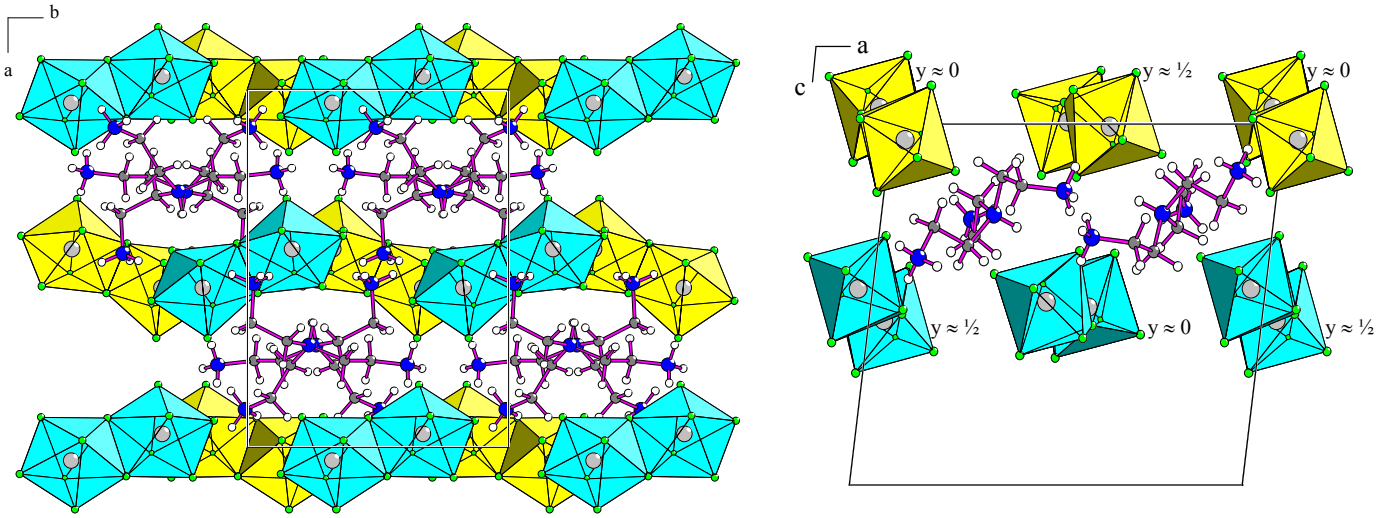


Figure I.5 : Projections selon [001] (gauche) et [010] (droite) de β-[H_4tren]·(Zr_2F_{12})

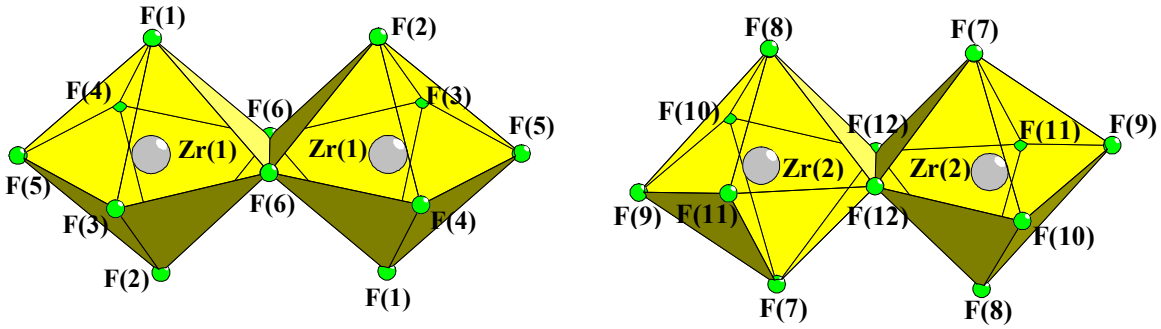


Figure I.6 : Dimères $(Zr(1)_2F_{12})^{4-}$ (gauche) et $(Zr(2)_2F_{12})^{4-}$ (droite) dans β-[H_4tren]·(Zr_2F_{12})

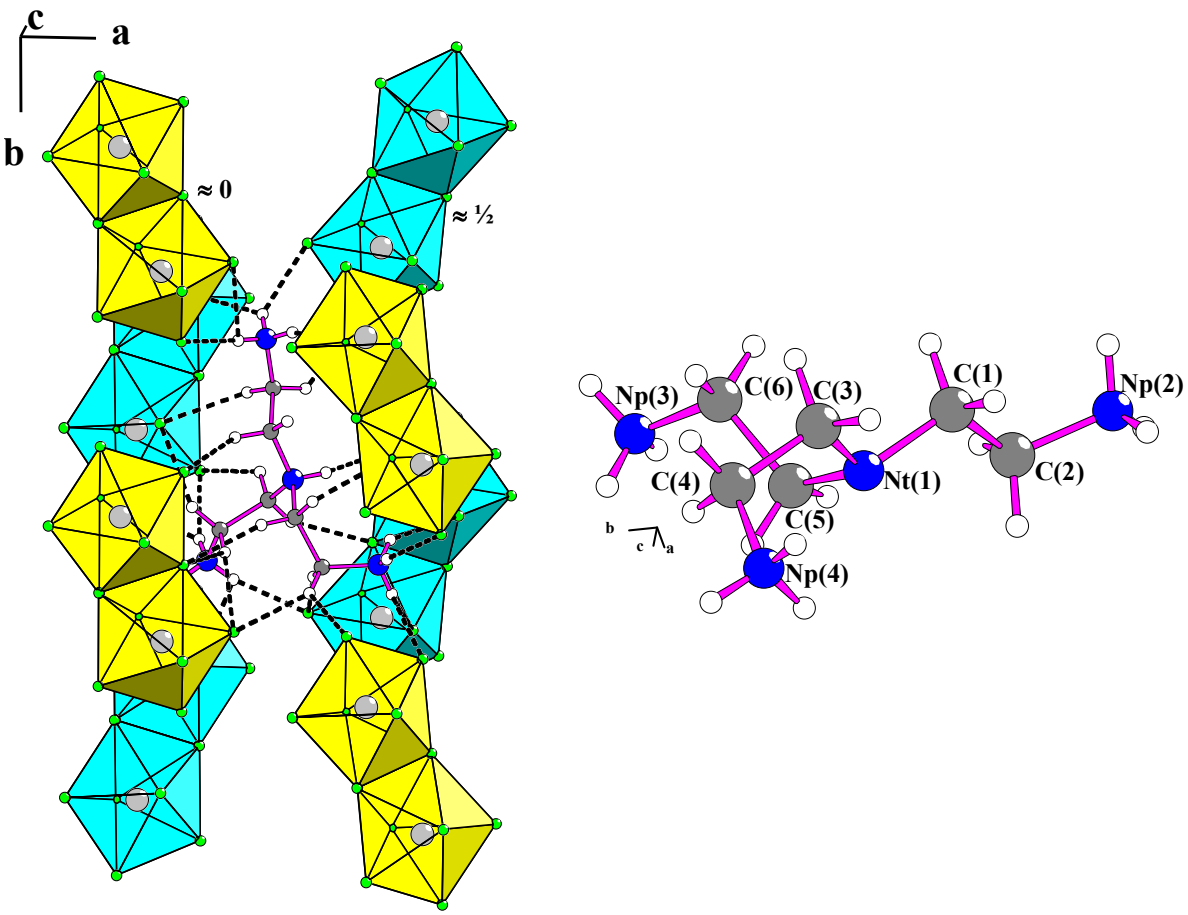


Figure I.7 : Environnement de $[H_4tren]^{4+}$ (gauche) et cation $[H_4tren]^{4+}$ (droite) dans β-$[H_4tren]\cdot(Zr_2F_{12})$

II

$[H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot 9H_2O$, $[H_3tren]_6\cdot(TaOF_6)_4\cdot(ZrF_7)_2\cdot 3H_2O$ et $[H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot H_2O$

Le domaine d'existence de $[H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot 9H_2O$ couvre une grande partie du diagramme ternaire ZrF_4-*tren*-HF-(éthanol-eau) exploré par voie micro-ondes à 190°C. $[H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot 9H_2O$ est obtenu pur pour des rapports $[tren]/[ZrF_4] = 4$ et $[HF]/[ZrF_4] = 48$. $[H_3tren]_6\cdot(TaOF_6)_4\cdot(ZrF_7)_2\cdot 3H_2O$ est préparé par voie classique (Paar) à 190°C pour un rapport métal sur amine, $[ZrO_2]/[tren] = [Ta_2O_5]/[tren] \approx 0.17$. $[H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot 9H_2O$ et $[H_3tren]_6\cdot(TaOF_6)_4\cdot(ZrF_7)_2\cdot 3H_2O$ se présentent sous forme cristaux lamellaires hexagonaux peu stables à température ambiante. $[H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot H_2O$, issu de la déshydratation de $[H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot 9H_2O$ par chauffage à 95°C, est isotype de $[H_3tren]_6\cdot(TaOF_6)_4\cdot(ZrF_7)_2\cdot 3H_2O$.

II.1 Déterminations structurales

Les principales caractéristiques cristallographiques de $[H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot 9H_2O$ et de $[H_3tren]_6\cdot(TaOF_6)_4\cdot(ZrF_7)_2\cdot 3H_2O$ sont données dans le Tableau II.1, les coordonnées atomiques et les PDA équivalents au Tableau II.2. Une liste des principales distances inter-atomiques est reportée au tableau II.3.

II.1.1 Détermination de la structure de $[H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot 9H_2O$

Une décroissance très importante des intensités des réflexions standard a été observée au cours de l'enregistrement (diminution moyenne de ~30%). Il est probable qu'une perte de molécules d'eau soit impliquée dès la température ambiante, entraînant la désorganisation d'une partie croissante du cristal. Une hydrolyse du fluorure est également possible.

La structure de $[H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot 9H_2O$ a d'abord été déterminée dans le groupe spatial centrosymétrique *R-3m* ; l'option PATT du programme SHELXS-86 a donné la position des atomes de zirconium. L'analyse des cartes de Fourier différence, obtenues à l'aide du programme SHELXL-97, a conduit à localiser les atomes restants, autres que l'atome d'hydrogène. Le positionnement des atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone et azote

a été imposé par application de contraintes géométriques (option HFIX du programme SHELXL-97). Les atomes d'hydrogène des molécules d'eau n'ont pas été placés.

Il est alors remarqué qu'un désordre, lié à la présence des miroirs, affecte les atomes C, N et F. Une meilleure description de la structure est alors obtenue dans le groupe non-centrosymétrique R32. Un test de génération de seconde harmonique a été réalisé mais ne permet pas de confirmer la non centrosymétrie, aucun signal n'étant détecté. Les facteurs de confiance obtenus n'ont pas permis la détermination de la structure absolue (paramètre de Flack x = 0.7(2)). L'affinement des coordonnées atomiques et des PDA anisotropes des atomes autres que les atomes d'hydrogène conduit aux facteurs de confiance $R_1 = 0.076$ et $wR_2 = 0.22$, pour 1082 réflexions indépendantes et 71 paramètres. Les agitations thermiques restent toutefois élevées pour F(1) et F(2).

II.1.2 Détermination de la structure de $[H_3tren]_6{\cdot}(TaOF_6)_4{\cdot}(ZrF_7)_2{\cdot}3H_2O$

Une analyse EDX à l'aide d'un microscope électronique à balayage (Hitachi) a été effectuée sur le cristal utilisé pour la collecte des intensités (Figure 4, Chapitre II). Elle indique la présence de tantale et de zirconium dans un rapport atomique proche de 2.

Comme pour la phase $[H_3tren]_2{\cdot}(ZrF_7)_2{\cdot}9H_2O$, une solution est trouvée dans le groupe d'espace *R-3m* par application de la méthode de Patterson. Les atomes lourds occupent le même type de position 6c que les atomes de zirconium dans la phase nonahydratée ; un rapport Ta/Zr = 2 est imposé pour l'occupation de ces positions. Plusieurs cycles d'affinement de Fourier différence (SHELXL-97) donnent la position de tous les atomes autres que les atomes d'hydrogène. Un désordre de position lié à la présence de la symétrie miroir affecte alors tous les atomes de carbone, azote ou fluor. Une solution satisfaisante est alors trouvée dans le groupe *R32* non-centrosymétrique ; la structure absolue n'est pas déterminée compte tenu des valeurs des facteurs de confiance (paramètre de Flack x = 0.54(9)). Les positions des atomes d'hydrogène des groupements CH_2 et NH_3 sont alors imposées par application de l'option HFIX du programme SHELXL-97.

Les valeurs des facteurs de confiance, après affinement des positions atomiques et des PDA anisotropes, sont égales à $R_1 = 0.062$ et $wR_2 = 0.16$ pour 1127 réflexions indépendantes et 60 paramètres.

Tableau II.1 : Données cristallographiques de $[H_3tren]_2{\cdot}(ZrF_7)_2{\cdot}9H_2O$ et de $[H_3tren]_6{\cdot}(ZrF_7)_2(TaOF_6)_4{\cdot}3H_2O$

	$[H_3tren]_2{\cdot}(ZrF_7)_2{\cdot}9H_2O$	$[H_3tren]_6{\cdot}(TaOF_6)_4{\cdot}(ZrF_7)_2{\cdot}3H_2O$
Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	909.01	2641.77
Taille du cristal (mm^3)	0.35 × 0.30 × 0.08	0.15 × 0.15 × 0.04
Système cristallin / Groupe d'espace	Rhomboédrique / *R32*	
a_H (Å)	8.871(2)	8.758(2)
c_H (Å)	38.16(1)	30.112(9)
V ($Å^3$), Z	2601(2) / 3	2000(2) / 1
$\rho_{calc.}$ / $\rho_{exp.}$ ($g.cm^{-3}$)	1.74 / 1.74(3)	2.19 / non mesurée
μ (mm^{-1})	0.72	5.78
2θ (°)	55	70
T_{min}, T_{max}		0.66, 0.89
(hkl)	2 sets (hk*l* et -h-k-*l*) en -3 $\|h\| \leq 11$; $\|k\| \leq 11$; $\|l\| \leq 49$	1 set hk*l* en -3 $-14 \leq h \leq 7$; $0 \leq k \leq 14$; $0 \leq l \leq 48$
Réflexions mesurées/uniques/utilisées	3135 / 1341 / 1082	1939 / 1901 / 1127
Paramètres affinés / R(int)/R(sigma)	71 / 0.049/0.045	60 / - /0.079
R_1/wR_2 / Facteur de qualité de l'affinement	0.076/0.22/1.108	0.062 / 0.16 / 1.060
Schéma de pondération	$1/[\sigma^2(F_0^2)+(0.142P)^2+10.1P]$	$1/[\sigma^2(F_0^2)+(0.0714P)^2+4.58P]$
Densité électronique résiduelle ($e.Å^{-3}$)	-0.92/1.38	-0.94/1.47

Tableau II.2 : Coordonnées atomiques et PDA équivalents dans $[H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot 9H_2O$ et dans $[H_3tren]_6\cdot(TaOF_6)_4\cdot(ZrF_7)_2\cdot 3H_2O$

Atom	Site	x	y	z	$B_{eq.}$(Å^2)
Zr	6c	1/3	2/3	0.03960(3)	3.32(3)
Ta,Zr	*6c*	*-1/3*	*-2/3*	*0.04832(2)*	*2.79(2)*
F(1)	18f	0.141(2)	0.578(3)	0.0747(5)	25(1)
	18f	*-0.141(2)*	*-0.577(4)*	*0.0906(4)*	*13.5(5)*
F(2)	18f	0.215(2)	0.4103(8)	0.0280(1)	11.3(4)
	18f	*-0.184(3)*	*-0.420(1)*	*0.0329(3)*	*9.7(5)*
F(3)	6c	1/3	2/3	-0.0152(2)	5.1(1)
O(3)F(3)	*6c*	*-1/3*	*-2/3*	*-0.0191(3)*	*4.6(2)*
N(1)	6c	0	0	0.0882(2)	3.2(1)
	6c	*0*	*0*	*0.1124(4)*	*3.1(2)*
N(2)	18f	0.3085(7)	0.152(3)	0.0423(2)	5.7(2)
	18f	*-0.309(1)*	*-0.168(4)*	*0.0546(3)*	*5.7(4)*
C(1)	18f	0.173(1)	0.039(1)	0.1006(2)	4.3(2)
	18f	*-0.173(1)*	*-0.035(2)*	*0.1280(3)*	*4.1(2)*
C(2)	18f	0.322(1)	0.170(3)	0.0792(2)	4.5(2)
	18f	*-0.322(1)*	*-0.163(3)*	*0.1020(3)*	*4.7(2)*
O_w(1)	3a	0	0	0	2.5(1)
	3a	*0*	*0*	*0*	*2.9(2)*
O_w(2)	6c	0	0	0.1935(3)	5.2(2)
O_w(3)	18f	0.0315(9)	0.514(1)	0.1456(2)	6.4(2)

Tableau II.3 : Distances inter-atomiques (Å) dans $[H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot 9H_2O$ et dans $[H_3tren]_6\cdot(TaOF_6)_4\cdot(ZrF_7)_2\cdot 3H_2O$

$[H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot 9H_2O$			*$[H_3tren]_6\cdot(TaOF_6)_4\cdot(ZrF_7)_2\cdot 3H_2O$*		
Zr-F(1)	3 ×	1.99(1)	*(Zr,Ta)-F(1)*	*3 ×*	*1.936(9)*
Zr-F(2)	3 ×	2.020(6)	*(Zr,Ta)-F(2)*	*3 ×*	*1.940(7)*
Zr-F(3)		2.091(8)	*(Zr,Ta)-(O,F(3))*		*2.029(9)*
< Zr-F >		2.02	*< (Zr, Ta)-F >*		*1.95*
N(1)-C(1)	3 ×	1.477(9)	*N(1)-C(1)*	*3 ×*	*1.46(1)*
C(1)-C(2)		1.49(1)	*C(1)-C(2)*		*1.46(1)*
C(2)-N(2)		1.42(1)	*C(2)-N(2)*		*1.43(1)*
N(1)-N(2)	3 ×	2.95(1)	*N(1)-N(2)*	*3 ×*	*2.92(1)*
N(2)-N(2)	3 ×	4.10(3)	*N(2)-N(2)*	*3 ×*	*4.07(4)*
O_w(2)-O_w(3)	3 ×	2.811(7)			
O_w(3)-O_w(3')		2.80(2)			
O_w(3)-O_w(3'')		2.84(2)			
O_w(3)-F(1)		2.83(2)			
O_w(1)-N(2)	6 ×	2.867(6)	*O_w(1)-N(2)*	*6 ×*	*2.869(8)*
O_w(1)-H(3n2)	6 ×	2.09	*O_w(1)-H(3n2)*	*6 ×*	*2.14*
O_w(2)-H(2c2)	3 ×	2.78			
N(2)-F(2)		2.795(9)	*N(2)-F(2)*		*2.79(1)*
N(2)-F(2')		2.86(4)	*N(2)-F(2')*		*2.89(4)*
N(2)-F(2'')		2.93(3)	*N(2)-F(2'')*		*2.99(5)*
N(2)-F(3)		2.939(7)	*N(2)-(O,F(3))*		*2.916(9)*

II.1.3 Confirmation de la structure de $[H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot H_2O$

$[H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot H_2O$ est obtenu à 95°C par chauffage de $[H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot 9H_2O$ dans une chambre de diffraction en température (sous azote). Le diagramme de diffraction sur poudre est enregistré après refroidissement à température ambiante. La structure de $[H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot H_2O$ est confirmée par isotypie avec celle de $[H_3tren]_6\cdot(TaOF_6)_4\cdot(ZrF_7)_2\cdot 3H_2O$. Le Tableau II.4 reporte les conditions d'enregistrement et les données cristallographiques de $[H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot H_2O$.

Tableau II.4 : Données cristallographiques de $[H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot H_2O$

Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	764.93
Système cristallin / Groupe d'espace	Rhomboédrique / *R32*
a_H (Å), c_H (Å)	8.6813(4), 30.389(2)
V (Å^3), Z, $\rho_{calc.}$($g.cm^{-3}$)	1983.5(2), 1, 1.92
Diffractomètre	Philips X'Pert Pro
Radiation / $2\theta_{min}$, $2\theta_{max}$ (°)	Cu-K_α (1.54178 Å) / 5, 100
Mode de scan, incrément	Step scan, 0.017°
Temps de comptage (s/pas)	150
Nombre de réflexions / Paramètres affinés	695 / 10
Paramètres *U* / *V* / *W*	0.19(2) / 0.052(8) / 0.0021(6)
R_p(%) / R_{wp}(%) / $R_{exp.}$ (%)/ χ^2 / R_{Bragg}(%) / R_f (%)	23.2 / 24.0 / 4.02 / 35.7 / 14.6 / 8.30
Paramètres d'asymétrie	P_1 = 0.0332(2), P_2 = 0.0135(6)

Un affinement de profil des raies du diagramme de diffraction a été réalisé en mode " Full Pattern Matching " à l'aide du programme Fullprof [2]. Les facteurs de confiance sont les suivant : R_p = 12.5 % , R_{wp} = 13.3 %, $R_{exp.}$ = 3.9 % et χ^2 = 11.5 et les paramètres de maille sont : a_H = 8.677(1) Å et c_H = 30.374(3) Å. Un début d'affinement de type Rietveld [3] (Figure II.1) est alors conduit en introduisant les données structurales bloquées du composé $[H_3tren]_6\cdot(TaOF_6)_4\cdot(ZrF_7)_2\cdot 3H_2O$ et une correction d'orientation préférentielle de type (001). Les facteurs de confiance obtenus sont alors : R_p = 23.2%, R_{wp} = 24.0%, $R_{exp.}$ = 4.0% et χ^2 = 36, valeurs acceptables en fonction de la technique d'obtention du diagramme.

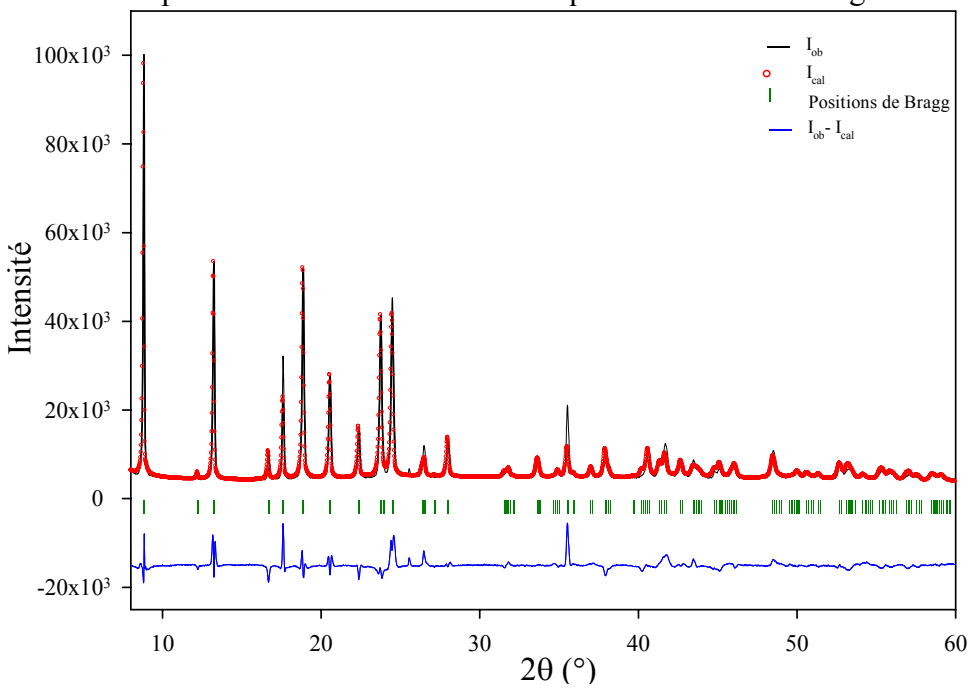


Figure II.1 : Diffractogrammes de rayons X expérimental, calculé et différence de $[H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot H_2O$

II.2 Description des structures

II.2.1 Description de [H3tren]2·(ZrF7)2·9H2O

Dans [H3*tren*]2·(ZrF7)2·9H2O (Figure II.2), le zirconium adopte une coordinence sept. Les polyèdres résultants sont des prismes trigonaux monocapés distordus ; les distances Zr-F sont comprises entre 1.99(1) et 2.09(1) Å. Les molécules d'eau sont réparties sur trois sites cristallographiques : $O_w(1)$ en 3a, $O_w(2)$ en 6c et $O_w(3)$ en 18f.

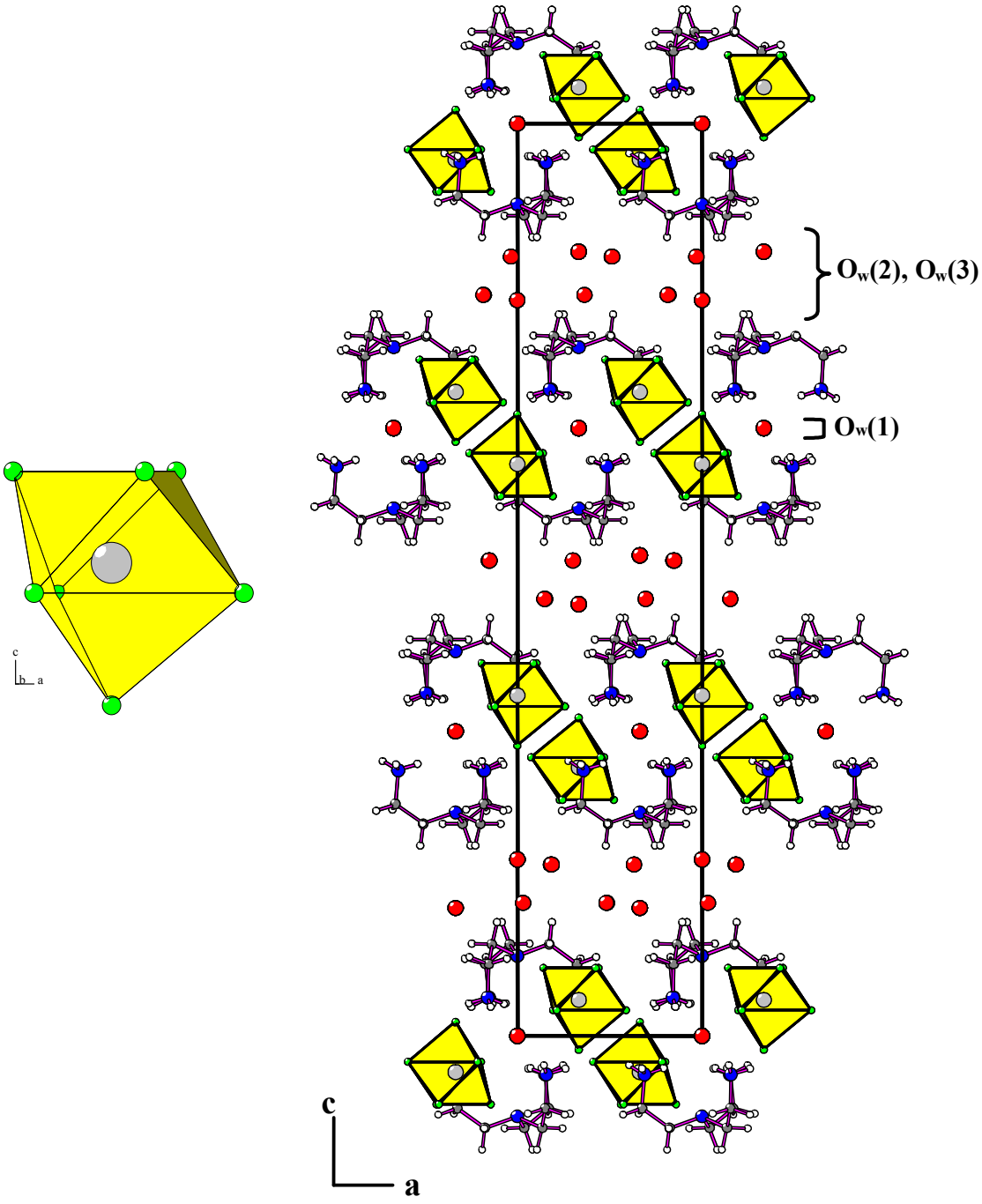


Figure II.2 : Projection selon [010] de [H3tren]2·(ZrF7)2·9H2O

Les cations $[H_3tren]^{3+}$ adoptent une configuration " araignée " avec trois distances courtes N(1)-N(2) entre les atomes d'azote primaire et tertiaires égales à 2.95(1) Å et trois distances N(2)-N(2)' égales à 3.98(2) Å. Deux cations $[H_3tren]^{3+}$ encapsulent une molécule d'eau ($O_w(1)$) (Figure II.3, droite) ; ces ensembles construisent, avec les anions $(ZrF_7)^{3-}$, des feuillets $_\infty\{[H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot H_2O\}$ (Figure II.3, gauche) parallèles aux plans (0001). Ces feuillets sont séparés par les molécules d'eau $O_w(2)$ et $O_w(3)$.

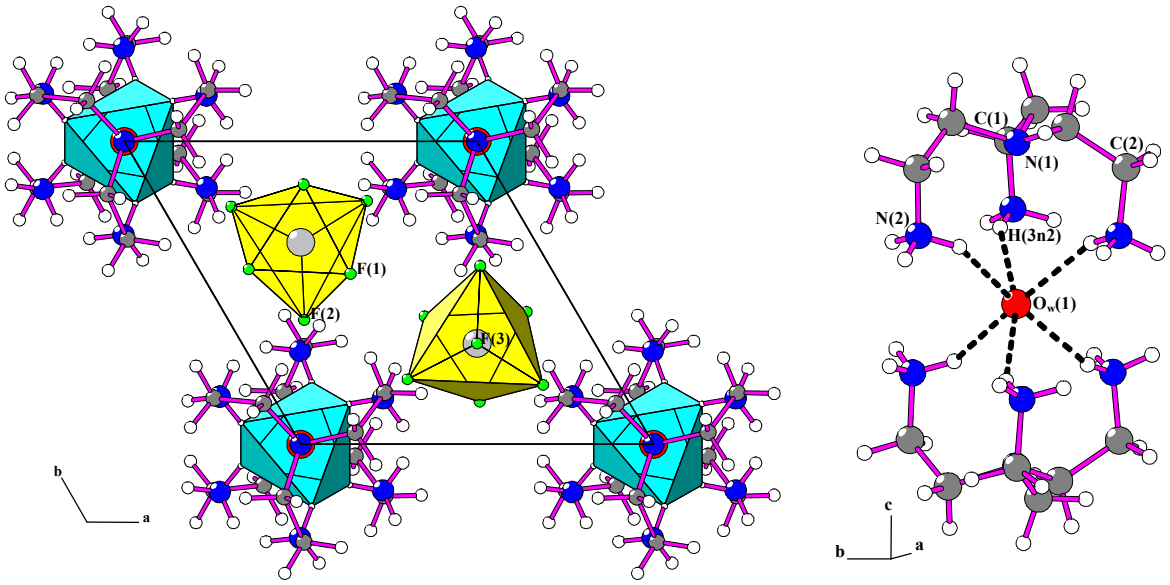


Figure II.3 : Feuillet $[H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot H_2O$ à $z \approx 0$ (gauche) et environnement de $O_w(1)$ dans $[H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot 9H_2O$ (droite)

Selon la classification de Jeffrey [4], deux types de liaisons hydrogène sont à distinguer dans cette structure. Les liaisons qui s'établissent entre $O_w(2)$ et les atomes d'hydrogène des groupements CH_2 des cations $[H_3tren]^{3+}$ (2.78 Å) et les liaisons entre $O_w(3)$ et les atomes de fluor des anions $(ZrF_7)^{3-}$ (2.83 Å), qualifiées de " très faibles " ; les liaisons échangées entre $O_w(1)$ et les groupements $N(2)H_3$ des atomes d'azote primaires (2.09 Å) sont considérées comme fortes.

Une description plus détaillée de l'environnement des cations $[H_3tren]^{3+}$ et des molécules d'eau sera présentée au Chapitre IV de ce manuscrit.

II.2.2 Description des structures isotypes $[H_3tren]_6\cdot(ZrF_7)_2(TaOF_6)_4\cdot 3H_2O$ et $[H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot H_2O$

Les structures de $[H_3tren]_6\cdot(ZrF_7)_2(TaOF_6)_4\cdot 3H_2O$ et $[H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot H_2O$ présentent de fortes corrélations avec celle de $[H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot 9H_2O$. Les paramètres de maille a (ou b) sont très similaires ainsi que les coordonnées atomiques |x| et |y| pour tous les atomes hormis les atomes d'hydrogène des groupements $N(2)H_3$. De plus les paramètres de position z sont fortement reliés par le rapport des paramètres c. Toutes ces caractéristiques impliquent que les polyèdres de coordination de $((Zr, Ta)OF)_7^{3-}$ sont similaires à ceux de $(ZrF_7)^{3-}$ dans $[H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot 9H_2O$, et que l'environnement des molécules d'eau $O_w(1)$ en 3a est quasiment le même dans les deux structures.

De ce fait, la structure de $[H_3tren]_6\cdot(ZrF_7)_2(TaOF_6)_4\cdot 3H_2O$ se décrit également à partir de feuillets infinis $[H_3tren]_2\cdot(Zr_{1/3}Ta_{2/3}O_{2/3}F_{19/3})_2\cdot H_2O$ (Figure II.4, gauche). Une légère différence entre $[H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot H_2O$ et $[H_3tren]_6\cdot(ZrF_7)_2(TaOF_6)_4\cdot 3H_2O$ se situe au niveau de la position des groupements NH_3, qui est décalée pour le premier composé (Figure II.3, gauche) et elle est éclipsée pour le second.

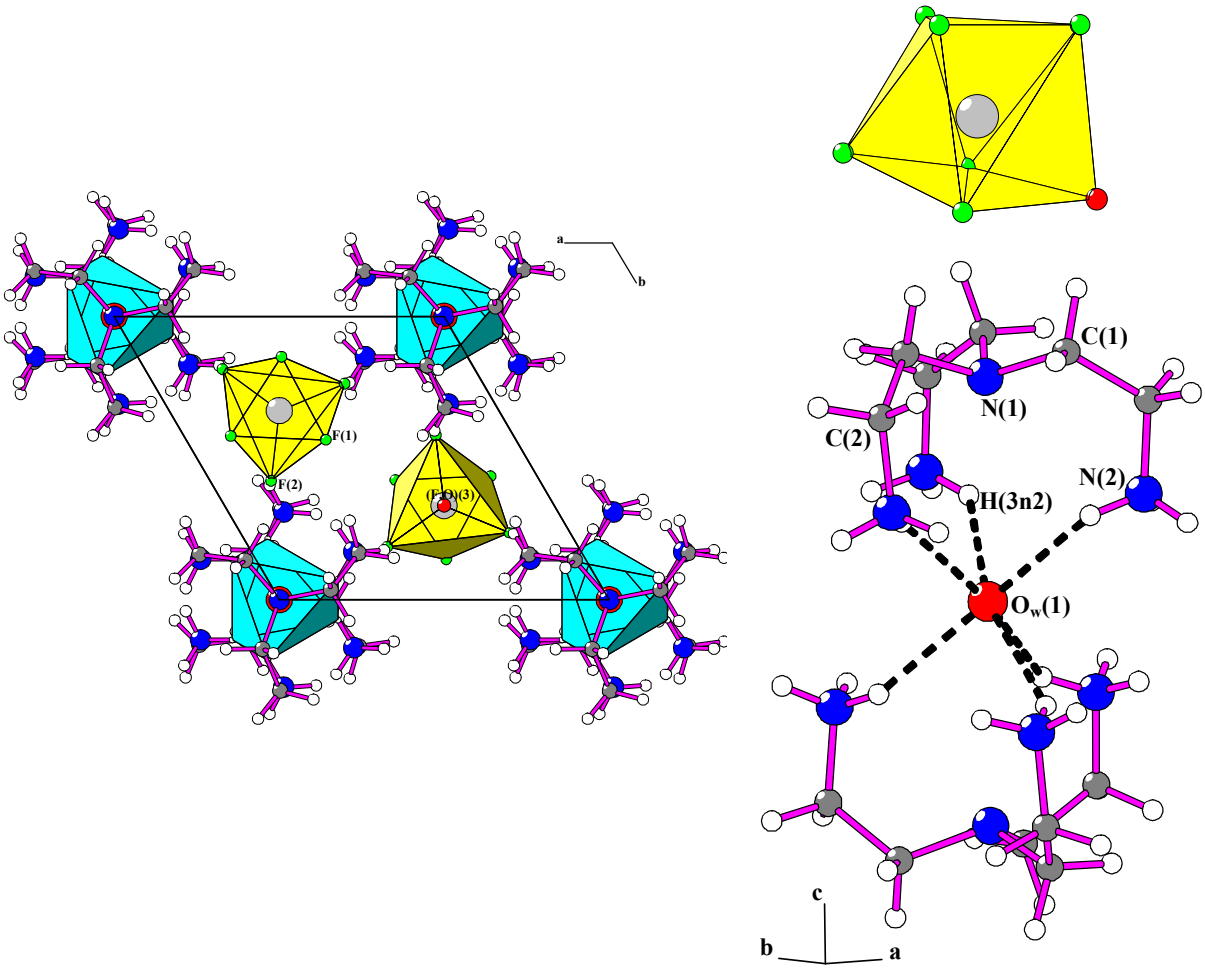


Figure II.4 : Feuillet $[H_3tren]_2{\cdot}(Zr_{1/3}Ta_{2/3}O_{2/3}F_{19/3})_2{\cdot}H_2O$ à $z \approx 0$ (gauche) et environnement de $O_w(1)$ dans $[H_3tren]_6{\cdot}(ZrF_7)_2(TaOF_6)_4{\cdot}3H_2O$ (droite)

III

$[H_3tren]_4\cdot(ZrF_8)_3\cdot 4H_2O$

Pour $1 \leq [tren]/[ZrF_4] \leq 4$ et $0.8 \leq [HF]/[ZrF_4] \leq 18$, des cristaux cubiques de $[H_3tren]_4\cdot(ZrF_8)_3\cdot 4H_2O$ sont obtenus simultanément avec une poudre microcristalline de $[H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot H_2O$. Le domaine de cristallisation de $[H_3tren]_4\cdot(ZrF_8)_3\cdot 4H_2O$ est relativement restreint par rapport à celui de la phase $[H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot 9H_2O$.

III.1 Détermination structurale de $[H_3tren]_4\cdot(ZrF_8)_3\cdot 4H_2O$

Les paramètres de maille de $[H_3tren]_4\cdot(ZrF_8)_3\cdot 4H_2O$ résultent de la recherche aléatoire de 16 réflexions à partir d'un cristal de dimension 0.14 × 0.14 × 0.15 mm. La maille est cubique avec a = 13.66(1) Å. Les principales données cristallographiques sont résumées au Tableau III.1.

Tableau III.1 : Données cristallographiques de $[H_3tren]_4\cdot(ZrF_8)_3\cdot 4H_2O$

Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	1397.91
Taille du cristal (mm^3)	0.14 × 0.14 × 0.15
Système cristallin	Cubique
Groupe d'espace	*I23*
a (Å)	13.66 (1)
V ($Å^3$), Z	2549(2), 2
$\rho_{calc.}$ ($g.cm^{-3}$) / μ (mm^{-1})	1.83 / 0.74
2θ (°) / $T_{min.}$, $T_{max.}$	4-70 / 0.889, 0.912
(hkl) (2 sets hk*l* et –h-k-*l* en m-3)	$-12 \leq \lvert h \rvert \leq 13$; $\lvert k \rvert \leq 13$; $-18 \leq l \leq 19$
Coefficient d'extinction secondaire	$0.5(2)\times10^{-5}$
Paramètre de Flack x	0.05(23)
Réflexions mesurées/uniques/utilisées	1653 / 1086 / 850
Paramètres affinés / R(int)/R(sigma)	58 / - / 0.045
R_1/wR_2 / Facteur de qualité de l'affinement	0.073/0.21 / 1.09
Schéma de pondération	$1/[\sigma^2(F_0^2)+(0.136P)^2+4.31P]$
Densité électronique résiduelle ($e.Å^{-3}$)	-0.70/1.26

L'analyse de l'intensité des réflexions enregistrées conduit à exclure, d'emblée, la classe de symétrie m-3m (R_{int} = 0.19) et à retenir la classe m-3. La seule condition d'existence observée (hkl, h+k+l = 2n), compatible avec le mode de réseau I, conduit aux groupes spatiaux *Im-3*, *I23* et *$I2_13$*. Une solution satisfaisante a été obtenue seulement dans le groupe *I23*.

L'interprétation de la carte de Patterson permet de localiser les atomes de zirconium en position 6b (R = 0.26). Plusieurs séquences d'affinement et de synthèse de Fourier différence révèlent les positions des atomes de fluor, d'oxygène, de carbone et d'azote distingués par des considérations de distances. Les positions des atomes d'hydrogène du cation organique sont localisées à l'aide de l'option HFIX.

L'affinement des coordonnées atomiques et des PDA équivalents des atomes (hormis les atomes d'hydrogène) (Tableau III.2) conduit aux facteurs de reliabillité R_1 = 0.073 et wR_2 = 0.21 pour 850 réflexions utilisées et 58 paramètres.

Dans le Tableau III.3, sont données les principales distances inter-atomiques observées dans $[H_3tren]_4\cdot(ZrF_8)_3\cdot4H_2O$.

Tableau III.2 : Coordonnées atomiques et PDA équivalents dans $[H_3tren]_4\cdot(ZrF_8)_3\cdot4H_2O$

Atome	Site	x	y	z	$B_{éq}$ (Å^2)
Zr	6b	0	1/2	1/2	2.88(3)
F(1)	24f	0.0436(8)	0.3908(8)	0.5931(9)	11.0(4)
F(2)	24f	0.1165(9)	0.5658(8)	0.5743(8)	9.7(3)
N(1)	8c	0.1458(5)	x	x	3.5(2)
N(2)	24f	0.3281(6)	0.0879(6)	0.2511(5)	4.0(1)
C(1)	24f	0.1949(8)	0.0484(7)	0.1410(7)	4.5(2)
C(2)	24f	0.2469(6)	0.0246(6)	0.2364(6)	3.3(1)
O_W	8c	0.2795(5)	x	x	3.3(2)

Tableau III.3 : Principales distances inter-atomiques (Å) dans $[H_3tren]_4\cdot(ZrF_8)_3\cdot4H_2O$

Zr-F(1)	4 ×	2.047(9)	N(1)-C(1)	3 ×	1.49(1)
Zr-F(2)	4 ×	2.090(9)	C(1)-C(2)	3 ×	1.52(1)
<Zr-F>		2.07	C(2)-N(2)	3 ×	1.42(1)
O_w(1)-N(1)		3.16(1)			
O_w(1)-N(2)	3 ×	2.73(1)	N(1)-N(2)	3 ×	2.98(1)
O_w(1)-H(3n2)	3 ×	1.87	N(2)-N(2)	3 ×	4.10(1)

III.2 Description de la structure de $[H_3tren]_4\cdot(ZrF_8)_3\cdot4H_2O$

Dans $[H_3tren]_4\cdot(ZrF_8)_3\cdot4H_2O$ (Figure III.1), les atomes de zirconium adoptent une coordinence huit et forment des dodécaèdres $(ZrF_8)^{4-}$ isolés et légèrement distordus (d_{Zr-F} : 2.047(9) et 2.090(9) Å).

Les atomes O_w et N(1) sont placés sur un axe 3 (positions 8c). Chaque molécule d'eau est liée à un cation $[H_3tren]^{3+}$ en configuration " araignée " ($d_{O\cdots H(3n2)}$ = 1.87 Å) (Figure III.2, droite). Six polyèdres $(ZrF_8)^{4-}$ engagent des liaisons hydrogène avec un cation $[H_3tren]^{3+}$ ($1.96 \leq d_{F\cdots H} \leq 2.11$ Å) (Figure III.2, gauche). Par ailleurs, il est à noter que $[H_3tren]_4\cdot(ZrF_8)_3\cdot4H_2O$ est le premier fluorozirconate hybride comportant des polyèdres $(ZrF_8)^{4-}$ isolés.

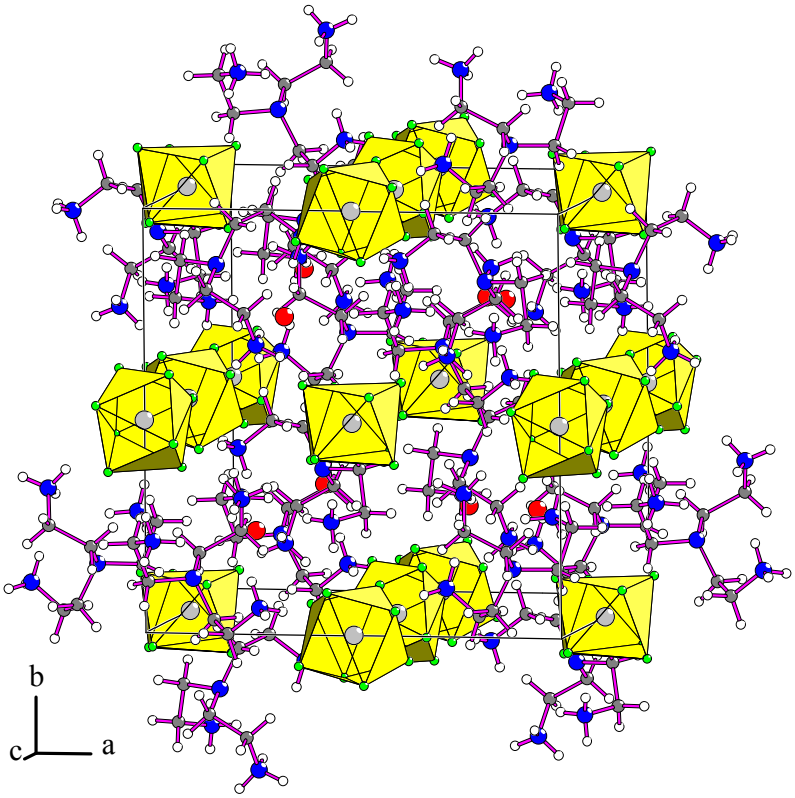


Figure III.1 : Vue en perspective de la structure de $[H_3tren]_4\cdot(ZrF_8)_3\cdot 4H_2O$

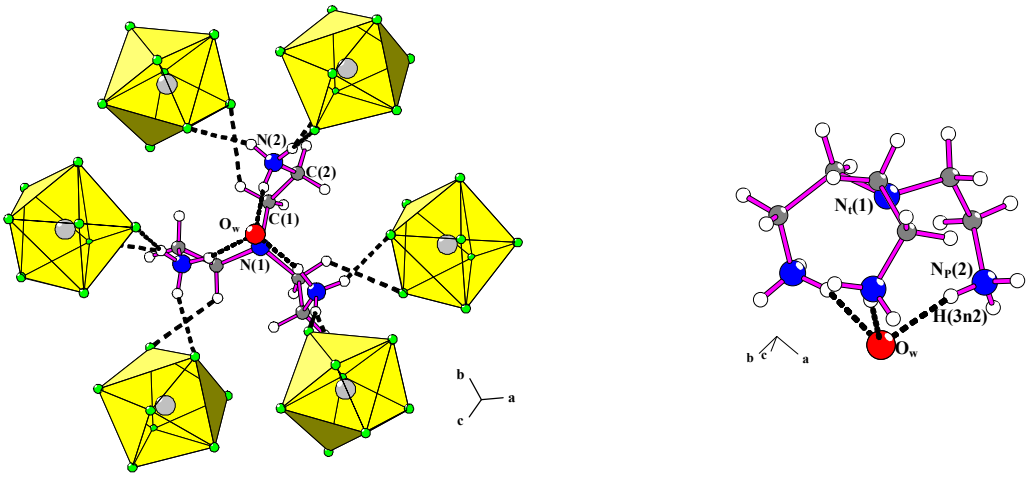


Figure III.2 : Environnement de $[H_3tren]^{3+}$ par les polyèdres $(ZrF_8)^{4-}$ (gauche) et environnement d'une molécule d'eau (droite) dans $[H_3tren]_4\cdot(ZrF_8)_3\cdot 4H_2O$

IV

[H4*tren*]·(TaF7)2·H2O et [H4*tren*]·(TaF7)2

[H4*tren*]·(TaF7)2·H2O et [H4*tren*]·(TaF7)2 ont été élaborés par évaporation à basse température d'une solution résultant de l'attaque de Ta_2O_5 par HF (40%) et additionnée de l'amine *tren* selon la procédure mentionnée au Chapitre II. Des cristaux des deux composés sont obtenus simultanément ainsi qu'une poudre non identifiée.

IV.1 Détermination des structures de [H4tren]·(TaF7)2·H2O et [H4tren]·(TaF7)2

Les paramètres de maille monoclinique de [H4*tren*]·(TaF7)2·H2O et [H4*tren*]·(TaF7)2 ont été obtenus à partir d'une recherche aléatoire de 30 réflexions. Les conditions d'extinction portant sur les réflexions enregistrées (h0l, l = 2n et 0k0, k = 2n) conduisent au groupe d'espace $P2_1/c$. Les principales caractéristiques cristallographiques de ces deux phases apparaissent au Tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Données cristallographiques de [H4*tren*]·(TaF7)2·H2O et [H4*tren*]·(TaF7)2

	[H4*tren*]·(TaF7)2·H2O	[H4*tren*]·(TaF7)2
Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	796.16	778.16
Taille du cristal (mm^3)	0.26 × 0.26 × 0.20	0.15 × 0.12 × 0.07
Système cristallin / Groupe d'espace	Monoclinique / $P2_1/c$	
a (Å)	7.657(3)	8.43(1)
b (Å)	17.202(6)	13.22(1)
c (Å)	14.361(5)	16.39(3)
β (°)	108.99(2)	109.4(1)
V ($Å^3$) / Z / $\rho_{calc.}$ ($g\ cm^{-3}$)	1788.6(7) / 4 / 2.96	1723(3) / 4 / 3.00
μ (mm^{-1})	12.37	12.83
$2\theta_{max}$ (°)	60	50
$T_{min.}$, $T_{max.}$	0.073, 0.179	0.255, 0.364
Réflexions mesurées/uniques/utilisées	5331 / 5145 / 4361	3590 / 2973 / 1809
hk*l*	$\|h\| \le 10$; $0 \le k \le 24$; $0 \le l \le 20$	$\|h\| \le 10$; $-10 \le k \le 24$; $-17 \le l \le 19$
Paramètres affinés	256	187
R_1/wR_2 / Facteur de reliabilité	0.053/0.14 / 1.10	0.074/0.20 / 1.06
Schéma de pondération	$1/[\sigma^2(F_0^2)+(0.0965P)^2+6.21P]$	$1/[\sigma^2(F_0^2)+(0.1022P)^2+11.7P]$
Densité électronique résiduelle ($e\ Å^{-3}$)	-2.93, 7.19	-3.13, 3.21

IV.1.1 Détermination de la structure de $[H_4tren]\cdot(TaF_7)_2\cdot H_2O$

L'analyse de la carte de Patterson permet de localiser les atomes de tantale sur deux sites cristallographiques (position générale 4e). Plusieurs séquences d'affinement et de synthèse de Fourier différence révèlent alors les positions (4e) des atomes F, C, N et O, distinguées par des considérations de distance. Les coordonnées des atomes d'hydrogène des groupements CH_2 et NH_3 ont été imposées par application de l'option HFIX du programme SHELXL-97. L'option DFIX du même programme a permis de localiser les atomes d'hydrogène des molécules d'eau en imposant des contraintes en distance. L'équilibre des charges est obtenu en tétraprotonant les cations *tren*. L'affinement final conduit aux facteurs de confiance $R_1 = 0.053$ et $wR_2 = 0.14$ pour 4361 réflexions et 256 paramètres. Les Tableaux IV.2 et IV.3 rassemblent respectivement les coordonnées atomiques, les PDA isotropes équivalents et les principales valeurs des distances inter-atomiques.

Tableau IV.2 : Coordonnées atomiques et PDA équivalents dans $[H_4tren]\cdot(TaF_7)_2\cdot H_2O$

Atome	x	y	z	$B_{éq.}$ (Å^2)
Ta(1)	0.04832(4)	0.05603(2)	0.33475(3)	1.855(9)
Ta(2)	0.26697(4)	0.82539(2)	0.10611(2)	1.522(9)
F(1)	0.007(1)	0.0854(5)	0.2022(5)	4.9(2)
F(2)	-0.1660(9)	0.0727(4)	-0.1153(7)	4.0(2)
F(3)	0.092(1)	-0.0543(4)	0.3361(7)	4.6(2)
F(4)	-0.2434(8)	0.2204(4)	-0.2242(4)	2.7(1)
F(5)	-0.369(1)	0.1218(4)	-0.0184(6)	4.1(1)
F(6)	-0.121(1)	0.1006(5)	0.392(7)	4.6(1)
F(7)	0.189(1)	0.0381(5)	0.4729(5)	4.0(1)
F(8)	-0.2080(8)	0.2493(4)	0.0004(5)	3.0(1)
F(9)	0.139(1)	0.1617(4)	0.3575(6)	4.1(1)
F(10)	-0.472(1)	0.1202(3)	-0.2066(4)	2.6(1)
F(11)	-0.1904(9)	0.0065(5)	0.2652(7)	4.4(2)
F(12)	-0.4802(7)	0.2476(4)	-0.1416(4)	2.5(1)
F(13)	-0.0013(7)	0.1883(3)	-0.0655(4)	2.3(1)
F(14)	0.308(1)	0.0483(5)	0.3297(7)	4.6(2)
N(1)	0.3622(9)	0.2646(4)	0.1384(5)	1.50(9)
N(2)	0.168(1)	0.3378(6)	0.2906(6)	2.7(1)
N(3)	0.595(1)	0.391(0)	0.9935(5)	2.0(1)
N(4)	0.445(1)	0.0484(5)	0.1698(7)	2.6(1)
C(1)	0.186(1)	0.3102(5)	0.1233(6)	1.7(1)
C(2)	0.089(1)	0.2941(5)	0.1978(7)	2.1(1)
C(3)	0.445(1)	0.2896(5)	0.0611(6)	2.0(1)
C(4)	0.536(1)	0.3685(5)	0.0796(6)	2.1(1)
C(5)	0.328(1)	0.1794(5)	0.1342(8)	2.4(1)
C(6)	0.502(1)	0.1311(5)	0.1740(7)	2.2(1)
O_w	0.223(1)	0.0385(6)	-0.0423(7)	3.9(2)

Tableau IV.3 : Distances inter-atomiques (Å) dans $[H_4tren]\cdot(TaF_7)_2\cdot H_2O$

Ta(1)-F(1)	1.894(7)	Ta(2)-F(5)	1.914(7)
Ta(1)-F(6)	1.908(7)	Ta(2)-F(4)	1.930(5)
Ta(1)-F(3)	1.925(6)	Ta(2)-F(8)	1.936(6)
Ta(1)-F(9)	1.934(7)	Ta(2)-F(2)	1.937(6)
Ta(1)-F(7)	1.950(7)	Ta(2)-F(13)	1.940(5)
Ta(1)-F(11)	1.969(7)	Ta(2)-F(10)	1.988(5)
Ta(1)-F(14)	2.019(7)	Ta(2)-F(12)	1.990(5)
<Ta(1)-F>	1.94	<Ta(2)-F>	1.95

N(1)-C(5)	1.49(1)	N(1)····F(10)	2.943(9)
N(1)-C(3)	1.51(1)	N(1)····F(12)	3.001(9)
N(1)-C(1)	1.52(1)	N(1)····F(4)	3.034(9)
N(2)-C(2)	1.48(1)	N(2)····F(13)	2.811(9)
N(4)-C(6)	1.48(1)	N(2)····F(10)	2.83(1)
N(3)-C(4)	1.50(1)	N(2)····F(3)	2.89(1)
N(1)-N(2)	3.27(1)	N(2)····F(12)	2.94(1)
N(1)-N(4)	3.77(1)	N(2)····F(11)	3.03(1)
N(1)-N(3)	3.83(1)	N(3)····F(14)	2.84(1)
C(1)-C(2)	1.51(1)	N(3)····F(8)	2.85(1)
C(3)-C(4)	1.51(1)	N(3)····F(3)	2.97(1)
C(5)-C(6)	1.52(1)	N(3)····F(7)	2.97(1)
		N(3)····F(12)	3.07(1)
O_w-N(4)	2.97(1)	N(4)····F(11)	2.77(1)
O_w-N(2)	3.13(1)	N(4)····F(14)	2.82(1)
O_w-F(2)	2.88(1)	N(4)····F(2)	2.90(1)
O_w-F(13)	3.05(1)		

IV.1.2 Détermination de la structure de [H4tren]·(TaF7)2

La structure de [H4*tren*]·$(TaF_7)_2$ a été déterminée d'une façon analogue à celle de [H4*tren*]·$(TaF_7)_2$·H_2O. Seuls les PDA des atomes de tantale et de fluor ont été affinés de façon anisotrope. L'affinement final converge pour donner les facteurs de confiance $R_1 = 0.074$ et $wR_2 = 0.20$.

Au Tableau IV.4 apparaissent les paramètres de position ainsi que les PDA isotropes de [H4*tren*]·$(TaF_7)_2$; les principales distances inter-atomiques sont données au Tableau IV.5.

Tableau IV.4 : Coordonnées atomiques et PDA équivalents dans [H4*tren*]·$(TaF_7)_2$

Atome	x	y	z	$B_{éq.}$ (Å^2)
Ta(1)	0.1516(1)	0.03103(9)	0.32155(8)	2.91(3)
Ta(2)	0.3046(1)	0.83299(7)	0.06285(7)	1.91(3)
F(1)	0.110(2)	0.773(1)	-0.016(1)	3.7(3)
F(2)	0.023(2)	-0.090(1)	0.272(1)	3.8(3)
F(3)	0.309(2)	0.098(1)	0.420(1)	3.5(3)
F(4)	0.503(2)	0.890(1)	0.143(1)	4.4(4)
F(5)	0.416(2)	0.749(1)	-0.005(1)	3.5(3)
F(6)	0.356(2)	0.925(1)	-0.020(1)	4.4(4)
F(7)	0.373(3)	0.706(1)	0.127(1)	4.6(4)
F(8)	0.214(2)	0.831(1)	0.159(1)	4.5(4)
F(9)	0.313(2)	-0.076(1)	0.371(1)	5.1(4)
F(10)	0.166(2)	0.952(1)	0.050(1)	3.9(4)
F(11)	0.013(3)	0.070(2)	0.206(1)	5.5(5)
F(12)	0.320(3)	0.059(2)	0.273(1)	6.4(6)
F(13)	0.076(3)	-0.021(2)	0.417(1)	7.3(7)
F(14)	0.007(3)	0.130(2)	0.335(2)	11(1)
N(1)	0.368(2)	0.237(1)	0.594(1)	1.9(4)
C(1)	0.275(2)	0.326(1)	0.549(1)	2.2(4)
C(2)	0.200(3)	0.312(2)	0.454(1)	1.6(4)
N(2)	0.137(3)	0.412(2)	0.411(1)	2.4(4)
C(4)	0.623(3)	0.330(2)	0.693(2)	2.7(5)
N(3)	0.773(3)	0.274(2)	0.687(2)	3.4(5)
C(5)	0.236(3)	0.153(2)	0.596(2)	2.9(5)
C(6)	0.313(4)	0.056(2)	0.636(2)	2.8(5)
N(4)	0.355(5)	-0.011(3)	0.574(2)	6.8(8)

Tableau IV.5 : Distances inter-atomiques (Å) dans $[H_4tren]\cdot(TaF_7)_2$

Ta(1)-F(14)	1.86(2)	Ta(2)-F(1)	1.89(2)
Ta(1)-F(12)	1.88(2)	Ta(2)-F(4)	1.90(2)
Ta(1)-F(3)	1.93(2)	Ta(2)-F(10)	1.93(1)
Ta(1)-F(11)	1.93(2)	Ta(2)-F(8)	1.96(2)
Ta(1)-F(9)	1.95(2)	Ta(2)-F(7)	1.96(2)
Ta(1)-F(2)	1.95(2)	Ta(2)-F(6)	1.97(2)
Ta(1)-F(13)	2.00(2)	Ta(2)-F(5)	2.01(1)
<Ta(1)-F>	1.93	<Ta(2)-F>	1.94
N(1)-C(1)	1.47(3)	N(3)····F(11)	2.83(3)
N(1)-C(3)	1.50(3)	N(3)····F(8)	2.85(3)
N(1)-C(5)	1.57(3)	N(3)····F(14)	2.86(3)
N(4)-C(6)	1.48(4)	N(3)····F(5)	2.90(3)
N(2)-C(2)	1.51(3)	N(3)····F(2)	2.92(3)
N(3)-C(4)	1.50(3)	N(2)····F(2)	2.86(3)
C(1)-C(2)	1.48(3)	N(2)····F(10)	2.87(3)
C(5)-C(6)	1.49(4)	N(4)····F(7)	2.70(4)
C(3)-C(4)	1.51(4)	N(4)····F(9)	2.85(4)
N(1)-N(3)	3.27(3)	N(4)····F(13)	2.86(4)
N(1)-N(4)	3.28(4)	N(1)····F(5)	2.70(3)
N(1)-N(2)	3.79(3)	N(2)····F(6)	2.82(3)

IV.2 Description des structures de $[H_4tren]\cdot(TaF_7)_2\cdot H_2O$ et $[H_4tren]\cdot(TaF_7)_2$

Les projections (010) de $[H_4tren]\cdot(TaF_7)_2\cdot H_2O$ et de $[H_4tren]\cdot(TaF_7)_2$ apparaissent à la Figure IV.1.

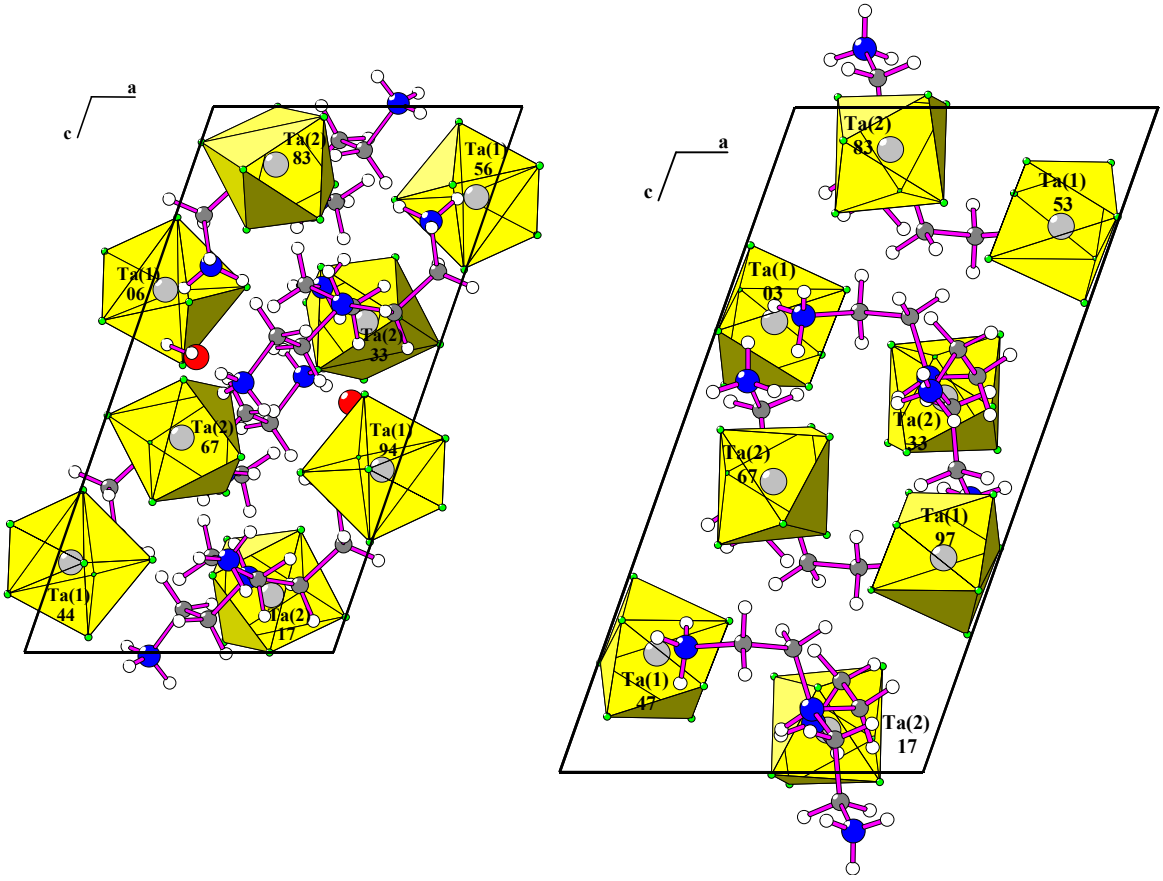


Figure IV.1 : Projection (010) de $[H_4tren]\cdot(TaF_7)_2\cdot H_2O$ (gauche) et $[H_4tren]\cdot(TaF_7)_2$ (droite)

Dans les deux structures, les coordonnées relatives des atomes de tantale en coordinence 7 sont approximativement similaires. Dans [H4*tren*]·(TaF7)2·H2O, le polyèdre de coordination, de type (3:3:1), est un prisme trigonal monocapé isolé $(TaF_7)^{2-}$ fréquemment rencontré dans les fluorotantalates avec des distances Ta-F comprises entre 1.89 et 2.02 Å. Dans [H4*tren*]·(TaF7)2, le premier type d'atome de tantale Ta(1) adopte la même coordination prismatique trigonale que dans [H4*tren*]·(TaF7)2·H2O ($1.86 \leq d_{Ta\text{-}F} \leq 2.00$ Å) alors que la coordinence des atomes de tantale Ta(2) (1:5:1) est originale (Figure IV.2, droite). Elle correspond à des bipyramides pentagonales avec des distances Ta-$F_{ax.}$ de 1.89 et 1.90 Å légèrement inférieures aux distances Ta-$F_{éq.}$ comprises entre 1.93 et 2.01 Å.

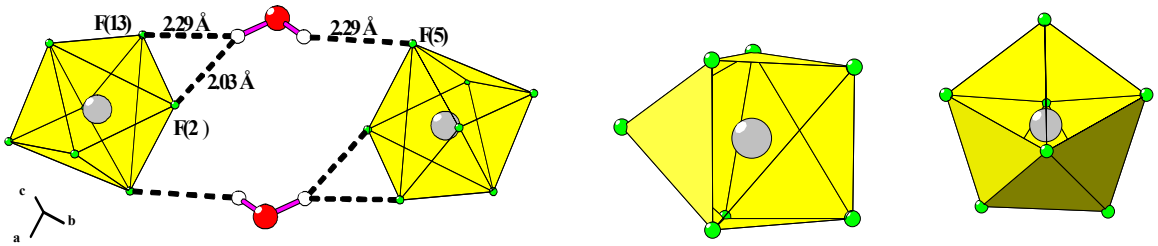


Figure IV.2 : Clusters (Ta(2)F7)2·(H2O)2 (gauche), polyèdres $(Ta(1)F_7)^{2-}$ (3:3:1) (centre) et $(Ta(2)F_7)^{2-}$ (1:5:1) (droite) dans [H4tren]·(TaF7)2·H2O

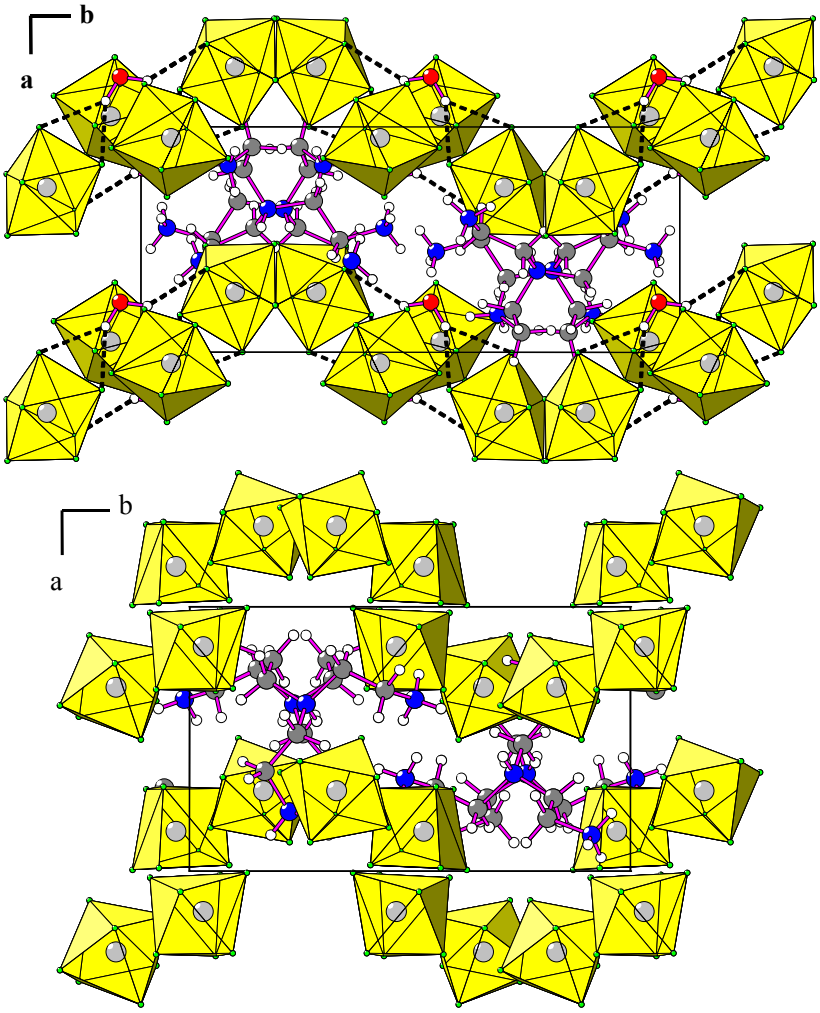


Figure IV.3 : Feuillets ondulés (100) dans [H4tren]·(TaF7)2·H2O (haut) et dans [H4tren]·(TaF7)2 (bas)

Dans $[H_4tren]\cdot(TaF_7)_2\cdot H_2O$ et dans $[H_4tren]\cdot(TaF_7)_2$, chaque cation $[H_4tren]^{4+}$ échange des liaisons hydrogène avec neuf entités $(TaF_7)^{2-}$ voisines (Figure VI.5) appartenant à deux feuillets consécutifs. Les longueurs de liaisons H···F sont de l'ordre de 1.93 à 2.42 Å pour le composé hydraté et de 1.86 à 2.30 Å pour le composé anhydre. Les angles N-H····F se situent dans le domaine angulaire 115-171° pour $[H_4tren]\cdot(TaF_7)_2\cdot H_2O$ et 127-166° pour $[H_4tren]\cdot(TaF_7)_2$.

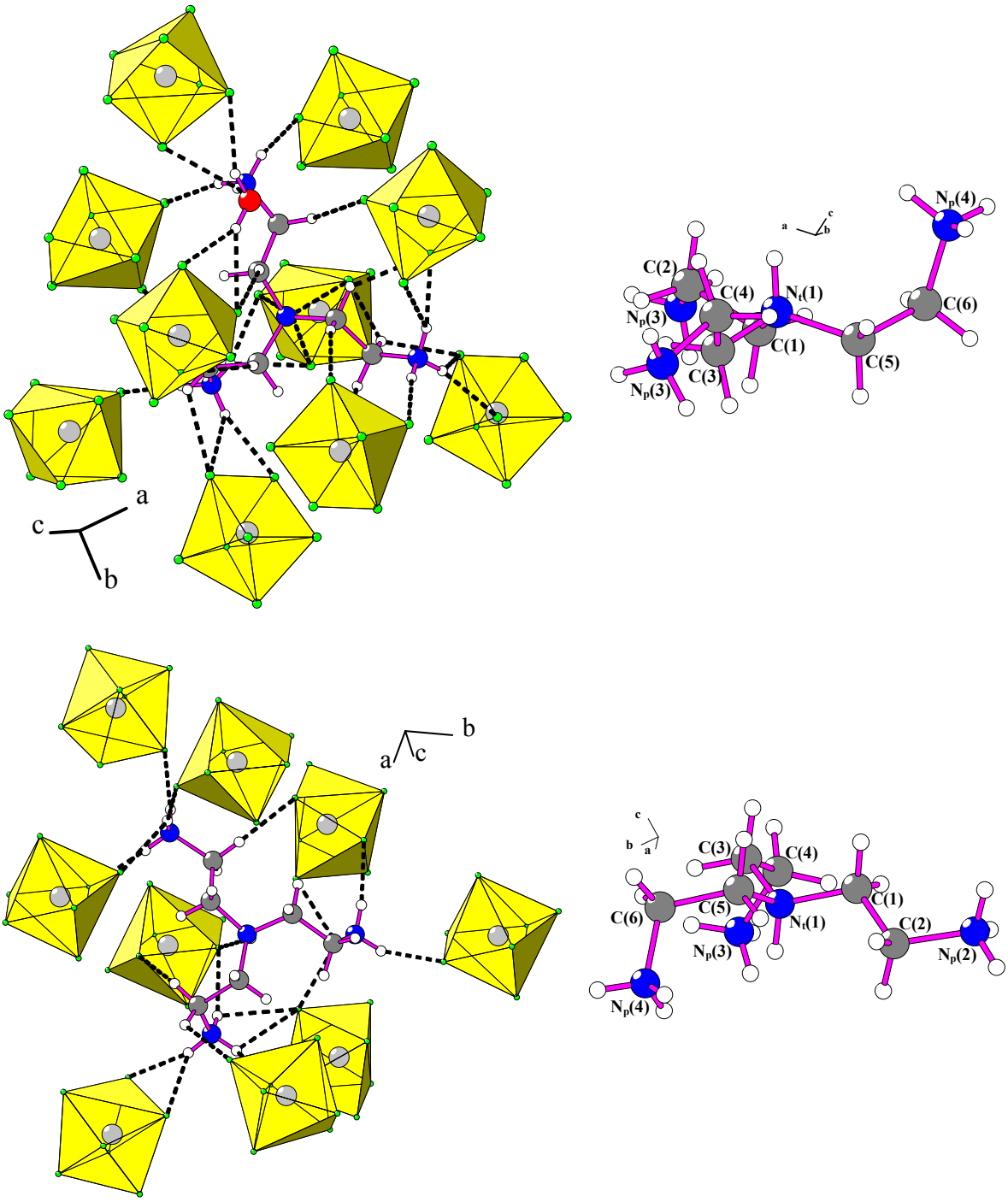


Figure IV.5 : Liaisons hydrogène échangées entre $[H_4tren]^{4+}$ et les polyèdres $(TaF_7)^{2-}$ voisins dans $[H_4tren]\cdot(TaF_7)_2\cdot H_2O$ (haut) et dans $[H_4tren]\cdot(TaF_7)_2$ (bas)

Il est à noter que l'atome d'hydrogène du groupement amine tertiaire pointe vers une même face triangulaire d'un polyèdre $(TaF_7)^{2-}$ voisin dans $[H_4tren]\cdot(TaF_7)_2\cdot H_2O$ et vers un seul sommet du polyèdre dans $[H_4tren]\cdot(TaF_7)_2$.

IV.3 Analyse thermogravimétrique de [H4*tren*]·(TaF7)2·H2O et [H4*tren*]·(TaF7)2

L'analyse thermique réalisée sur des cristaux broyés de chacune des phases indique deux pertes de masse consécutives. Pour [H4*tren*]·(TaF7)2·H2O (Figure IV.6, haut), la première perte, qui débute à 80°C et s'achève vers 150°C, est attribuée simultanément à la déshydratation et au départ d'une molécule de HF ($\%_{exp.} = 4.8$, $\%_{théo.} = 4.8$). Pour [H4*tren*]·(TaF7)2 (Figure IV.6, bas), cette première perte est attribuée uniquement au départ d'une molécule de HF ($\%_{exp.} = 2.7$, $\%_{théo.} = 2.6$). Pour les deux composés, la seconde perte commence au voisinage de 200°C pour finir à 600°C environ. L'analyse des résidus par diffraction des rayons X indique l'obtention de phases amorphes.

Il faut noter qu'à température ambiante, des cristaux broyés de [H4*tren*]·(TaF7)2 redonnent, au bout de quelques jours à l'air, la phase hydratée [H4*tren*]·(TaF7)2·H2O.

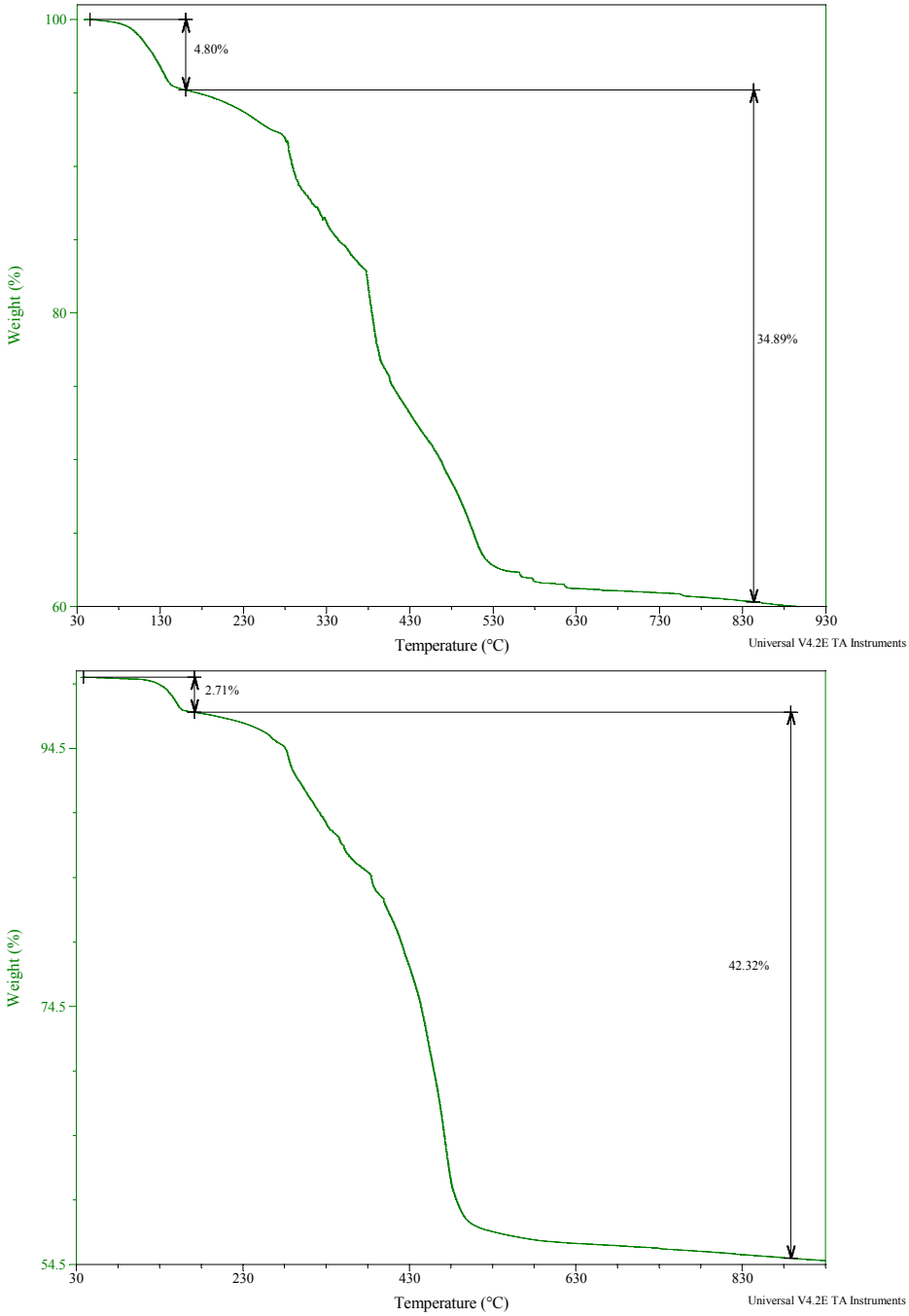


Figure IV.6 : Thermogrammes de [H4tren]·(TaF7)2·H2O (haut) et de [H4tren]·(TaF7)2 (bas)

V

[H₂*dabco*]·(Zr₂F₁₀)·1.5H₂O et [H₂*dabco*]·(Zr₂F₁₀)

L'évaporation, à 50°C environ, d'une solution fluorée issue de l'attaque de ZrO_2 par HF (40%) et addition de l'amine 1,4-diazabicyclo[2.2.2]-octane (*dabco*) a été conduite pour des valeurs du rapport [*dabco*]/[ZrO_2] comprises entre 0.02 et 1. [H_2*dabco*]·(Zr_2F_{10})·1.5H_2O, obtenu pour 0.5, est le premier fluorozirconate à structure monodimensionnelle (1D) engageant l'amine *dabco* comme agent structurant.

V.1 Détermination de la structure de [H₂*dabco*]·(Zr₂F₁₀)·1.5H₂O

Les principales données cristallographiques de [H_2*dabco*]·(Zr_2F_{10})·1.5H_2O apparaissent au Tableau V.1.

Tableau V.1 : Données cristallographiques de [H_2*dabco*]·(Zr_2F_{10})·1.5H_2O

Masse molaire (g.mol^{-1})	513.63
Taille du cristal (mm^3)	0.11×0.16×0.50
Système cristallin, Groupe d'espace	Monoclinique, *C2/m*
a (Å)	19.598(8)
b (Å)	6.658(3)
c (Å)	10.891(3)
β (°)	101.25(4)
V (Å^3), Z, $\rho_{calc.}$ / $\rho_{exp.}$ (g.cm^{-3})	1393.9(6), 4, 2.45 / 2.47(3)
2θ range (°) / μ (mm^{-1}) / $T_{min.}$, $T_{max.}$	2-65 / 1.61 / 0.71, 0.82
Réflexions mesurées/uniques/utilisées	2590/2570/2335
hk*l*	$-29 \le h \le 28$, $0 \le k \le 10$, $0 \le l \le 16$
Paramètres affinés	132
R_1/wR_2 / Facteur de qualité de l'affinement	0.041/0.11 / 1.040
Schéma de pondération	$1/[\sigma^2(F_0^2)+(0.0887P)^2+1.09P]$
Densité électronique résiduelle (e Å^{-3})	1.66, -2.43

La structure de [H_2*dabco*]·(Zr_2F_{10})·1.5H_2O a été déterminée dans le groupe d'espace *C2/m*. L'application de l'option PATT du programme SHELXS-86 permet de localiser les atomes de zirconium. L'interprétation de la carte de Fourier différence conduit au

positionnement de tous les atomes hormis les atomes d'hydrogène du cation $[H_2dabco]^{2+}$, localisés à l'aide des contraintes géométriques (HFIX et DFIX). L'équilibre de charges est atteint lorsque le cation organique est diprotoné. Le paramètre de déplacement équivalent observé pour l'atome $O_w(1)$ est alors quasiment le double de celui de $O_w(2)$; l'affinement de son taux d'occupation conduit à $\tau = 0.504(4)$ pour une valeur d'agitation thermique $B_{eq} = 3.05(9)$ Å^2. La valeur de τ a alors été fixée à ½. Les atomes d'hydrogène des molécules d'eau ont alors été localisées à l'aide de cartes de Fourier différence et les distances O-H ont été bloquées à 0.90(1) Å. Les facteurs de confiance R_1 et wR_2 convergent finalement vers les valeurs 0.041 et 0.11.

Les paramètres de position atomique ainsi que les PDA équivalents, les principales distances inter-atomiques et celles des liaisons hydrogène sont donnés aux Tableaux V.2 et V.3 respectivement.

Tableau V.2 : Coordonnées atomiques et PDA équivalents de $[H_2dabco]\cdot(Zr_2F_{10})\cdot 1.5H_2O$

Atome	Site	τ	x	y	z	$B_{éq.}$(Å^2)
Zr(1)	4i		0.12594(1)	0	0.22824(2)	1.118(4)
Zr(2)	4i		0.07328(1)	1/2	0.13278(2)	1.152(4)
F(1)	4i		0.05106(9)	0	0.3265(2)	2.29(3)
F(2)	4i		0.1900(1)	0	0.1110(2)	2.75(4)
F(3)	4i		0.2012(1)	0	0.3778(2)	2.52(3)
F(4)	8j		0.14634(6)	0.3072(2)	0.2613(1)	2.04(2)
F(5)	8j		0.05783(6)	0.1922(2)	0.0991(1)	1.83(2)
F(6)	4i		0.0344(1)	1/2	0.2875(2)	2.44(3)
F(7)	4i		0.16005(8)	1/2	0.0601(2)	2.16(3)
F(8)	4i		-0.03793(7)	1/2	0.0687(1)	1.60(3)
N(1)	4i		0.2126(1)	0	0.7952(2)	2.42(5)
N(2)	4i		-0.0875(1)	0	0.2976(3)	2.98(6)
C(1)	4i		0.2041(2)	0	0.6555(3)	2.82(6)
C(2)	4i		0.1267(2)	0	0.6005(3)	2.92(6)
C(3)	8j		0.1804(1)	0.1823(4)	0.8378(2)	3.19(5)
C(4)	8j		0.1042(2)	0.1823(6)	0.7801(3)	5.27(7)
$O_w(1)$	4h	1/2	0	0.7056(8)	1/2	3.05(9)
$O_w(2)$	4i		0.3452(2)	0	0.4626(3)	4.45(7)

Tableau V.3 : Principales distances inter-atomiques (Å) dans $[H_2dabco]\cdot(Zr_2F_{10})\cdot 1.5H_2O$

Zr(1)-F(2)		1.958(2)	Zr(2)-F(6)		1.980(2)
Zr(1)-F(3)		1.972(2)	Zr(2)-F(7)		2.011(2)
Zr(1)-F(1)		1.978(2)	Zr(2)-F(5)	2 ×	2.094(1)
Zr(1)-F(4)	2 ×	2.102(2)	Zr(2)-F(8)		2.155(2)
Zr(1)-F(5)	2 ×	2.160(1)	Zr(2)-F(8)'		2.168(2)
<Zr(1)-F>		2.062	Zr(2)-F(4)	2 ×	2.208(1)
			<Zr(2)-F>		2.115
N(1)-C(3)	2 ×	1.483(3)			
N(1)-C(1)		1.498(4)	N(2)-C(2)		1.469(5)
C(1)-C(2)		1.518(4)	N(2)-C(4)	2 ×	1.479(4)
C(3)-C(4)		1.502(4)	$O_w(1)$-$O_w(1)$		2.74(1)
Liaisons hydrogène					
N(1) ···F(7)		2.680(3)	$O_w(2)$ ···F(3)		2.794(4)
N(2) ···F(1)		2.671(3)	$O_w(2)$ ···F(6)		3.236(4)
$O_w(1)$ ···F(6)	2 ×	2.880(3)	$O_w(2)$ ···F(4)	2 ×	3.245(3)
$O_w(1)$ ···F(1)	2 ×	3.025(4)			

V.2 Description de la structure de [H₂*dabco*]·(Zr₂F₁₀)·1.5H₂O

La structure de [H₂*dabco*]·(Zr₂F₁₀)·1.5H₂O peut être décrite en termes de chaînes doubles $_{\infty}(Zr_2F_{10})^{2-}$ qui se développent selon [010] entre lesquelles s'intercalent les cations $[H_2dabco]^{2+}$ et les molécules d'eau (Figure V.1).

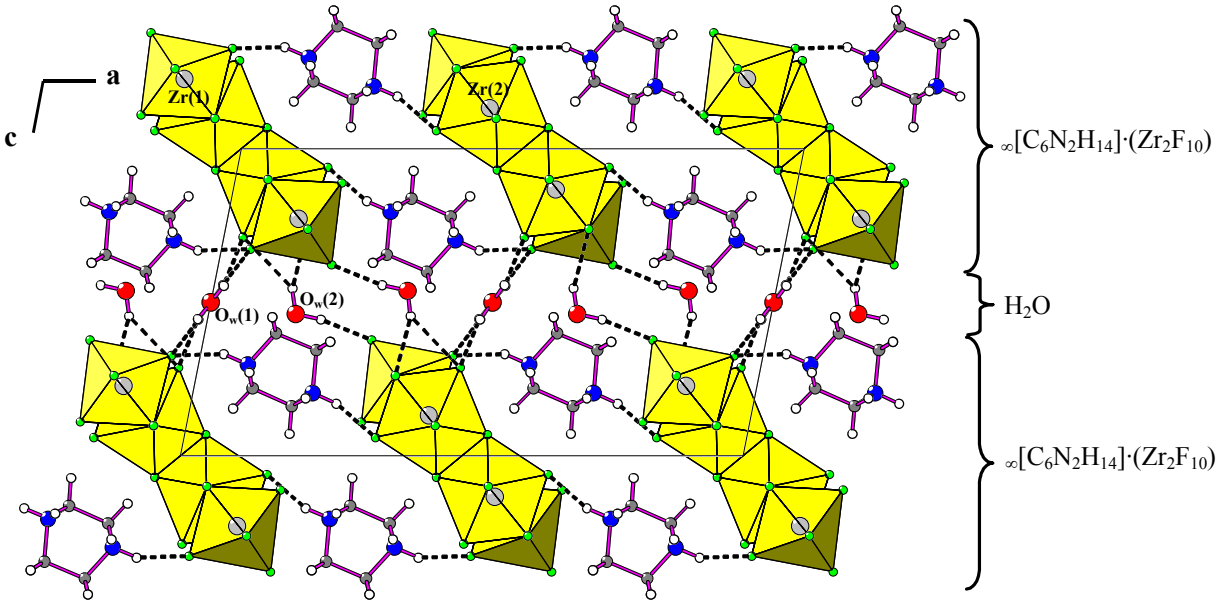


Figure V.1 : Projection selon [010] de [H₂dabco]·(Zr₂F₁₀)·1.5H₂O

Dans ce composé existent deux atomes de zirconium Zr(1) et Zr(2) possédant des coordinences respectives de sept et huit ; $(Zr(1)F_7)^{3-}$ est une bipyramide pentagonale légèrement distordue alors que $(Zr(2)F_8)^{4-}$ est un dodécaèdre trigonal (Figure V.2). Les distances Zr-F s'échelonnent entre 2.094(1) et 2.208(1) Å et entre 1.958(2) et 2.011(1) Å pour les atomes de fluor pontants et non pontants respectivement.

Les polyèdres $(Zr(1)F_7)^{3-}$ et $(Zr(2)F_8)^{4-}$ alternent selon [010] et s'associent par arêtes communes F(4)-F(5) pour former des files $_{\infty}(Zr(1)F_3F_{4/2}Zr(2)F_4F_{4/2})^{3-}$. Ces files se connectent à leur tour par l'intermédiaire des arêtes F(8)-F(8) des polyèdres $(Zr(2)F_8)^{4-}$. Les doubles files $_{\infty}(Zr_2F_{10})^{2-}$ ainsi construites à partir d'entités $(ZrF_7)^{3-}$ et $(ZrF_8)^{4-}$ présentent un motif structural original pour un fluorozirconate monodimensionnel (Figure V.3). Elles génèrent des ouvertures à section hexagonale allongées selon [010]. La période des chaînes est de 6.6 Å.

Chaque cation $[H_2dabco]^{2+}$ (Figure V.4) est connecté à deux files $_{\infty}(Zr_2F_{10})^{2-}$ par des liaisons N-H···F avec des distances H···F de l'ordre de 1.80 Å. L'association des cations organiques et des files inorganiques donne naissance à des feuillets (001). Les molécules d'eau assurent la connexion de ces feuillets via des liaisons $O_w(1, 2)$-H···F ($d_{Ow\cdots F}$ = 2.88-3.25 Å).

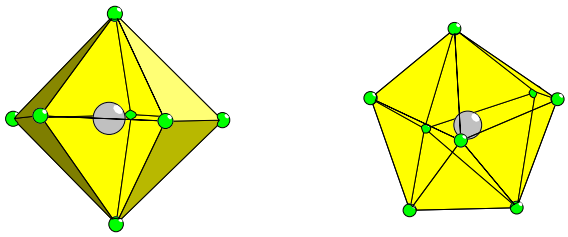


Figure V.2 : Polyèdres $(Zr(1)F_7)^{3-}$ (gauche) et $(Zr(2)F_8)^{4-}$ (droite) dans [H₂dabco]·(Zr₂F₁₀)·1.5H₂O

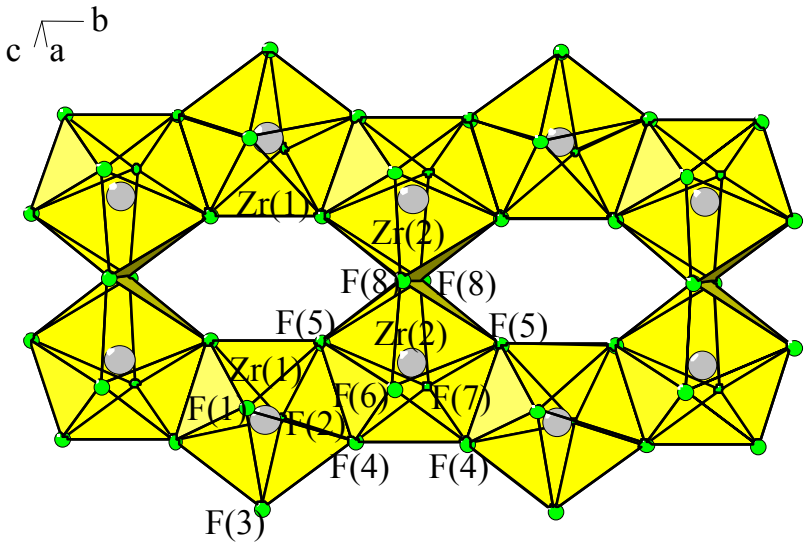


Figure V. 3 : Vue de la double chaîne infinie $_{\infty}(Zr_2F_{10})^{2-}$ dans $[H_2dabco]\cdot(Zr_2F_{10})\cdot 1.5H_2O$

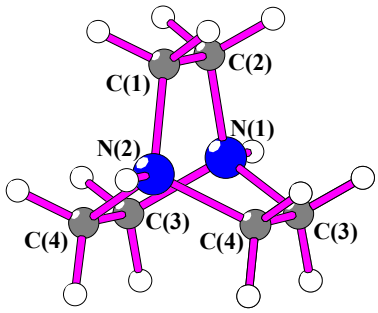


Figure V.4 : Vue du cation $[H_2dabco]^{2+}$ dans $[H_2dabco]\cdot(Zr_2F_{10})\cdot 1.5H_2O$

V.3 Détermination de la structure de $[H_2dabco]\cdot(Zr_2F_{10})$

La détermination structurale de $[H_2dabco]\cdot(Zr_2F_{10})$, issu de la déshydratation de la phase " mère " $[H_2dabco]\cdot(Zr_2F_{10})\cdot 1.5H_2O$ à 85°C, a été réalisée par A. Le Bail.

L'enregistrement des données (Tableau V.4) a été effectué à l'aide d'un diffractomètre X'pert Pro (Panalytical), équipé d'un détecteur de type X'Celerator, et d'une chambre en température Anton Paar HTK12 (sous atmosphère contrôlée). Il a été pris en considération des réflexions, d'intensités très minimes, propres au porte échantillon (Al_2O_3). L'indexation des raies de Bragg, à l'aide du logiciel McMaille [5] aboutit à deux mailles possibles avec les facteurs de reliabilité de profil $Rp_1 = 0.022$ et $Rp_2 = 0.056$. L'affinement de profil en mode " pattern matching " conduit aux valeurs des paramètres de maille suivants: $a_1 = 15.294(1)$ Å, $b_1 = 6.640(1)$ Å, $c_1 = 12.5643(8)$ Å, $\beta_1 = 90.421(3)°$, $V_1 = 1275.9(2)$ Å^3 (réseau I) et $a_2 = 19.862(2)$ Å, $b_2 = 6.6390(8)$ Å, $c_2 = 9.862(1)$ Å, $\beta_2 = 101.185(5)°$, $V_2 = 1275.7(2)$ Å^3 (réseau C) avec les paramètres de confiance $R_{p1} = 16.6$ %, $R_{wp1} = 17.9$ %, $R_{exp1} = 3.91$ % et $\chi_1^2 = 20.8$ et $R_{p2} = 24.1$ %, $R_{wp2} = 27.2$ %, $R_{exp2} = 3.90$ % et $\chi_2^2 = 48.8$. La première maille a été retenue pour un groupe d'espace *I2/m* puis transformée dans le groupe standard *C2/m*.

Un motif de base pour la détermination structurale de $[H_2dabco]\cdot(Zr_2F_{10})$ a été construit à partir de la phase hydratée : deux atomes de zirconium entourés de dix atomes de fluor et la molécule *dabco*. Son introduction dans le logiciel Espoir [6] en mode localisation de molécule conduit à une solution satisfaisante (R = 13%) puisque des files $_{\infty}(Zr_2F_{10})^{2-}$ séparées par des molécules de *dabco* sont retrouvées.

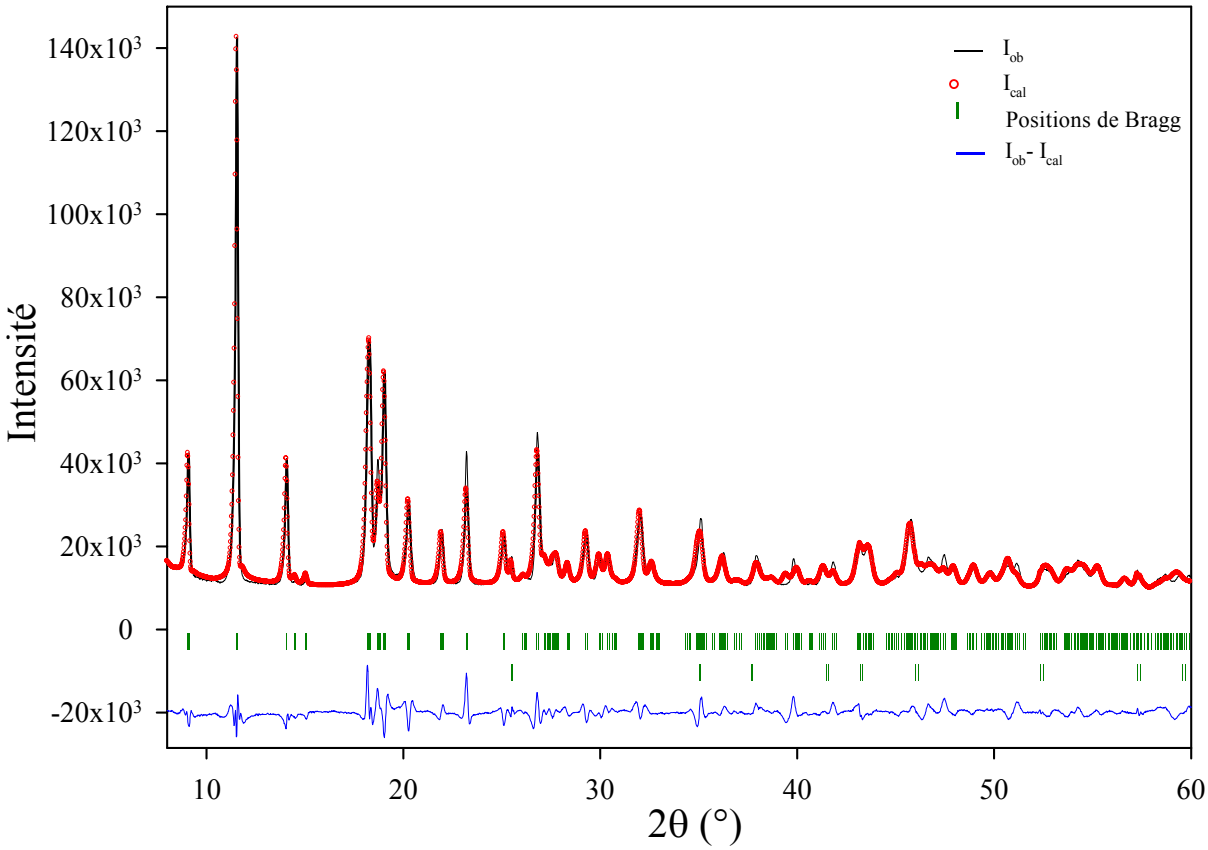


Figure V.5 : Diffractogrammes de rayons X expérimental, calculé et différence de $[H_2dabco]\cdot(Zr_2F_{10})$

Tableau V.4 : Données cristallographiques de $[H_2dabco]\cdot(Zr_2F_{10})$

Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	486.63
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	*C2/m*
a (Å)	19.884(2)
b (Å)	6.6461(5)
c (Å)	12.579(1)
β (°)	129.61(5)
V ($Å^3$), Z	1280.7(2), 4
$\rho_{calc.}$ ($g.cm^{-3}$)	2.53
Diffractomètre	Philips X'Pert Pro
Radiation	Cu-K_α (1.54178 Å)
$2\theta_{min}$, $2\theta_{max}$ (°)	4.02, 90
Mode de scan, incrément	Step scan, 0.017°
Temps de comptage (s/pas)	150
Nombre de réflexions	582
Nombre de paramètres affinés	54
Paramètres *U* / *V* / *W*	0.0204 / -0.0010 / 0.013(6)
R_p(%) / R_{wp}(%) / $R_{exp.}$ (%)/ χ^2 / R_{Bragg}(%) / R_f (%)	17.1 / 17.7 / 2.54 / 48.2 / 8.74 / 7.40
Paramètres d'asymétrie	P_1 = 0.0204, P_2 = 0.0241

L'affinement final du profil par la méthode de Rietveld (Fullprof [1]) en utilisant des contraintes de distance entre les atomes de carbone et d'azote converge vers les facteurs de

confiance indiqués au Tableau V.4. Les Tableaux V.5 et V.6 rassemblent respectivement les coordonnées atomiques, les PDA isotropes équivalents et les principales valeurs des distances inter-atomiques dans $[H_2dabco]\cdot(Zr_2F_{10})$.

Tableau V.5 : Coordonnées atomiques et PDA équivalents de $[H_2dabco]\cdot(Zr_2F_{10})$

Atome	Site	x	y	z	$B_{éq.}(Å^2)$
Zr(1)	4i	0.0151(4)	½	0.2628(6)	4.49(7)
Zr(2)	4i	0.0069(5)	0	0.1535(5)	4.49(7)
F(1)	4i	0.136(2)	½	0.369(2)	2.4(2)
F(2)	4i	0.879(1)	½	0.166(2)	2.4(2)
F(3)	4i	0.050(2)	½	0.462(2)	2.4(2)
F(4)	8j	0.013(1)	0.810(2)	0.305(1)	2.4(2)
F(5)	8j	0.005(1)	0.703(2)	0.131(2)	2.4(2)
F(6)	4i	0.143(2)	0	0.313(2)	2.4(2)
F(7)	4i	0.899(1)	0	0.121(2)	2.4(2)
F(8)	4i	0.075(1)	0	0.067(3)	2.4(2)
N(1)	4i	0.6381(2)	½	0.6932(4)	4.0(5)
N(2)	4i	0.7941(2)	½	0.8114(4)	4.0(5)
C(1)	4i	0.6493(2)	½	0.5856(4)	4.0(5)
C(2)	4i	0.7456(3)	½	0.6591(4)	4.0(5)
C(3)	8j	0.7726(3)	0.692(1)	0.8475(9)	4.0(5)
C(4)	8j	0.6764(3)	0.693(1)	0.7735(8)	4.0(5)

Tableau V.6 : Principales distances inter-atomiques (Å) dans $[H_2dabco]\cdot(Zr_2F_{10})$

Zr(1)-F(1)		1.87(3)	Zr(2)-F(7)		1.91(3)
Zr(1)-F(5)	2 ×	2.05(2)	Zr(2)-F(5)	2 ×	1.99(1)
Zr(1)-F(3)		2.13(3)	Zr(2)-F(6)		2.10(2)
Zr(1)-F(4)	2 ×	2.14(1)	Zr(2)-F(8)		2.14(3)
Zr(1)-F(2)		2.15(3)	Zr(2)-F(8)’		2.22(4)
<Zr(1)-F>		2.08	Zr(2)-F(4)	2 ×	2.23(2)
			<Zr(2)-F>		2.10
N(1)-C(4)	2 ×	1.504(7)	N(2)-C(3)	2 ×	1.504(9)
N(1)-C(1)		1.505(8)	C(3)-C(4)		1.501(8)
N(2)-C(2)		1.498(6)	C(1)-C(2)		1.504(7)

V.4 Description de la structure de $[H_2dabco]\cdot(Zr_2F_{10})$

La structure de $[H_2dabco]\cdot(Zr_2F_{10})$ (Figure V.6) se décrit de la même façon que celle de la phase hydratée $[H_2dabco]\cdot(Zr_2F_{10})\cdot1.5H_2O$. Le départ des molécules d’eau se traduit par une légère rotation autour de [010] des files $_\infty(Zr_2F_{10})^{2-}$ et les cations $[H_2dabco]^{2+}$ gardent approximativement les mêmes positions. Toutefois, les distances associées aux liaisons hydrogène les plus courtes sont des distances C-H…F (Tableau V.6) et la position des cations $[H_2dabco]^{2+}$ est, sans doute, relativement imprécise car avec une reliabilité R_{Bragg} proche de 9%, le modèle structural n’est pas pour l’instant totalement satisfaisant. Il est probable qu’une rotation des cations autour de [010] doive être appliquée pour que les atomes d’azote soient placés à des distances plausibles par rapport aux atomes de fluor.

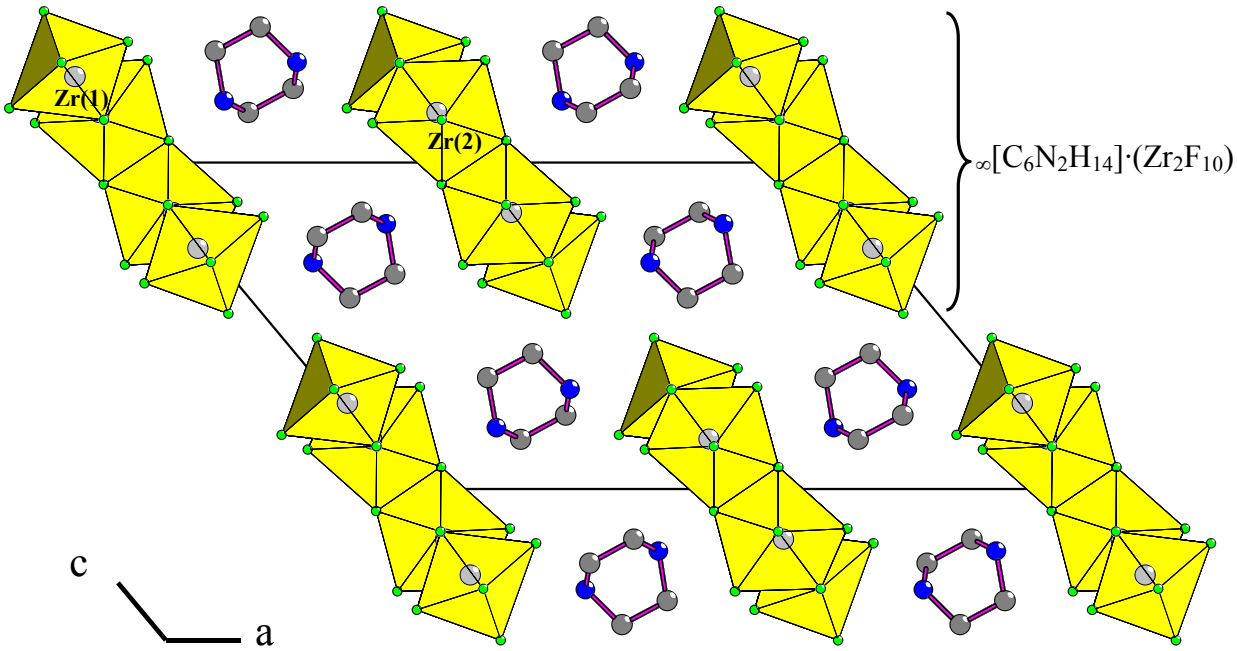


Figure V.6 : Projection selon [010] de la structure de [H_2dabco]·(Zr_2F_{10})

VI

[H*gua*]·(TaF$_6$)

Des cristaux peu stables à l'air de [CN_3H_6]·(TaF_6) ([H*gua*]·(TaF_6)) sont élaborés par synthèse à basse température pour [*gua*]/Ta_2O_5] = 0.88 ; ils sont toujours accompagnés d'une poudre microcristalline de pérovskite TaO_2F quel que soit $0.5 \leq [gua]/Ta_2O_5] \leq 2$.

VI.1 Détermination de la structure de [H*gua*]·(TaF$_6$)

Les paramètres de maille de [H*gua*]·(TaF_6) ont été déterminés à partir d'un cristal ayant la forme d'une plaquette hexagonale de dimensions 0.19×0.19×0.09 mm. Une recherche aléatoire conduit à une maille hexagonale de paramètres a_H = 8.647(1) Å et c_H = 8.507(2) Å. Dans le Tableau VI.1, sont regroupées les données cristallographiques de [H*gua*]·(TaF_6).

Tableau VI.1 : Données cristallographiques de [H*gua*]·(TaF_6)

Masse molaire (g.mol^{-1})	355.02
Taille du cristal (mm^3)	0.19×0.19×0.09
Système cristallin /	Rhomboédrique
Groupe d'espace	*R-3m*
a_H (Å)	8.647(1)
c_H (Å)	8.507(2)
V (Å^3), Z	550.9(3), 3
$\rho_{calc.}$ (g.cm^{-3})	3.21
μ (mm^{-1})	15.01
2θ range (°)	2-70
hk*l* (2 sets centrosymétriques indépendant en -3)	$\|h\| \leq 13$; $\|k\| \leq 13$; $\|l\| \leq 13$
Réflexions mesurées/uniques/utilisées	1080/316/312
Paramètres affinés / R_{int}/ R(sigma)	22 / 0.049/0.029
Correction d'absorption, $T_{min.}$, $T_{max.}$	Gaussian, 0.137, 0.299
R_1/wR_2 / Facteur de qualité de l'affinement	0.029/0.074 / 1.13
Schéma de pondération	$1/[\sigma^2(F_0^2+(0.0515P)^2+0.38P]$
Densité électronique résiduelle (e Å^{-3})	1.2, -1.5

La résolution de la structure de [H*gua*]·(TaF_6) a été conduite dans le groupe d'espace *R-3m*. L'application des méthodes directes (option TREF du programme SHELXS-86) a permis de localiser les atomes de tantale en position spéciale 3a. Plusieurs séquences d'affinement et de synthèse de Fourier différence conduisent à positionner les atomes de fluor F(1) et F(2) ainsi que les atomes d'azote en sites 18h en leur attribuant un taux d'occupation ½, l'atome de carbone occupe les sites 3b.

Il est observé que les coordonnées atomiques des atomes F(1) et F(2) sont reliées par un miroir m à z = 0 ; de même, un centre de symétrie est localisé au niveau de l'atome de carbone. En conséquence, les coordonnées de F(1) et F(2) ont été contraintes, $x_{F(1)} = x_{F(2)}$ et $z_{F(1)} = -z_{F(2)}$, ainsi que leurs PDA. L'affinement final aboutit aux valeurs des facteurs de confiance $R_1 = 0.029$ et $wR_2 = 0.077$ pour 312 réflexions et 22 paramètres.

Une tentative de résolution de la structure a été menée dans les groupes spatiaux non-centrosymétriques *R3m* et *R32*. Le désordre étant maintenu, ces groupes ont été abandonnés, d'autant plus qu'un test de doublage de fréquence réalisé au Laboratoire d'Optique à l'ENSIM (Le Mans) s'est avéré négatif.

Au Tableau VI.2, apparaissent les paramètres de position et les PDA équivalents, les principales distances inter-atomiques sont mentionnées au Tableau VI.3.

Tableau VI.2 : Coordonnées atomiques et PDA équivalents dans [H*gua*]·(TaF_6)

Atome	Site	τ	x	y	z	$B_{éq.}$(Å^2)
Ta	3a	1	0	0	0	2.25(1)
F(1)	18h	1/2	0.1030(5)	-x	0.1292(8)	4.2(1)
F(2)	18h	1/2	x(F(1))	-x	-z(F(1))	$B_{éq.}$(F(1))
C	3b	1	0	0	1/2	2.3(1)
N	18h	1/2	0.0884(8)	-x	0.492(2)	3.5(2)

Tableau VI.3 : Principales distances inter-atomiques (Å) dans [H*gua*]·(TaF_6)

6×Ta-F(1,2)	1.894(7)	3×C-N	1.33(1)
		2×N….F(1)	3.02(1)
		2×N….F(2)	3.21(1)
		1×N….F(1)	3.09(2)
		1×N….F(1)	3.23(2)
6×F(1,2)-F(1,2)	2.67(1)		
6×F(1,2)-F(1,2)	2.69(2)	3×N-C-N	119.0 (4)

VI.2 Description de la structure de [H*gua*]·(TaF_6)

La structure de [H*gua*]·(TaF_6) peut être décrite à partir de feuillets $_\infty\{[CN_3H_6]F_6\}^{5-}$ entre lesquels sont placés les atomes de tantale (Figure VI.1). En raison du désordre affectant les atomes de fluor, l'environnement des atomes de tantale et de carbone satisfait respectivement la symétrie ponctuelle *6/mmm* et *-3m*. L'occupation moitié des sites F(1) et F(2) implique de répartir seulement 6 atomes de fluor sur les 12 positions cristallographiques (Figure VI.2, haut). De ce fait, le polyèdre de tantale résultant est soit un octaèdre régulier (symétrie *-3m*) (Figure VI.2, gauche et centre en bas) avec une distance $d_{Ta-F} = 1.894(7)$ Å et $d_{F-F} \approx 2.68$ Å, soit un prisme triangulaire (symétrie *-62m*). Dans ce dernier cas (Figure VI.2, droite en bas), F(1) et F(2) forment des triangles parallèles à $(0001)_H$, et les trois distances latérales F-F deviennent excessivement courtes (2.18 Å) ; un tel environnement n'a jamais été signalé dans la bibliographie des fluorotantalates.

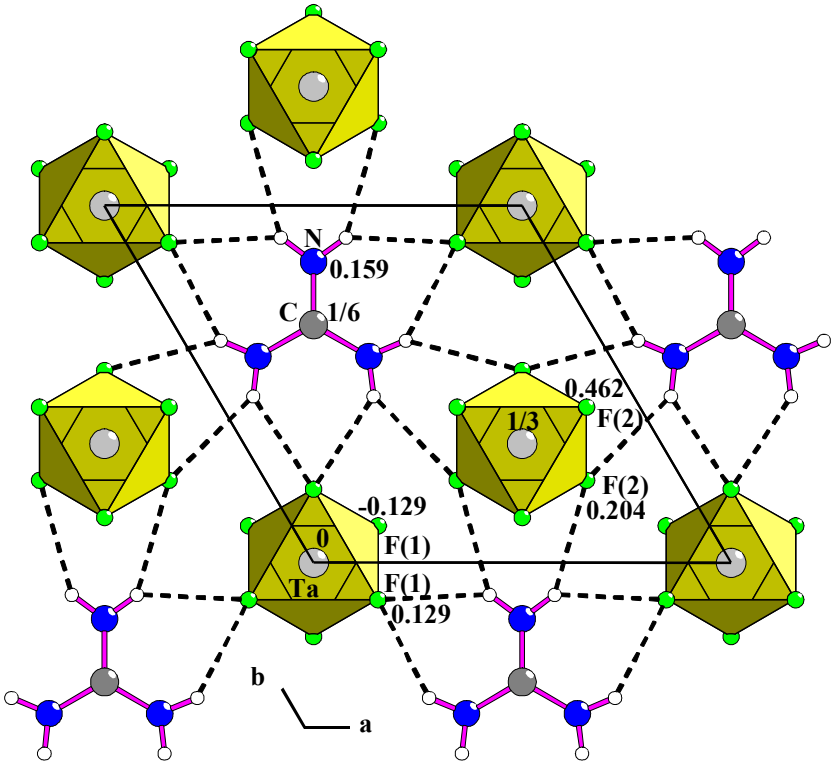


Figure VI.1 : Projection selon [0001] d'un feuillet $_\infty\{[CN_3H_6]F_6\}^{5-}$ de la structure de [CN$_3$H$_6$]·(TaF$_6$)

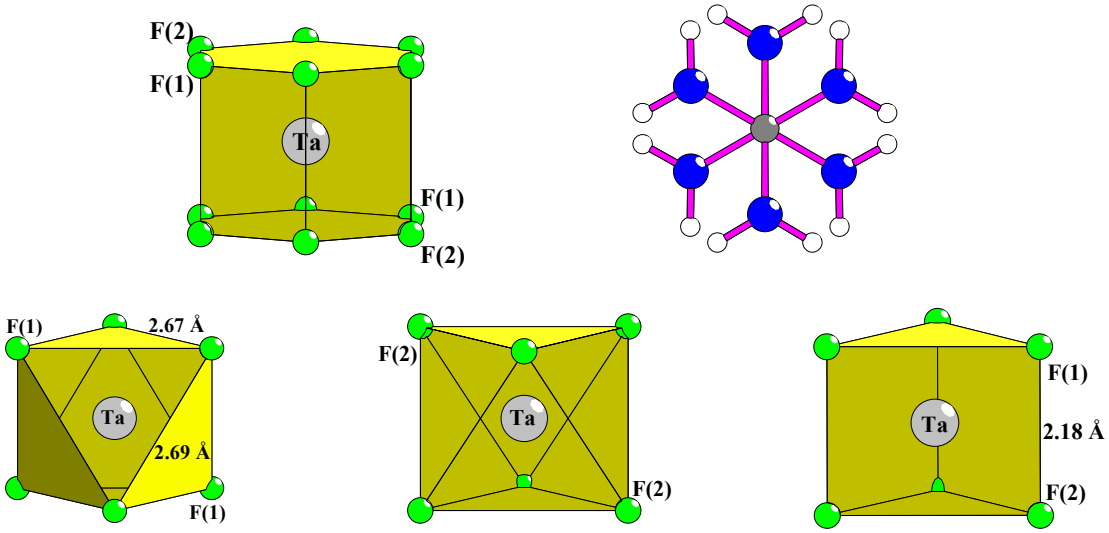


Figure VI.2 : Environnement désordonné des atomes de tantale et de carbone dans [CN$_3$H$_6$]·(TaF$_6$) et les différents polyèdres TaF$_6$ possibles (bas)

L'ion guanidinium $[CN_3H_6]^+$ possède une configuration presque plane avec des distances $d_{C\text{-}N}$ = 1.33(1) Å, le plan moyen est parallèle à $(0001)_H$. Chaque groupement NH_2 du cation $[CN_3H_6]^+$ échange quatre liaisons hydrogène avec les atomes de fluor F(1) et F(2) des anions $(TaF_6)^-$ du même feuillet (Figure VI.1) et assure ainsi la cohésion du réseau tridimensionnel.

Il est à remarquer que l'arrangement des anions $(TaF_6)^-$ et des groupements CN_3 est en faveur d'une biréfringence élevée qui pourrait être comparable à celle de la calcite $CaCO_3$ [7]. En ce sens, il faut noter l'analogie géométrique qui existe entre les anions isoélectroniques $(CO_3)^{2-}$ et $[CN_3H_6]^+$.

VII

α,β-[H$_3$*tren*]$_2$·(Ta$_3$O$_2$F$_{16}$)·(F)

La variété α de [H$_3$*tren*]$_2$·(Ta$_3$O$_2$F$_{16}$)·(F) a été préparée en milieu hydrothermal en enceinte Paar à T = 190°C avec un rapport $0.04 \leq [tren]/[Ta_2O_5] \leq 1$. La variété β de [H$_3$*tren*]$_2$·(Ta$_3O_2F_{16}$)·(F) apparaît pour $[tren]/[Ta_2O_5] = 1.5$ et $[HF]/[Ta_2O_5] = 7.5$; le plus souvent, elle est accompagnée de Ta_2O_5 comme impureté. Les cristaux des deux formes se présentent sous forme de plaquettes hexagonales.

VII.1 Détermination de la structure α-[H$_3$*tren*]$_2$·(Ta$_3$O$_2$F$_{16}$)·(F)

Un cristal polarisant de façon uniforme a été isolé à l'aide d'un microscope optique et utilisé pour la collecte des intensités. Le Tableau VII.1 regroupe les principales caractéristiques cristallographiques de α-[H$_3$*tren*]$_2$·(Ta$_3$O$_2$F$_{16}$)·(F).

Tableau VII.1 : Données cristallographiques de α-[H$_3$*tren*]$_2$·(Ta$_3$O$_2$F$_{16}$)·(F)

Masse molaire (g.mol^{-1})	882.13
Taille du cristal (mm^3)	0.03 × 0.10 × 0.10
Système cristallin / Groupe d'espace	Monoclinique / *C2/m*
a (Å)	15.527(6)
b (Å)	8.765(5)
c (Å)	14.65(2)
β (°)	134.24(3)
V (Å^3) / Z / $\rho_{calc.}$ (g cm^{-3})	1429(2) / 2 / 2.80
μ (mm^{-1})	11.60
$2\theta_{max}$ (°)	55.06
Réflexions mesurées/uniques/utilisées	3490 / 1713 / 1037
hk*l* (2 sets indépendants)	$\|h\| \leq 20$; $\|k\| \leq 11$; $\|l\| \leq 19$
Paramètres affinés	113
R_1/wR_2 / Facteur de qualité de l'affinement	0.065/0.17 / 1.021
Schéma de pondération	$1/[\sigma^2(F_0^2)+(0.0903P)^2+9.62P]$
Densité électronique résiduelle (e Å^{-3})	-2.44, 3.14

L'analyse de l'intensité des réflexions conduit au groupe d'espace *C2/m*. La structure a été déterminée en utilisant les méthodes directes ; les atomes de tantale Ta(1) et Ta(2) sont localisés sur des positions de type 2a et 4i respectivement. Plusieurs séquences d'affinement et de synthèse de Fourier différence révèlent les positions des atomes de fluor, d'oxygène, de carbone et d'azote. Il est constaté qu'un désordre affecte certains atomes de fluor et de carbone. Les atomes d'hydrogène des cations $[H_3tren]^{3+}$ n'ont pas été positionnés.

L'affinement des coordonnées atomiques et des PDA anisotropes pour les atomes de tantale, d'oxygène, d'azote et de quelques atomes désordonnés (F et C) conduit aux facteurs de confiance $R_1 = 0.065$ et $wR_2 = 0.17$ pour 1037 réflexions indépendantes et 113 paramètres. Les coordonnées atomiques et les PDA équivalents sont données au Tableau VII.2 ; les principales distances inter-atomiques apparaissent au Tableau VII.3.

Tableau VII.2 : Coordonnées atomiques et PDA équivalents dans α-$[H_3tren]_2 \cdot (Ta_3O_2F_{16}) \cdot (F)$

Atome	site	τ	x	Y	z	$B_{éq.}$(Å^2)
Ta(1)	2a		0	0	0	1.70(3)
Ta(2)	4i		0.2348(1)	0	0.3619(1)	2.22(3)
O	4i		0.118(2)	0	0.187(2)	3.5(4)
F(1a)	8j	1/2	0.241(3)	0.205(4)	0.378(3)	4.9(4)
F(1b)	8j	1/2	0.166(3)	0.206(4)	0.347(3)	4.9(4)
F(2a)	8j	3/8	0.323(3)	0.189(4)	0.380(3)	4.7(5)
F(2b)	8j	3/8	0.353(4)	0.114(5)	0.380(4)	4.7(5)
F(2c)	4i	1/2	0.365(4)	0	0.368(4)	4.7(5)
F(3)	4i		0.360(1)	0	0.548(1)	3.6(4)
F(4a)	8j	1/4	0.141(4)	0.070(5)	0.388(4)	2.7(5)
F(4b)	4i	1/2	0.124(3)	0	0.340(2)	2.7(5)
F(5)	8j	1/2	0.120(2)	0.075(3)	0.012(2)	3.1(5)
F(6)	8j	1/2	-0.032(2)	-0.204(2)	0.009(3)	4.3(6)
F(7)	2c		0	0	½	2.1(4)
N(1)	4i		0.304(2)	½	0.193(2)	1.7(3)
N(2)	4i		0.247(2)	½	0.350(2)	2.3(4)
N(3)	8j		0.485(2)	-0.737(2)	0.357(2)	3.1(3)
C(1)	8j	1/2	0.188(3)	0.429(4)	0.146(3)	1.8(5)
C(2)	8j	1/2	0.154(3)	0.479(6)	0.206(3)	2.5(7)
C(3a)	8j	1/2	0.339(4)	-0.617(5)	0.149(4)	2.8(5)
C(3b)	8j	1/2	0.288(4)	-0.647(5)	0.144(4)	2.8(5)
C(4a)	8j	1/2	0.389(3)	-0.761(5)	0.226(4)	2.3(4)
C(4b)	8j	1/2	0.409(3)	-0.721(5)	0.210(4)	2.3(4)

Tableau VII.3 : Principales distances inter-atomiques (Å) dans α-$[H_3tren]_2 \cdot (Ta_3O_2F_{16}) \cdot (F)$

Ta(1)-F(5)	2 ×	1.86(2)	Ta(2)-F(1a)		1.80(3)
Ta(1)-F(6)	2 ×	1.89(2)	Ta(2)-O		1.83(2)
Ta(1)-O	2 ×	1.97(2)	Ta(2)-F(4a)	0.33 ×	1.84(3)
			Ta(2)-F(2b)		1.93(4)
N(1)-C(3b)		1.41(4)	Ta(2)-F(3)		1.96(1)
N(1)-C(3a)		1.51(4)	Ta(2)-F(2c)	0.33 ×	1.96(4)
N(1)-C(1)		1.54(4)	Ta(2)-F(1b)		2.03(3)
			Ta(2)-F(2a)		2.04(4)
N(2)-C(2)		1.52(4)	Ta(2)-F(4b)	0.33 ×	2.05(3)
N(3)-C(4a)		1.39(4)			
N(3)-C(4b)		1.58(4)	N(3)-F(7)	4 ×	2.85(2)
			N(2)-F(7)	2 ×	2.87(2)
C(1)-C(2)		1.54(5)			
C(3a)-C(4a)		1.50(6)			

VII. 2 Description de la structure de α-[H3*tren*]2·(Ta3O2F16)·(F)

α-[H3*tren*]2·(Ta3O2F16)·(F) comporte des trimères $(Ta_3O_{1/2+2/2+1/2}F_{16})^{3-}$ linéaires aux cotes y = 0 et y = ½ et qui s'orientent selon les directions [102] (Figure VII.1, gauche). Ces trimères résultent de la mise en commun de deux atomes d'oxygène entre l'octaèdre central $(TaO_2F_4)^{3-}$ et les deux bipyramides pentagonales $(TaOF_6)^{3-}$ placées de part et d'autre de cet octaèdre.

Deux cations $[H_3tren]^{3+}$ encapsulent un ion fluorure " libre " F(7) de façon octaédrique (Figure VII.1, droite). Cet environnement est analogue à celui des molécules $O_w(1)$ dans la structure de $[H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot 9H_2O$.

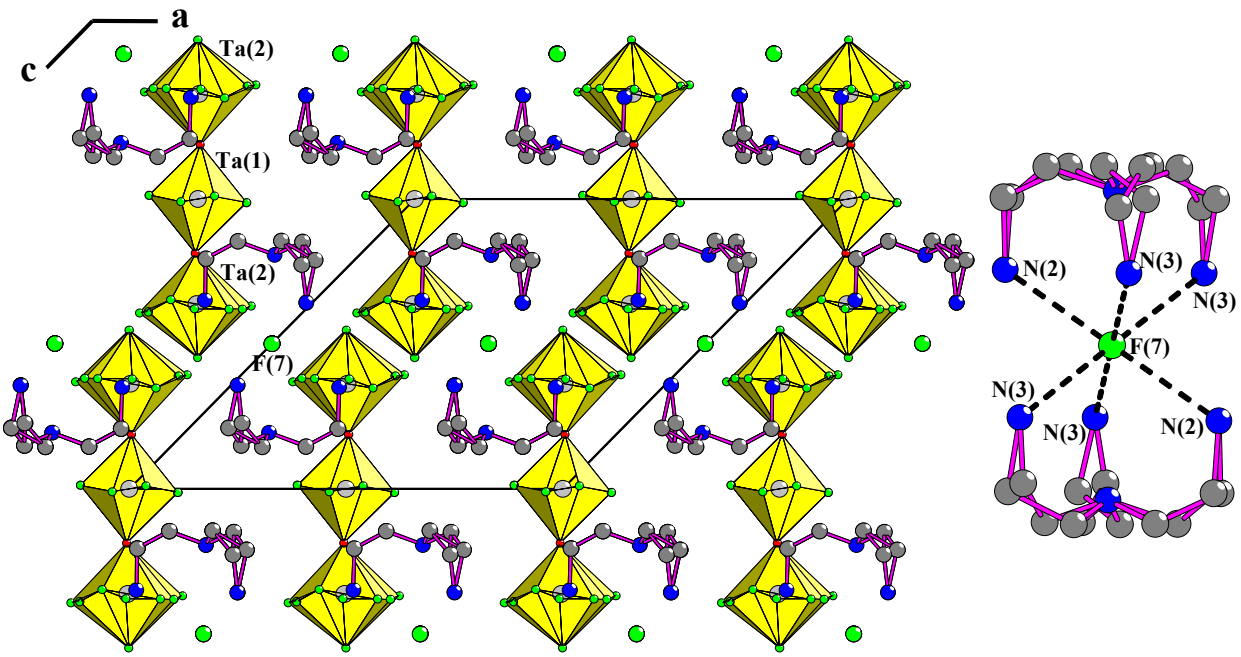


Figure VII.1 : Projection selon [010] (gauche) et vue de l'environnement de l'ion fluorure " libre " F(7) (droite) dans α-[H3tren]2·(Ta3O2F16)·(F)

VII.3 Détermination de la structure de β-[H3*tren*]2·(Ta3O2F16)·(F)

Des cristaux polarisant de façon uniforme ont été également isolés à l'aide d'un microscope optique et utilisé pour la collecte des intensités. De façon systématique, deux mailles sont proposées lors de l'enregistrement sur monocristal ; une petite maille rhomboédrique de paramètres a = 8.83 Å, c = 31.70 Å et une grande maille trigonale avec $a_H = a\sqrt{3} = 15.30$ Å, $c_H = 31.70$ Å qui conduit à un volume triple de la précédente et à un nombre de nœuds du réseau réciproque multiplié par neuf. Toutefois, les réflexions qui impliquent la grande maille sont peu nombreuses et peu intenses. De plus, l'existence des réflexions (h0-h0) et (0k-k0) est soumise aux conditions respectives h = 6n et k = 6n. Aucun groupe spatial est compatible avec de telles conditions qui résultent en fait d'un maclage probablement à 120°. A ce jour, aucune solution structurale n'a pu être obtenue dans la grande maille. Une structure moyenne, présentée ci-après, a été trouvée dans la petite maille.

Les principales caractéristiques cristallographiques apparaissent au Tableau VII.4 de β-[H3*tren*]2·(Ta3O2F16)·(F).

Tableau VII.4 : Données cristallographiques de β-$[H_3tren]_2{\cdot}(Ta_3O_2F_{16}){\cdot}(F)$

Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	882.13
Taille du cristal (mm^3)	$0.06 \times 0.30 \times 0.28$
Système cristallin / groupe d'espace	Rhomboédrique / R32
a_H (Å)	8.834(9)
c_H (Å)	31.704(4)
V ($Å^3$) / Z / $\rho_{calc.}$ ($g\ cm^{-3}$)	2142(1) / 3 / 2.80
μ (mm^{-1})	11.60
$2\theta_{max}$ (°)	70
Réflexions mesurées/uniques/utilisées	50301 / 1819 / 1484
hk*l*	$-9 \le h \le 11$; $\lvert k \rvert \le 13$; $\lvert l \rvert \le 51$
Paramètres affinés	74
R_1/wR_2 / Facteur de qualité de l'affinement	0.052/0.17 / 1.158
Schéma de pondération	$1/[\sigma^2(F_0^2)+(0.0834P)^2+51.65P]$
Densité électronique résiduelle ($e\ Å^{-3}$)	-5.87, 3.38

Tableau VII.5 : Coordonnées atomiques et PDA équivalents dans β-$[H_3tren]_2{\cdot}(Ta_3O_2F_{16}){\cdot}(F)$

Atome	Site	τ	x	y	z	$B_{éq.}(Å^2)$
Ta(1)	3a		0	0	0	2.08(2)
Ta(2)	6c		0	0	0.11991(1)	2.51(2)
O	18f	1/3	0.041(2)	0.041(2)	0.0609(4)	2.6(7)
F(1)	6c		0	0	0.1836(3)	2.8(2)
F(2a)	18f	1/3	-0.228(4)	-0.019(4)	0.130(1)	3.7(2)
F(2b)	18f	1/3	-0.264(3)	-0.147(4)	0.1294(7)	3.7(2)
F(2c)	18f	1/3	-0.140(5)	0.108(4)	0.1163(8)	3.7(2)
F(2d)	18f	1/3	0.241(5)	0.060(4)	0.1250(9)	3.7(2)
F(2e)	18f	1/3	0.196(5)	-0.032(5)	0.122(1)	3.7(2)
F(3a)	18f	1/6	-0.050(4)	-0.248(4)	0.006(2)	1.3(2)
F(3b)	18f	1/6	-0.104(5)	-0.247(4)	0.013(1)	1.3(2)
F(3c)	18f	1/6	0.218(5)	-0.001(8)	0.005(1)	1.3(2)
F(3d)	18f	1/6	0.238(5)	0.084(5)	0.004(1)	1.3(2)
F(4)	3b		0	0	½	4.0(3)
N(1)	6c		0	0	0.3966(3)	2.4(2)
N(2)	18f		-0.313(1)	-0.146(4)	0.4519(3)	4.9(3)
C(1)	18f		-0.165(2)	-0.024(2)	0.3817(4)	2.9(2)
C(2)	18f		-0.327(1)	-0.181(2)	0.4052(3)	2.1(2)

La structure a été déterminée en utilisant les méthodes directes dans le groupe *R-3* ; les atomes de tantale Ta(1) et Ta(2) sont localisés sur les positions spéciales 3a et 6c respectivement. Plusieurs séquences d'affinement et de synthèse de Fourier différence révèlent cinq positions cristallographiques pour des atomes de fluor ou oxygène, deux positions pour des atomes d'azote et deux positions pour des atomes de carbone. A l'exception de Ta(1), Ta(2), F(1), F(4), N(l) et C(2), tous les atomes présentent une agitation thermique excessivement élevée et il est problématique d'aboutir à une formulation cohérente (R_1= 0.061). Le groupe *R32* a été testé et permet de localiser correctement l'amine dont la configuration suggère une triprotonation. Les atomes de fluor F(2) et F(3) restent toutefois désordonnés. L'affinement des coordonnées atomiques et des PDA anisotropes pour les atomes non désordonnés conduit aux facteurs de confiance $R_1 = 0.052$ et $wR_2 = 0.16$ pour 1484 réflexions indépendantes et 74 paramètres. Les coordonnées atomiques et les PDA équivalents sont données au Tableau VII.5 ; les principales distances inter-atomiques apparaissent au Tableau VII.6.

Tableau VII.6 : Principales distances inter-atomiques (Å) dans β-[H3*tren*]2·(Ta3O2F16)·(F)

Ta(1)-F(3d)		1.85(4)	Ta(2)-F(2e)		1.89(4)
Ta(1)-F(3c)		1.94(3)	Ta(2)-F(2c)		1.91(2)
Ta(1)-F(3b)		1.94(3)	Ta(2)-O		1.91(1)
Ta(1)-O	2 ×	1.96(1)	Ta(2)-F(2d)		1.93(3)
Ta(1)-F(3a)		2.05(1)	Ta(2)-F(2a)		1.96(3)
			Ta(2)-F(1)		2.02(1)
			Ta(2)-F(2b)		2.04(2)
N(1)-C(1)	3 ×	1.44(1)	N(1)-N(2)	3 ×	2.97 (2)
N(2)-C(2)		1.51(1)	N(2)-N(2')		3.78(1)
C(1)-C(2)		1.59(2)	N(2)-N(2')		4.15(2)
			N(2)-F(4)	6 ×	2.84(3)

Une comparaison du diagramme de diffraction des rayons X de la phase β avec celui obtenu pour α-[H3*tren*]2·(Ta3O2F16)·(F) montre qu'une analogie structurale évidente existe entre les deux composés (Figure VII.2).

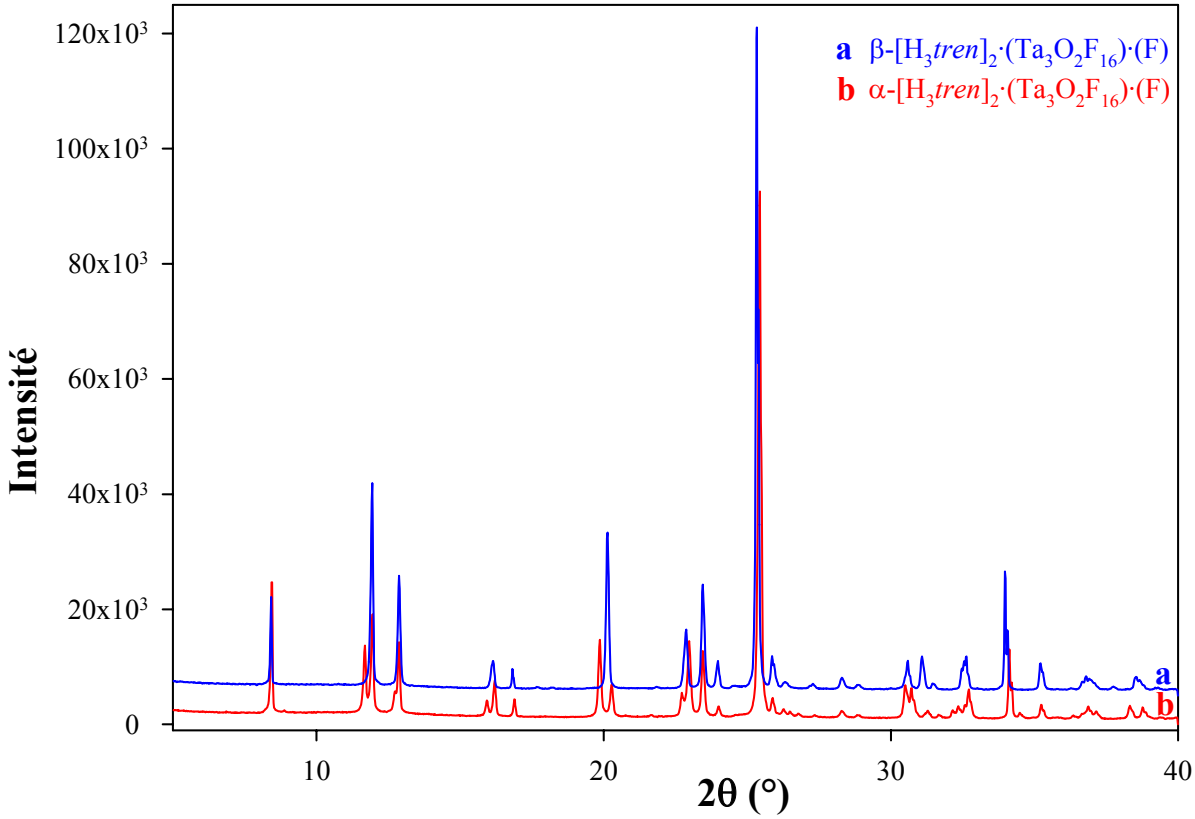


Figure VII.2 : Diffractogrammes des rayons X expérimentaux de β-[H3tren]2·(Ta3O2F16)·(F) (a) et de α-[H3tren]2·(Ta3O2F16)·(F) (b)

Ce résultat associé à ceux de la résolution structurale préliminaire aboutissent à proposer une formulation identique pour les deux phases, donc deux atomes d'oxygène ont été placés en position apicale de l'octaèdre centré sur Ta(1). La structure moyenne proposée modélise de façon satisfaisante le diagramme expérimental affecté d'une orientation préférentielle (Figure VII.3). Il faut noter l'existence de pics de diffraction de faible intensité qui confirment l'existence d'une surstructure associée à la grande maille précédemment mentionnée (Figure VII.4, astérisque).

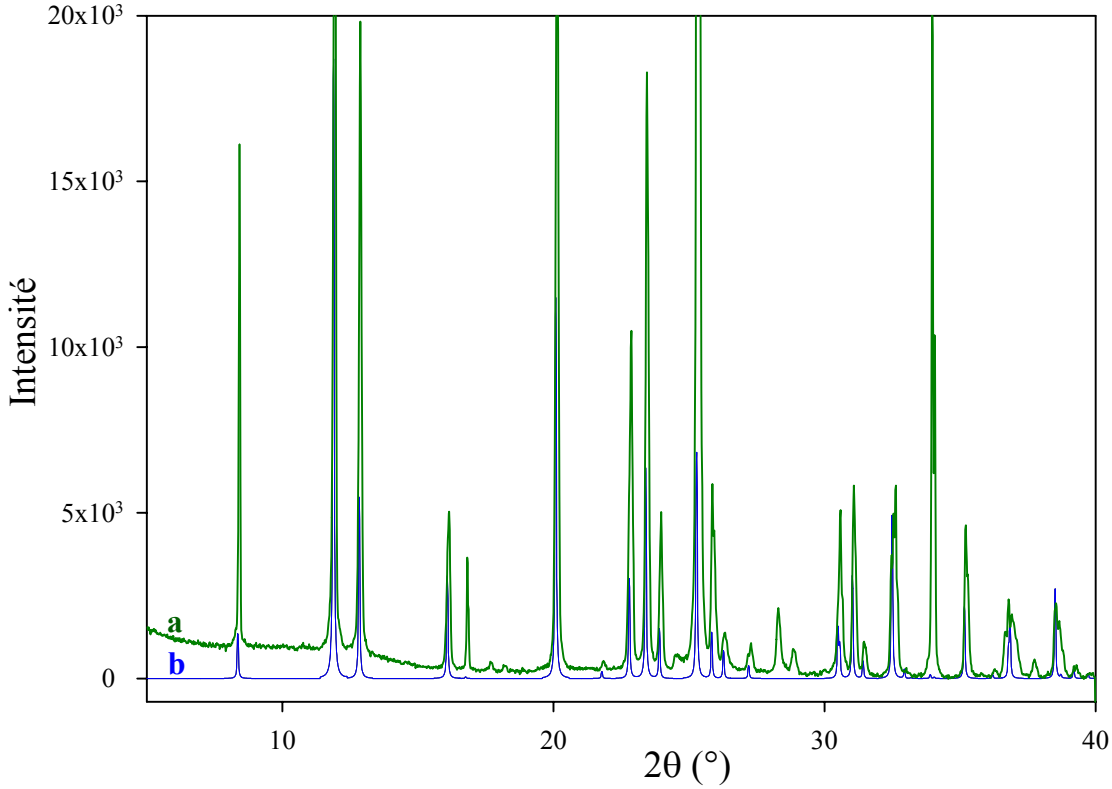


Figure VII.3 : Diffractogrammes des rayons X expérimental (a) et calculé (b) de β-[H_3tren]$_2$·($Ta_3O_2F_{16}$)·(F)

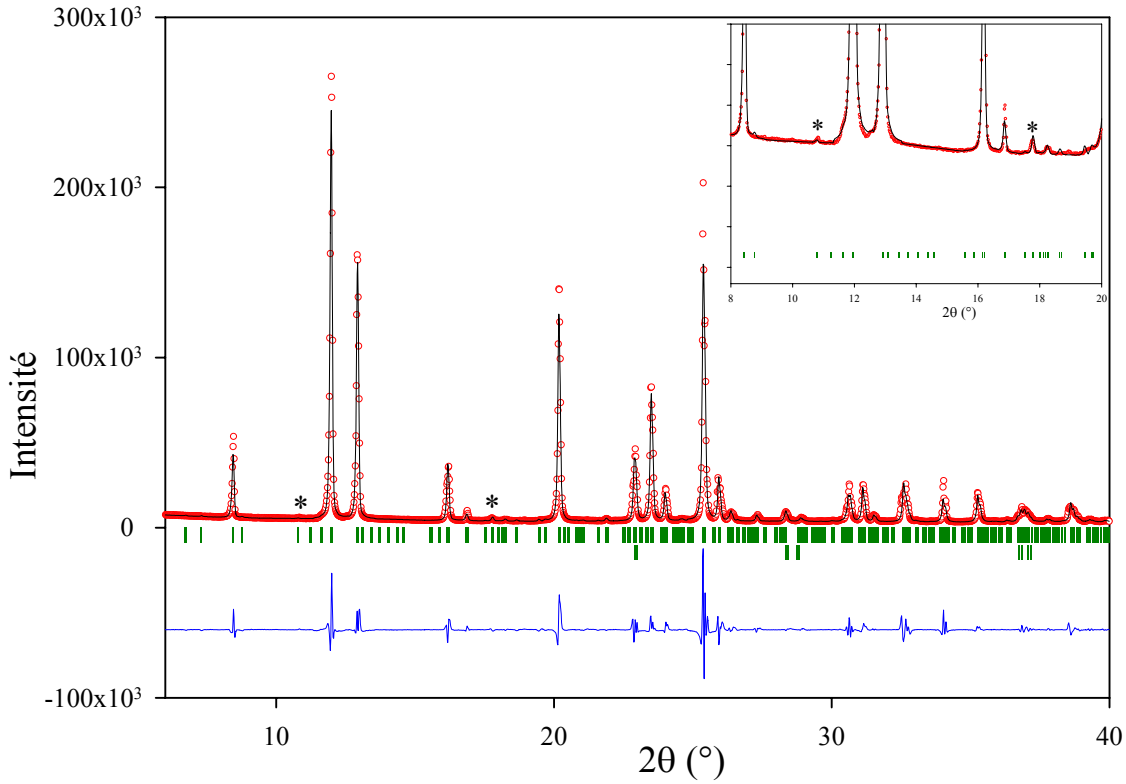


Figure VII.4 : Diffractogrammes FPM de rayons X expérimental, calculé et différence, de β-[H_3tren]$_2$·($Ta_3O_2F_{16}$)·(F) (grande maille)

VII. 4 Description de la structure de β-[H3*tren*]2·(Ta3O2F16)·(F)

La structure de β-[H3*tren*]2·(Ta3O2F16)·(F) est très proche de celle de la variété α (Figure VII.5, gauche). La géométrie des cations $[H_3tren]^{3+}$ et l'environnement du fluor " libre " sont identiques (Figure VII.5, droite). Seuls de légères variations des distances inter-atomiques et un désordre différent des atomes de fluor et d'oxygène les distinguent.

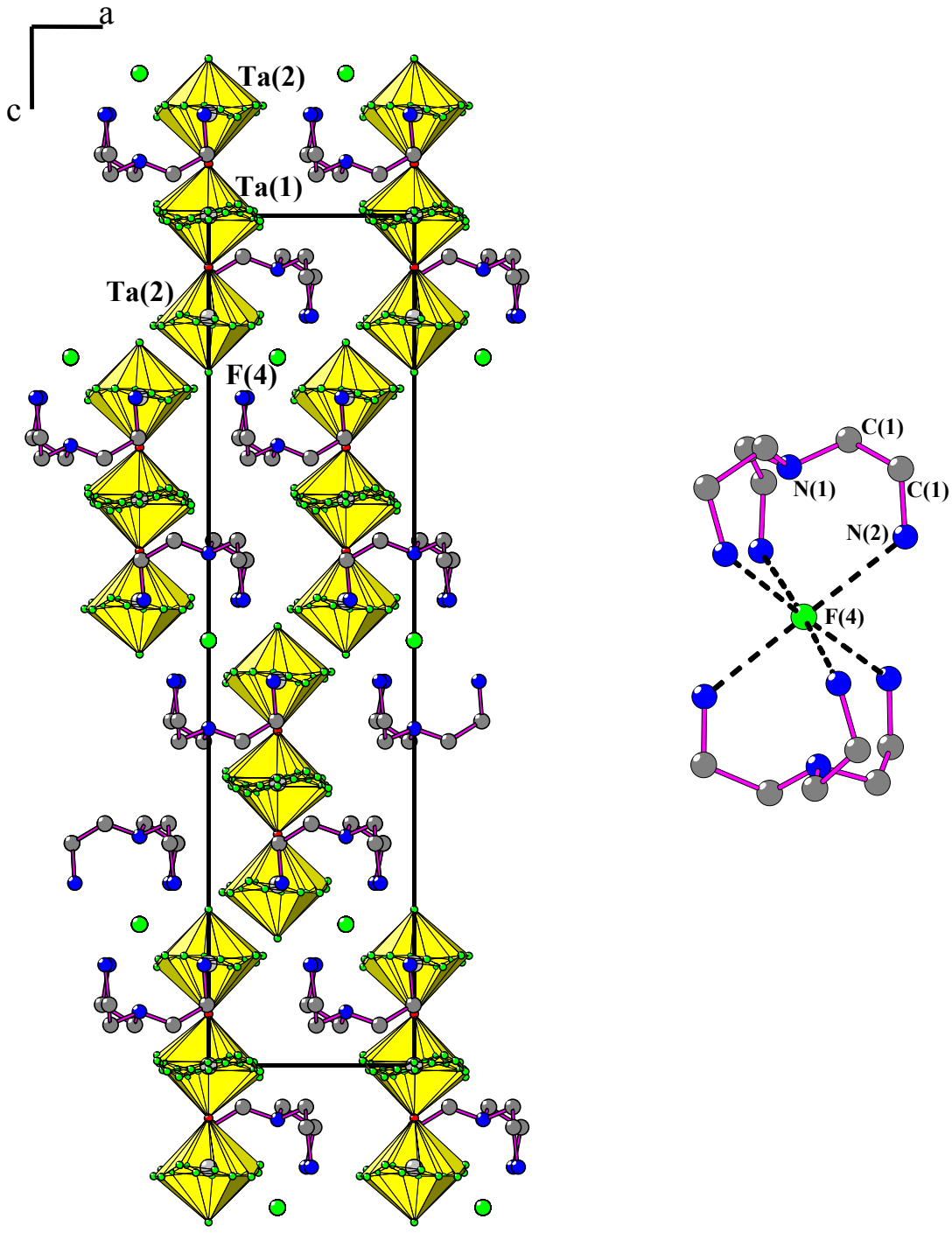


Figure VII.5 : Projection selon [010] (gauche) et vue de l'environnement de l'ion fluorure " libre " F(4) (droite) dans β-[H3tren]2·(Ta3O2F16)·(F)

Références

[1] W.F. Kuhs, *Aust. J. Phys.*, **41** (1988) 369.

[2] " Fullprof ", J. Rodriguez-carvajal, LLB (CEA-CNRS), version décembre 2005.

[3] H.M. Rietveld, Acta Cryst., **22** (1967) 151. H.M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.*, **2** (1969) 65.

[4] G.A. Jeffrey, W. Saenger, *Hydrogen Bonding in biological structures*, Springer, Berlin, 1991.

[5] " McMaille " version 3.04, A. Le Bail, http://sdpd.univ-lemans.fr/McMaille/McMaille-v3.html

[6] " Espoir " , A. Le Bail, *Materials Sciences Forum*, **65** (2001) 378.

[7] W. Kinase, M. Tanaka and H. Nomura, *J. Phys. Soc. Japan.*, **47** (1979) 1375.

CHAPITRE IV

COMPORTEMENT THERMIQUE ET CONDENSATION, CORRELATIONS STRUCTURALES

I

ETUDE DU COMPORTEMENT THERMIQUE DE DEUX FLUOROZIRCONATES HYDRATES

I.1 Evolution thermique de $[H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot 9H_2O$

La caractéristique marquante de la structure de $[H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot 9H_2O$ est la présence de molécules d'eau $O_w(1)$, $O_w(2)$ et $O_w(3)$ dans les sites cristallographiques respectifs 3a, 6c et 18f. Une étude du comportement thermique de $[H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot 9H_2O$ a donc été conduite par analyse thermogravimétrique et par thermodiffraction de rayons X selon les procédures expliquées en Annexe IV. Sur le thermogramme enregistré à vitesse lente (1°C/min) (Figure I.1), il est observé, dès la température ambiante, une première perte qui s'achève vers 90°C : elle correspond approximativement au départ de huit molécules d'eau par unité formulaire ($(\Delta m/m)_{exp.} = -0.161$, $(\Delta m/m)_{th.} = -0.159$). La seconde perte intervient entre 210 et 500°C et plusieurs accidents thermiques et changements de pente sont observés vers 285, 320 et 420°C.

La thermodiffraction (Figure I.2) permet d'expliquer les évènements mentionnés : $[H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot 9H_2O$ disparaît et $[H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot H_2O$ commence à se former vers 50°C ; ce monohydrate est pur à 95°C. En effet, l'intensité du premier pic de Bragg $(0003)_H$ de $[H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot 9H_2O$ (d = 12.70 Å) décroît au profit de l'intensité de la raie $(0003)_H$ de $[H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot H_2O$ (d = 10.15 Å). Il faut noter qu'un pic de diffraction est momentanément observé à une distance inter réticulaire d = 10.59 Å ; il est supposé être la raie $(0003)_H$ d'un composé intermédiaire $[H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot 3H_2O$, présent sur une gamme de température très faible (45-55°C), si une évolution linéaire du paramètre c_H en fonction du nombre de molécules d'eau contenu dans $[H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot 9H_2O$ est considérée. Cette hypothèse est en accord total avec la variation de pente du thermogramme observée vers 60°C au cours de la première perte (Figure I.1).

L'examen de l'environnement des molécules d'eau et des liaisons hydrogène dans la structure de $[H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot 9H_2O$ montre que ces molécules peuvent ne pas jouer le même rôle lors de la déshydratation. En effet, selon la classification proposée par Jeffrey [1], les

molécules d'eau $O_w(2)$ (site 6c) et $O_w(3)$ (site 18f) n'engagent pas de liaisons hydrogène fortes (Chapitre III) et sont donc susceptibles d'être éliminées à basse température.

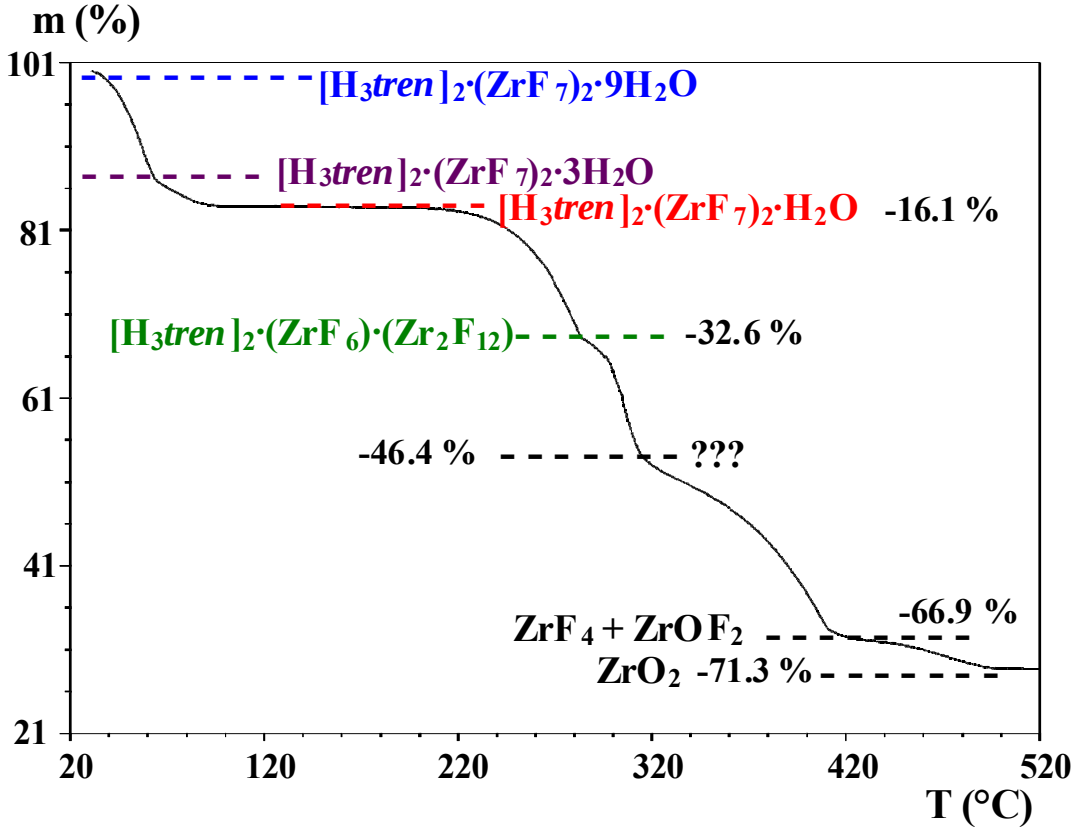


Figure I.1 : Thermogramme de $[H_3tren]_2{\cdot}(ZrF_7)_2{\cdot}9H_2O$

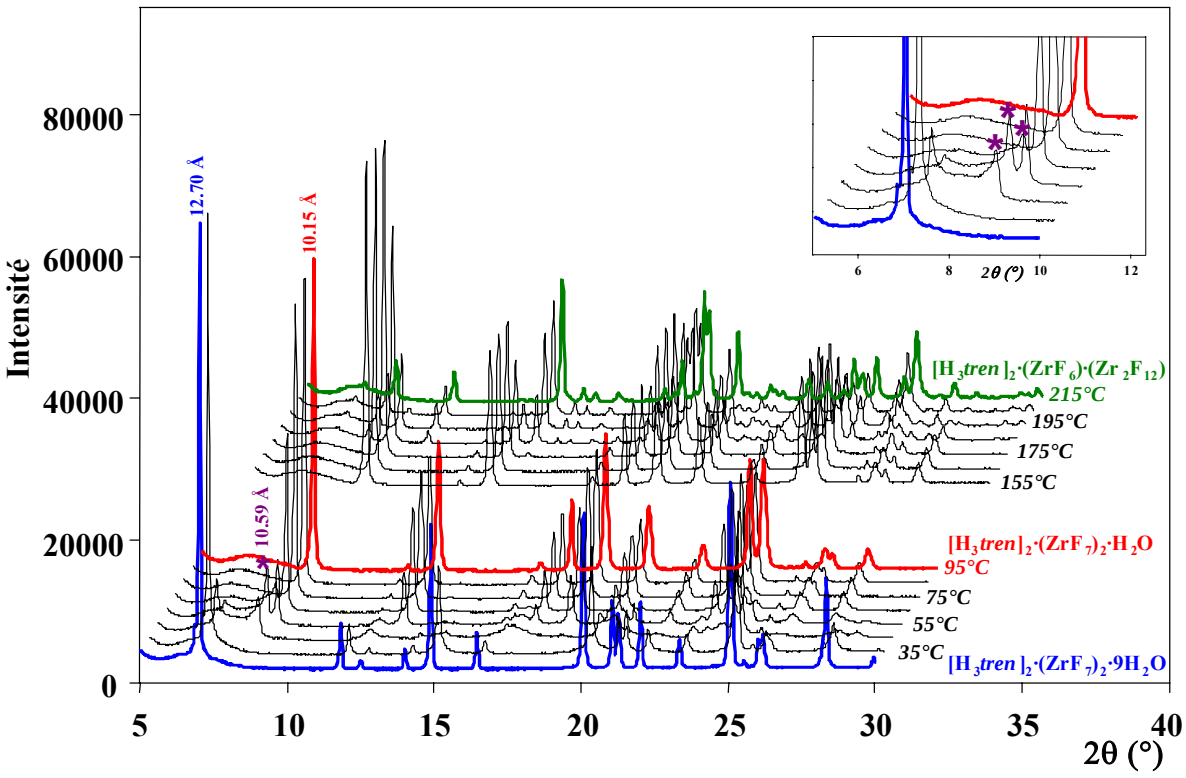


Figure I.2 : Thermodiffractogrammes de rayons X de $[H_3tren]_2{\cdot}(ZrF_7)_2{\cdot}9H_2O$

Tous les arguments militent donc pour un schéma de décomposition où les molécules d'eau $O_w(3)$ sont d'abord évacuées de la structure pour former la phase trihydratée peu stable $[H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot 3H_2O$; les molécules d'eau $O_w(2)$ sont éliminées presque simultanément pour former le monohydrate $[H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot H_2O$. Ceci peut être corrélé à la variation des $B_{eq.}$ observés (Tableau II.2, Chapitre III).

La déshydratation laisse inchangés les feuillets $[H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot H_2O$ présents à la fois dans $[H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot 9H_2O$ et dans $[H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot H_2O$. Il est donc possible, et remarquable, que ces réactions de déshydratation de $[H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot 9H_2O$ en $[H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot H_2O$, passant par $[H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot 3H_2O$, soient réversibles et topotactiques. Une structure hypothétique de $[H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot 3H_2O$ est présentée à la figure I.3. Elle suppose que le groupe spatial R32, qui gouverne la symétrie des deux phases nona et mono hydratées, est conservé. La réaction inverse de réhydratation de $[H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot H_2O$ en $[H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot 9H_2O$ a lieu à l'air, à température ambiante, mais la phase intermédiaire trihydratée n'est pas décelée.

A plus haute température, vers 210°C, la perte des dernières molécules d'eau $O_w(1)$, fortement liées (site 3a), engendre la décomposition avec départ d'un fluorure d'amine $[H_3tren]F_3$. Il en résulte une variation de la coordinence des atomes de zirconium et une condensation des entités $(ZrF_7)^{3-}$ pour construire des dimères $(Zr_2F_{12})^{4-}$.

La formation de $[H_3tren]_2\cdot(ZrF_6)\cdot(Zr_2F_{12})$, confirmée par thermodiffraction à 215°C, correspond à la variation de pente observée à 285°C sur le thermogramme ($(\Delta m/m)_{exp.}$ = -0.326, $(\Delta m/m)_{th.}$ = -0.330). Le schéma global de décomposition de $[H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot 9H_2O$ est donc :

$$[H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot 9H_2O \xrightarrow[(\approx 60°C)]{-6H_2O} [H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot 3H_2O \xrightarrow[(\approx 90°C)]{-2H_2O} [H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot H_2O$$

$$3/2\ [H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot H_2O \xrightarrow[(\approx 285°C)]{-(3/2H_2O + [H_3tren]F_3)} [H_3tren]_2\cdot(ZrF_6)\cdot(Zr_2F_{12})$$

Les températures indiquées correspondent à l'expérience ATG.

Vers 320°C, la décomposition de $[H_3tren]_2\cdot(ZrF_6)\cdot(Zr_2F_{12})$ intervient et fait apparaître une nouvelle phase bien cristallisée dont la structure est inconnue à ce jour. Il se forme ensuite ZrF_4 à 420°C, puis $ZrOF_2$ qui résulte de l'hydrolyse du fluorure par des traces d'eau présentes dans le gaz de balayage. L'oxyde de zirconium ZrO_2 est le résidu final de la réaction de décomposition ($(\Delta m/m)_{exp.}$ = -0.713, $(\Delta m/m)_{th.}$ = -0.729).

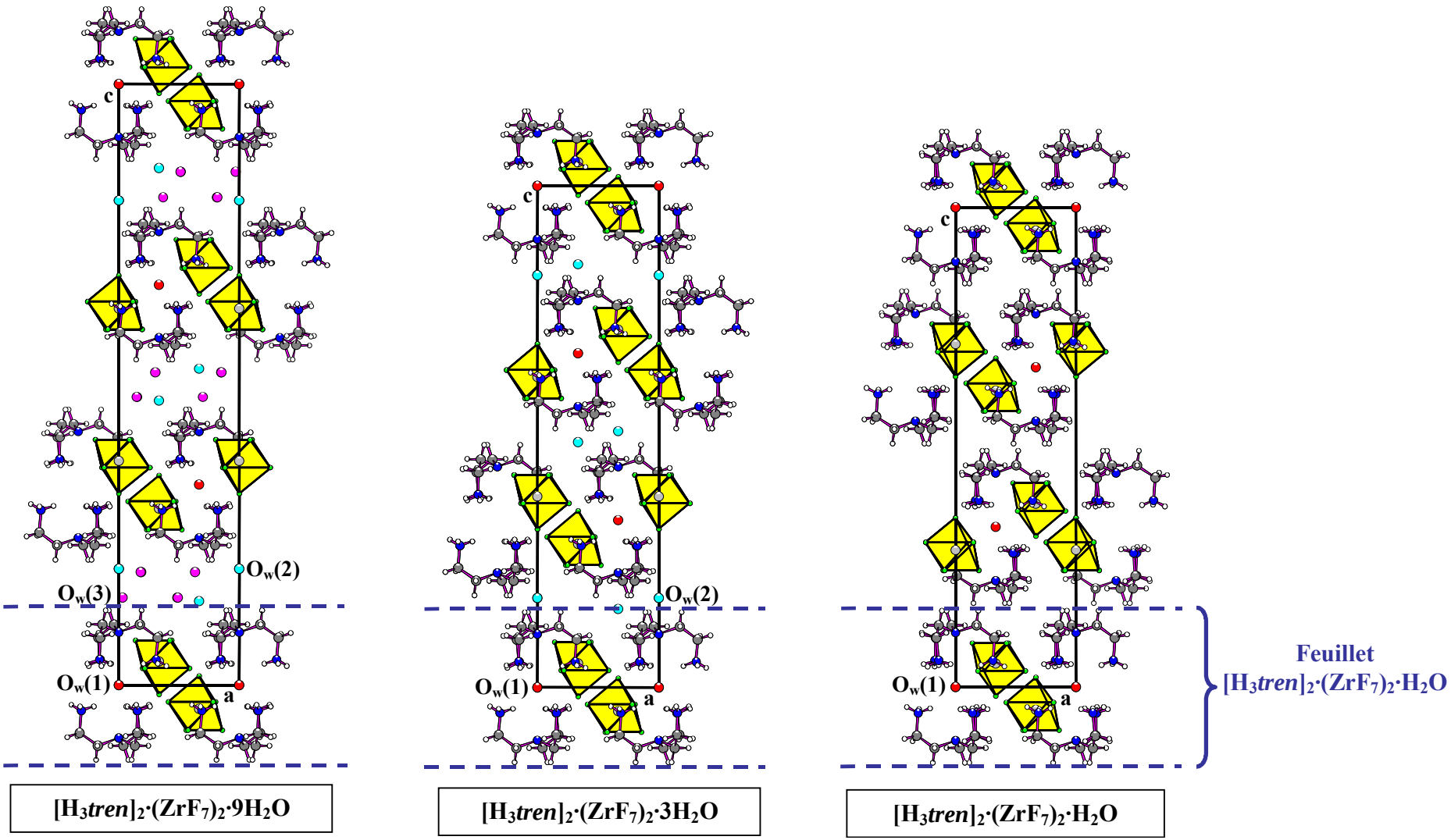


Figure I.3 : Projection [0100] de $[H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot 9H_2O$ (gauche), $[H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot 3H_2O$ (centre) et $[H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot H_2O$ (droite)

I.2. Evolution thermique de $[H_2dabco]\cdot(Zr_2F_{10})\cdot 1.5H_2O$

Le comportement thermique de $[H_2dabco]\cdot(Zr_2F_{10})\cdot 1.5H_2O$ a été suivi par analyse thermogravimétrique et par thermodiffraction des rayons X. L'analyse gravimétrique (Figure I.4) montre que $[H_2dabco]\cdot(Zr_2F_{10})\cdot 1.5H_2O$ commence à perdre ses molécules d'eau dès la température ambiante pour se transformer en $[H_2dabco]\cdot(Zr_2F_{10})$ vers 100°C ($\%_{exp.} = 5.3$, $\%_{théo.} = 5.3$). Il est ensuite observé un palier sur une grande plage de température, jusqu'à 230°C. La phase anhydre est donc thermiquement stable jusqu'à cette température, au delà de laquelle décomposition et hydrolyse interviennent simultanément. Ces phénomènes s'accompagnent de changements de pente, particulièrement nets vers 400 et 680°C. L'analyse par diffraction des rayons X de la poudre résiduelle, après montée à 850°C, montre la présence de ZrO_2.

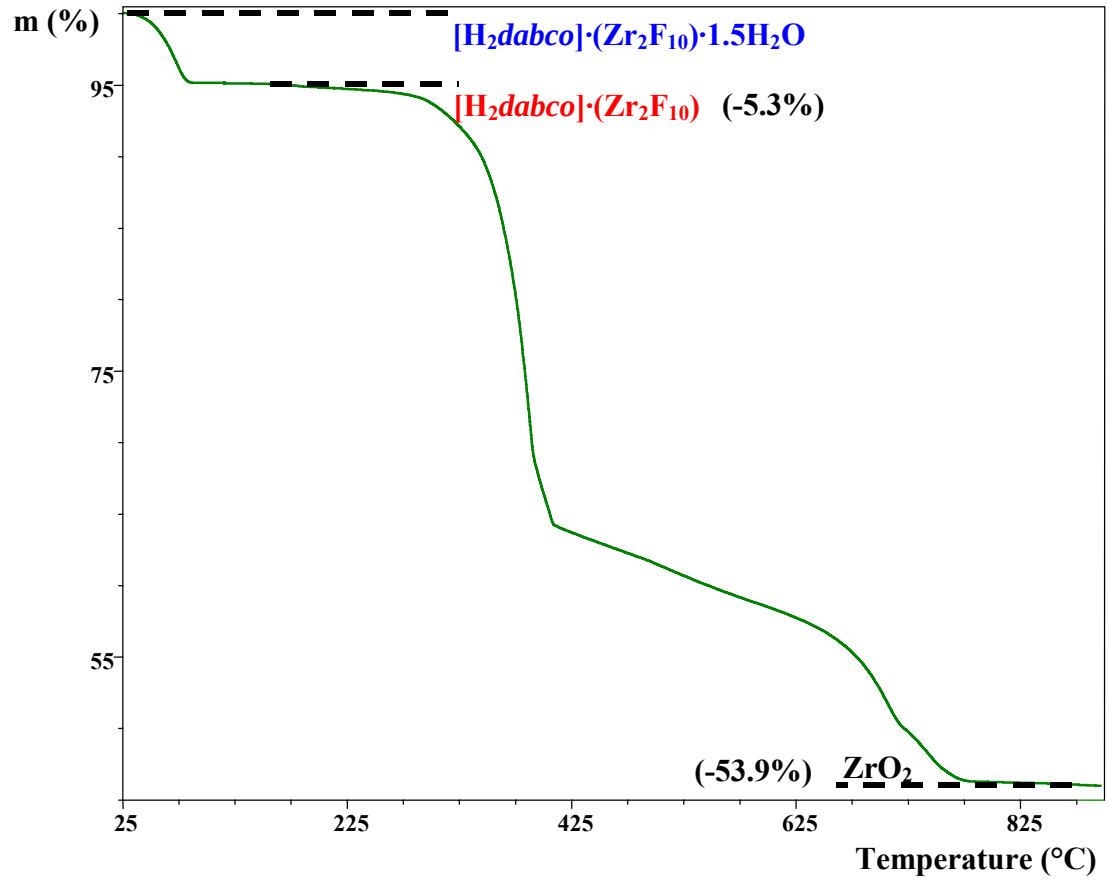


Figure I.4 : Thermogramme de $[H_2$dabco$]\cdot(Zr_2F_{10})\cdot 1.5H_2O$

L'étude de la déshydratation de $[H_2dabco]\cdot(Zr_2F_{10})\cdot 1.5H_2O$ a été complétée par thermodiffraction des rayons X. Cette technique prouve que la phase anhydre commence à apparaître vers 65°C pour être unique à 85°C (Figure I.5). En effet, l'intensité da la raie (001) de $[H_2dabco]\cdot(Zr_2F_{10})\cdot 1.5H_2O$ décroît et l'intensité de la raie (101) de $[H_2dabco]\cdot(Zr_2F_{10})$ s'amplifie. L'anhydre se maintient stable jusqu'à 165°C et de nouvelles raies d'une phase, inconnue à ce jour, apparaissent.

A plus haute température, au delà de 245°C, une phase amorphe commence à apparaître.

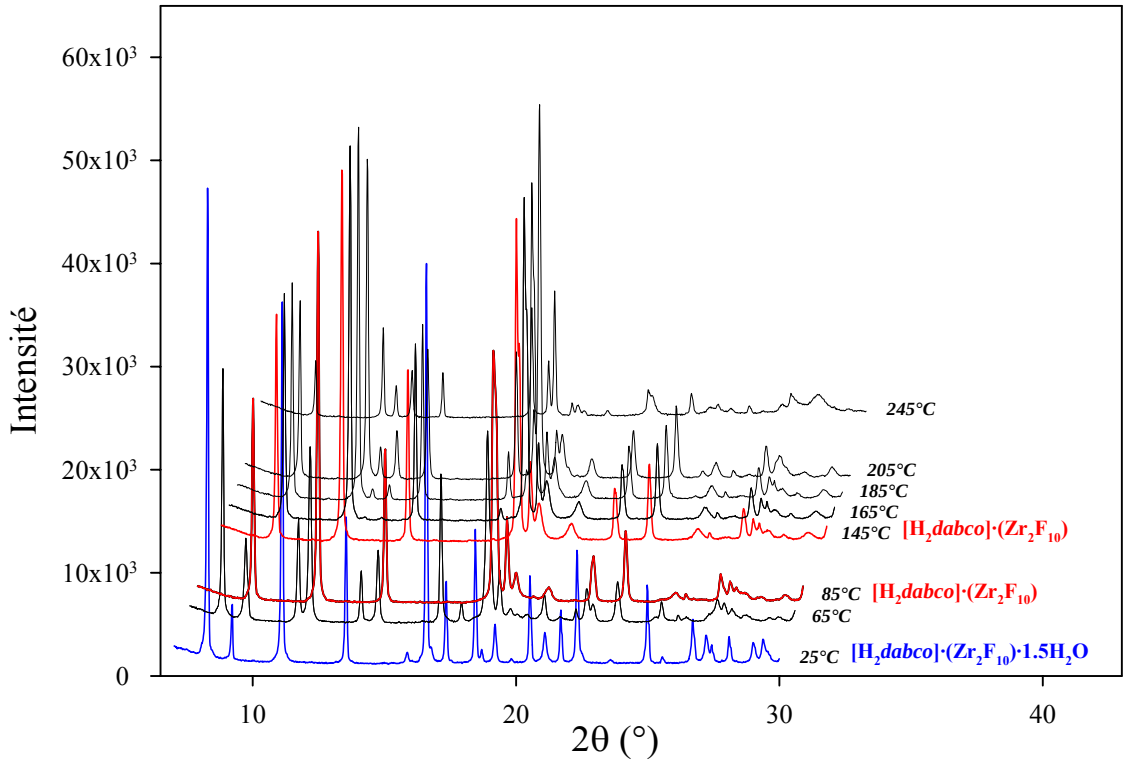


Figure I.4 : Thermodiffractogrammes de $[H_2dabco]\cdot(Zr_2F_{10})\cdot 1.5H_2O$

II

CONFIGURATIONS ET ENVIRONNEMENTS

II.1 Configuration des cations $[H_3tren]^{3+}$ et $[H_4tren]^{4+}$

Il a été mentionné récemment qu'une corrélation existait entre la géométrie de l'amine *tren* protonée et son degré de protonation [2] dans les fluoroaluminates. $[H_3tren]^{3+}$ adopte toujours une configuration " araignée ", caractérisée par trois distances N_t–N_p courtes (≈ 3.0 Å) entre l'atome d'azote tertiaire central et les atomes d'azote primaires externes et par des angles N_p-N_t-N_p proches de 90°. La configuration de $[H_4tren]^{4+}$ peut être de type " araignée ", " scorpion " ou plane. Pour la configuration type " araignée ", les distances N_t–N_p sont supérieures à 3.2 Å et les angles N_p-N_t-N_p sont de l'ordre de 105°. Pour le type " scorpion ", au moins une distance N_t–N_p est longue, de l'ordre de 3.8 Å. Pour la configuration plane, les trois distances N_t–N_p sont longues (≈ 3.8 Å).

Notre travail confirme absolument les conclusions précédentes, que l'amine *tren* protonée soit engagée dans les fluorozirconates ou dans les fluorotantalates : les cations $[H_3tren]^{3+}$ sont toujours de configuration type " araignée " (Figure II.1), les cations $[H_4tren]^{4+}$ de configuration type " scorpion " (Figure II.2). Les distances et angles caractéristiques ne dérogent pas aux règles précédemment émises (Tableau II.1). Il est clair que la protonation de l'amine tertiaire dans $[H_4tren]^{4+}$ s'accompagne, pour des raisons électrostatiques, d'un éloignement des sites primaires déjà protonés dans $[H_3tren]^{3+}$.

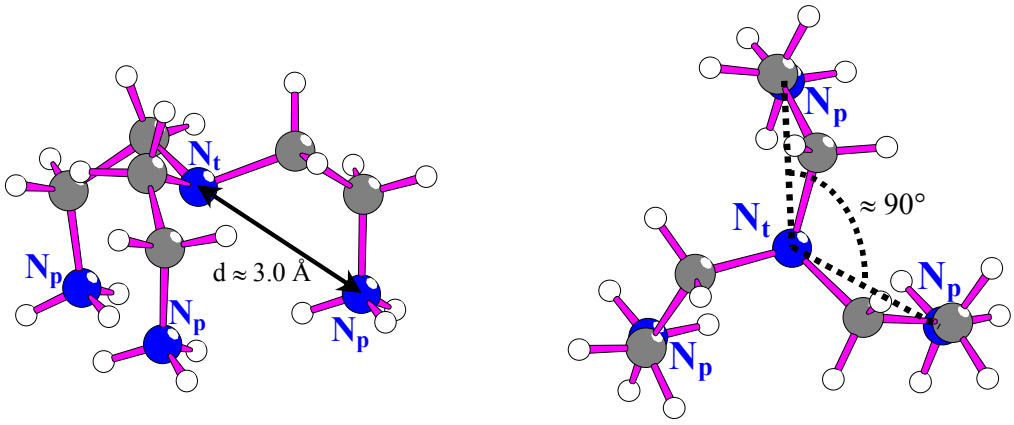


Figure II.1 : Configuration type " araignée " du cation $[H_3tren]^{3+}$

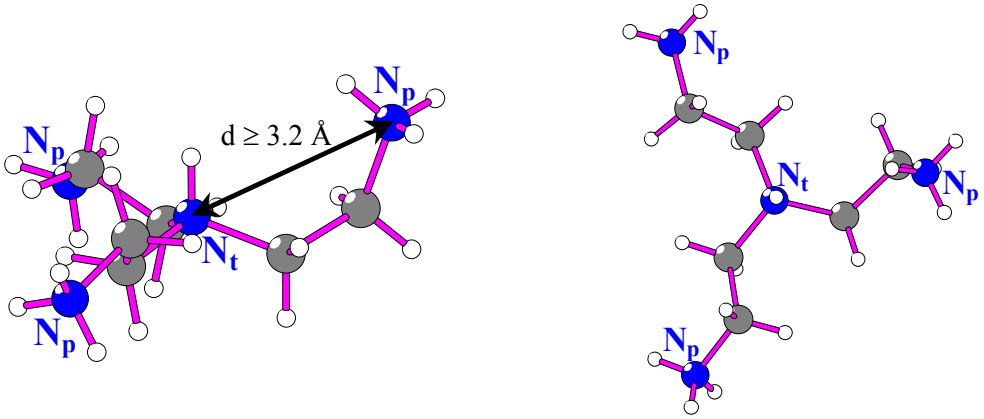


Figure II.2 : Configuration type " scorpion " du cation $[H_4tren]^{4+}$

II.2 Environnement des molécules d'eau et des ions fluorure " libres "

Plusieurs phases discutées au chapitre précédent comportent des molécules d'eau ou des ions fluorure engagés dans des sites de géométries voisines. Il s'agit de $[H_3tren]_2{\cdot}(ZrF_7)_2{\cdot}9H_2O$ et $[H_3tren]_2{\cdot}(ZrF_7)_2{\cdot}H_2O$, de α et β-$[H_3tren]_2{\cdot}(Ta_3O_2F_{16}){\cdot}(F)$. Leur environnement octaédrique sera comparé à celui qu'adoptent les molécules d'eau dans $[H_3tren]_4{\cdot}(ZrF_8)_3{\cdot}4H_2O$.

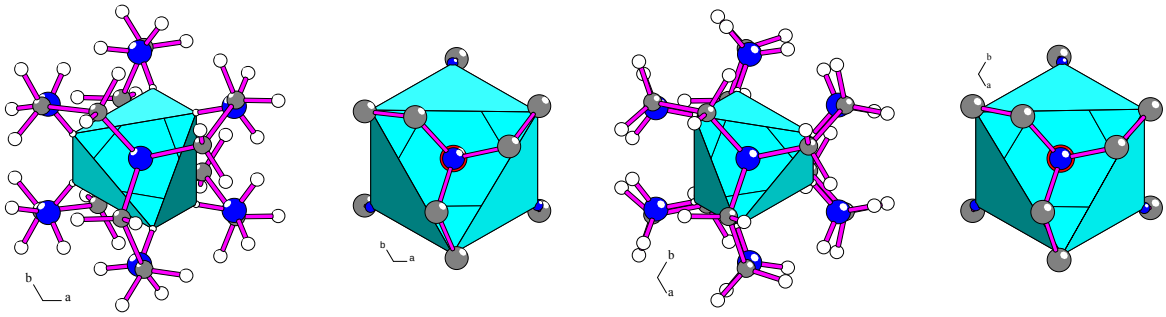
II.2.1 Molécules d'eau et ions fluorure en site octaédrique

Dans $[H_3tren]_2{\cdot}(ZrF_7)_2{\cdot}9H_2O$ et $[H_3tren]_2{\cdot}(ZrF_7)_2{\cdot}H_2O$, phase isotype de $[H_3tren]_6{\cdot}(ZrF_7)_2{\cdot}(TaOF_6)_4{\cdot}3H_2O$, les molécules d'eau en site 3a sont entourées par six groupements amine protonée appartenant à deux mêmes cations $[H_3tren]^{3+}$. La déformation trigonale de l'octaèdre, faible, est semblable dans les deux phases mais une légère différence se situe toutefois au niveau de la position des groupements NH_3, qui est décalée pour le premier composé (Figure II.1, gauche) et éclipsée pour le second (Figure II.1, droite).

Bien que les atomes d'hydrogène ne soient pas positionnés dans les phases α et β-$[H_3tren]_2{\cdot}(Ta_3O_2F_{16}){\cdot}(F)$ et qu'un désordre affecte les polyèdres TaO_2F_4 et $TaOF_5F$, l'environnement des ions fluorure "libres" semble bien défini. Six atomes d'azote des fonctions amine primaire protonée sont situés à des distances de 2.84(2) Å (phase β) et ≈ 2.86(2) Å (phase α). L'octaèdre est légèrement déformé selon un axe *-3*.

Tableau II.1 : Géométrie des cations issus de l'amine *tren* et caractéristiques des liaisons hydrogène

Formule *(Groupe d'espace)*	Polyanion	Configuration	$d(N_t - N_p)$ (Å)	Angles N_p-N_t-N_p (°)	Liaisons hydrogène	$d_{N-H\cdots F}$ (Å)	$d_{C-H\cdots F}$ (Å)	$d_{Ow\cdots H-N}$ (Å)
Composés du zirconium								
α-[H_4*tren*]·(Zr_2F_{12}) *($P2_12_12_1$)*	dimères $(Zr_2F_{12})^{4-}$	" scorpion "	3.175(7), 3.753(7), 3.813(7)	101.9(2) / 102.6(2) / 152(2)	19	1.94 à 2.40	2.11 à 2.46	-
[H_4*tren*]·(Zr_2F_{12})·H_2O *($P2_12_12_1$)*	dimères $(Zr_2F_{12})^{4-}$	" scorpion "	3.774(5), 3.780(5), 3.829(5)	94.5(1) / 103.5(1) / 148.6(1)	22	1.85 à 2.53	2.18 à 2.53	-
β-[H_4*tren*]·(Zr_2F_{12}) *($P2_1/c$)*	dimères $(Zr_2F_{12})^{4-}$	" scorpion "	3.305(2), 3.791(2), 3.813(2)	100.95(4) / 117.65(3) / 141.15(4)	28	1.97 à 2.51	2.24 à 2.50	-
[H_3*tren*]$_2$·(ZrF_7)$_2$·$9H_2O$ *(R32)*	monomère $(ZrF_7)^{3-}$	" araignée "	3 × 2.95(1)	88.3(3)	18	3 × (2.15 + 2.26 + 2.37 + 2.43)	3 × 2.24	3 × 2.09
[H_3*tren*]$_2$·(ZrF_7)$_2$·H_2O *(R32)*	monomère $(ZrF_7)^{3-}$	" araignée "	3 × 2.91(1)	87.44(0)	12	3 × (2.11 + 2.13 + 2.36)	0	3 × 2.14
[H_3*tren*]$_4$·(ZrF_8)$_3$·$4H_2O$ *(I23)*	monomère $(ZrF_8)^{4-}$	" araignée "	3 × 2.92(1)	86.94(3)	15	3 × 1.96 + 6 × 2.12	3 × 2.49	3 × 1.87
Composé mixte du zirconium et tantale								
[H_3*tren*]$_6$·($TaOF_6$)$_4$·(ZrF_7)$_2$·$3H_2O$ *(R32)*	monomère $(MF_7)^{3-}$ (M = Ta,Zr)	" araignée "	3 × 2.92(1)	88.3(4)	12	3 × (2.14 + 2.27 + 2.38)	0	3 × 2.14
Composés du tantale								
[H_4*tren*]·(TaF_7)$_2$·H_2O *($P2_1/c$)*	monomère $(TaF_7)^{2-}$	" scorpion "	3.27(1), 3.77 (1), 3.83(1)	113.28(1) / 2 × 122.56(1)	26	1.93 à 2.41	2.34 à 2.40	-
[H_4*tren*]·(TaF_7)$_2$ *($P2_1/c$)*	monomère $(TaF_7)^{2-}$	" scorpion "	3.27(3), 3.28(4), 3.79(3)	101.85(3) / 117.25(3) / 122.41(3)	18	1.97 à 2.44	2.34 à 2.44	-
α-[H_3*tren*]$_2$·($Ta_3O_2F_{16}$)·(F) *(C2/m)*	trimère $(Ta_3O_2F_{16})^{5-}$	" araignée "	3 × 2.99(2)	90.84(2)	atomes d'hydrogène non placés	-	-	-
β-[H_3*tren*]$_2$·($Ta_3O_2F_{16}$)·(F) *(R32)*	trimère $(Ta_3O_2F_{16})^{5-}$	" araignée "	3 × 2.97(1)	88.65(1)	atomes d'hydrogène non placés	-	-	-



$[H_3tren]_2{\cdot}(ZrF_7)_2{\cdot}9H_2O$ $[H_3tren]_6{\cdot}(ZrF_7)_2{\cdot}(TaOF_6)_4{\cdot}3H_2O$

α-$[H_3tren]_2{\cdot}(Ta_3O_2F_{16}){\cdot}(F)$ β-$[H_3tren]_2{\cdot}(Ta_3O_2F_{16}){\cdot}(F)$

Figure II.3 : Environnement par les atomes d'hydrogène ou par les atomes d'azote des molécules d'eau $O_w(1)$ dans $[H_3tren]_2{\cdot}(ZrF_7)_2{\cdot}9H_2O$, $[H_3tren]_6{\cdot}(ZrF_7)_2{\cdot}(TaOF_6)_4{\cdot}3H_2O$ (haut) et des ions fluorures " libres " dans α et β-$[H_3tren]_2{\cdot}(Ta_3O_2F_{16}){\cdot}(F)$ (bas)

II.2.1 Molécules d'eau en site trigonal

Une distorsion très prononcée affecte l'octaèdre de coordination des molécules d'eau dans $[H_3tren]_4{\cdot}(ZrF_8)_3{\cdot}4H_2O$ et dans $[H_3tren]_2{\cdot}(ZrF_7)_2{\cdot}9H_2O$ pour les molécules $O_w(2)$.

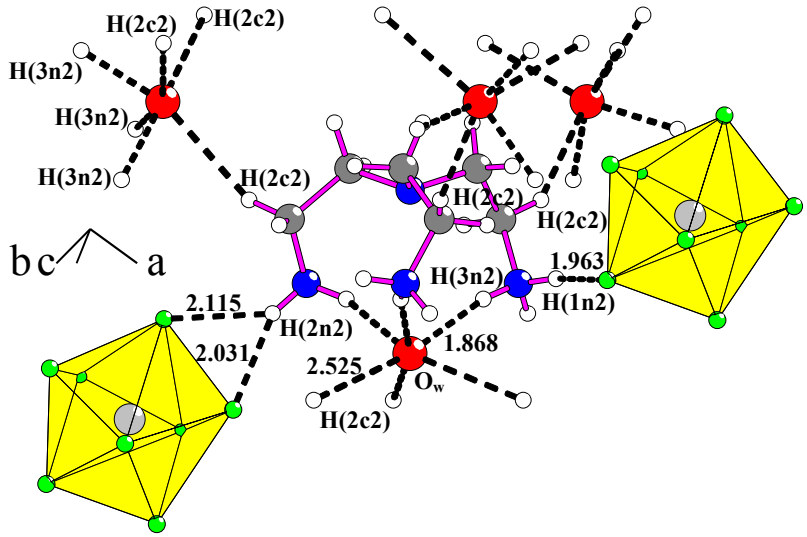


Figure II.4 : Environnement du cation $[H_3tren]^{3+}$ et des molécules d'eau dans $[H_3tren]_4{\cdot}(ZrF_8)_3{\cdot}4H_2O$ (axe 3 vertical)

Dans $[H_3tren]_4{\cdot}(ZrF_8)_3{\cdot}4H_2O$, les liaisons hydrogène sont fortes entre la molécule d'eau et les groupements amine protonée, par l'intermédiaire de l'atome d'hydrogène H(3n2), $d_{O\cdots H}$ = 1.87 Å ; par contre les liaisons de ces molécules d'eau avec les atomes H(2c2) d'un

groupe CH_2 sont très faibles, $d_{O\cdots H} = 2.49$ Å. Les liaisons entre les groupements amine et les atomes de fluor des polyèdres $(ZrF_8)^{4-}$ sont fortes.

Dans $[H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot 9H_2O$, la molécule d'eau $O_w(2)$ adopte un environnement proche de celui rencontré précédemment (Figure II.5) : trois molécules d'eau $O_w(3)$ lui sont proches, $d_{O\cdots O} = 2.81$ Å, alors que trois liaisons faibles s'établissent avec des atomes d'hydrogène de groupements CH_2 à la distance $d_{O\cdots H} = 2.78$ Å. Il faut noter que les molécules d'eau $O_w(2)$ et $O_w(3)$ forment des feuillets ondulés de type Kagomé, rencontrés dans plusieurs variétés de glace : Ih [3], Ic [4] ou III [5] .

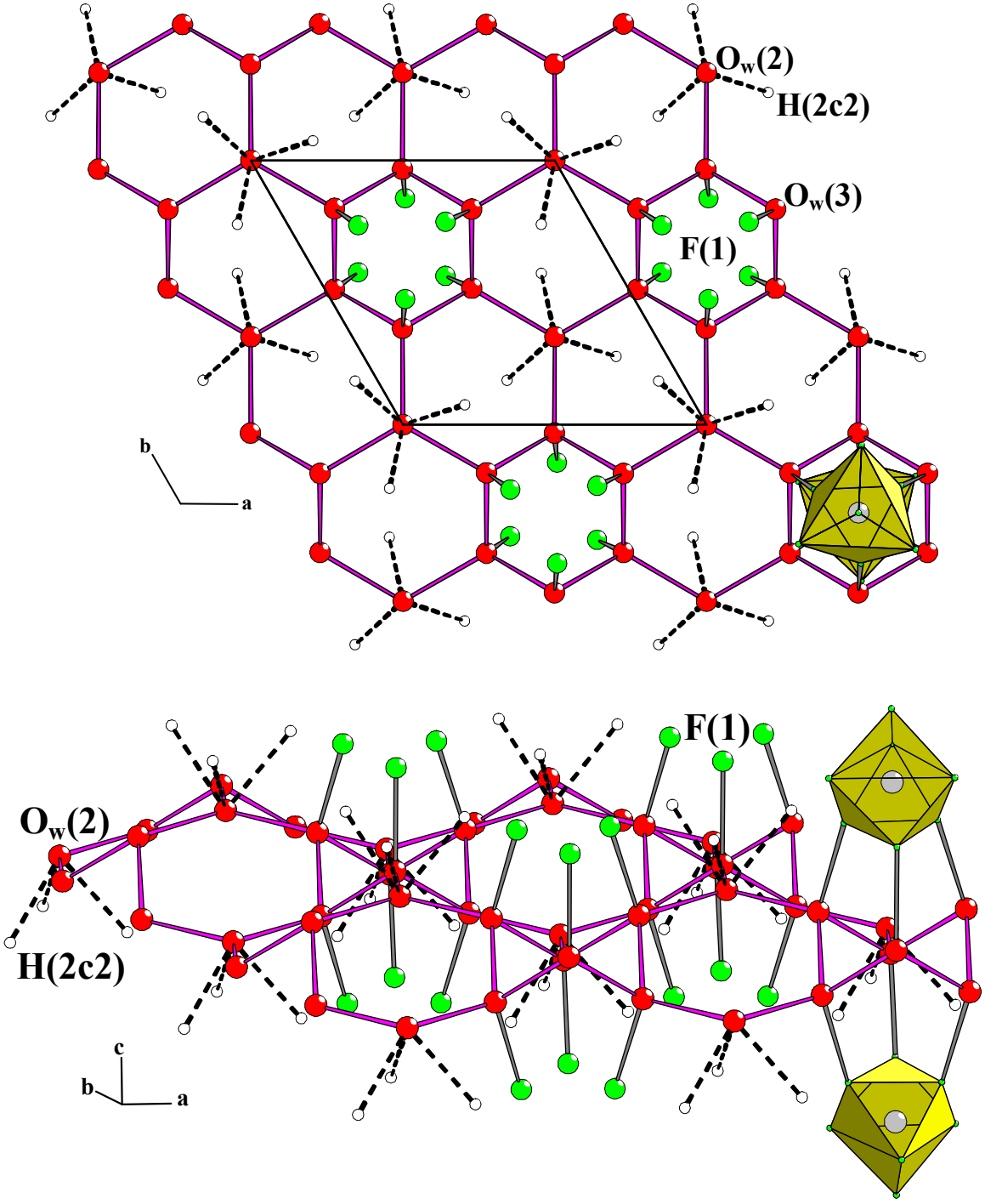


Figure II.5 : Environnement des molécules d'eau $O_w(2)$ et $O_w(3)$ dans $[H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot 9H_2O$: projection (0001) (haut) et vue en perspective (bas) d'un feuillet

II.2 Tentative d'identification de l'environnement des ions fluorure " libres " par RMN de ^{19}F

Dans les deux variétés, α ou β, de $[H_3tren]_2\cdot(Ta_3O_2F_{16})\cdot(F)$, la distinction entre les atomes de fluor et d'oxygène sur les sites cristallographiques est rendue difficile par le désordre qui affecte l'ensemble des positions anioniques. Deux atomes d'oxygène ont été placés aux sommets qui connectent les polyèdres du trimère ($Ta_3O_2F_{16}$), ainsi qu'un ion fluorure au centre d'un octaèdre formé par six atomes d'azote (Figures VII.1 et VII.5, Chapitre III).

Il était donc important de prouver la présence de tels fluors " libres ", c'est à dire non engagés dans un polyèdre de cation métallique, et de vérifier le nombre de sites d'atomes de fluor. La spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire du fluor ^{19}F a, de ce fait, été réalisée pour les deux phases α-$[H_3tren]_2\cdot(Ta_3O_2F_{16})\cdot(F)$ et β-$[H_3tren]_2\cdot(Ta_3O_2F_{16})\cdot(F)$. Les spectres ont été réalisés à différentes vitesses de rotation pour permettre de différencier les bandes de rotation, indiquées par des astérisques à la Figure II.6, des raies de résonance. Il est évident que ces spectres présentent des similitudes (Figure II.7) mais leur simulation doit être effectuée avec huit et dix raies, respectivement (Tableaux II.2, II.3 et Figure II.8). Ce résultat corrobore, dans une certaine mesure, le nombre élevé de sites qui ont été statistiquement répartis sur les positions cristallographiques. Il faut noter l'étalement important des raies sur l'échelle des déplacements chimiques (entre 66 et 202 ppm), significatif d'environnements très différents des atomes de fluor. Une attribution des raies n'est pas raisonnable, toutefois et il n'est pas, non plus, possible de distinguer les atomes de fluor " libres ". De tels atomes ont été attribués à des pics positionnés à 60 ppm environ dans plusieurs aluminates [6]. L'extension des spectres dans cette gamme de déplacements chimiques rend illusoire ici une attribution semblable, en l'absence d'une résolution structurale précise susceptible de conduire à la modélisation fiable des déplacements chimiques.

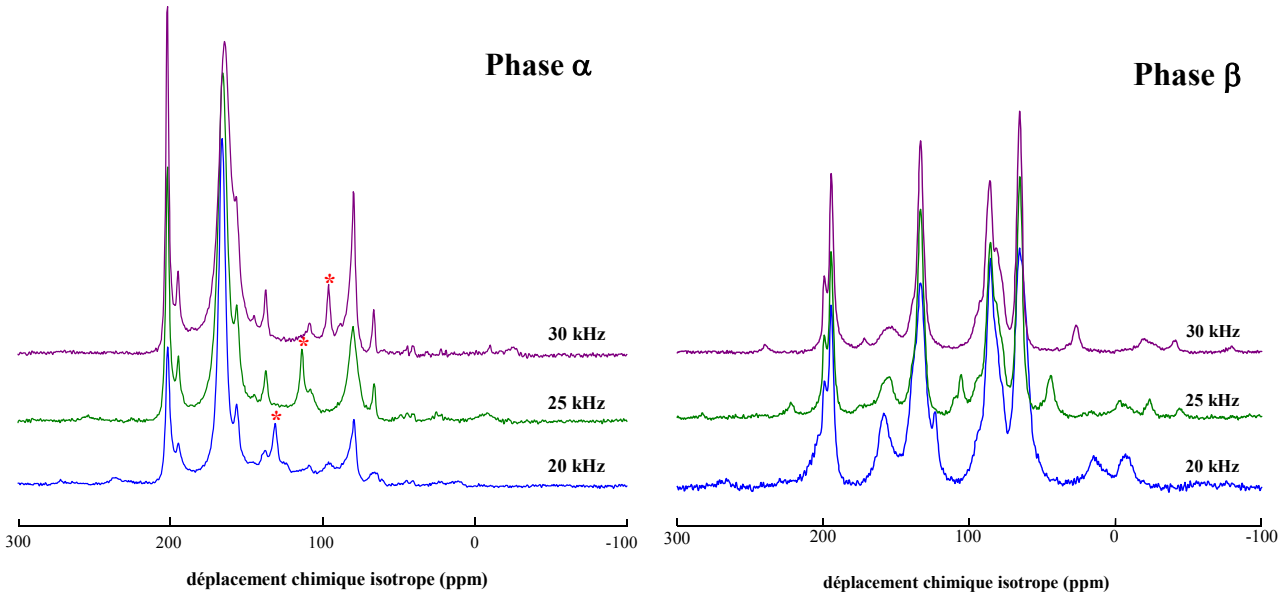


Figure II.6 : Spectres RMN-MAS de ^{19}F pour α-$[H_3tren]_2\cdot(Ta_3O_2F_{16})\cdot(F)$ (gauche) et β-$[H_3tren]_2\cdot(Ta_3O_2F_{16})\cdot(F)$ (droite)

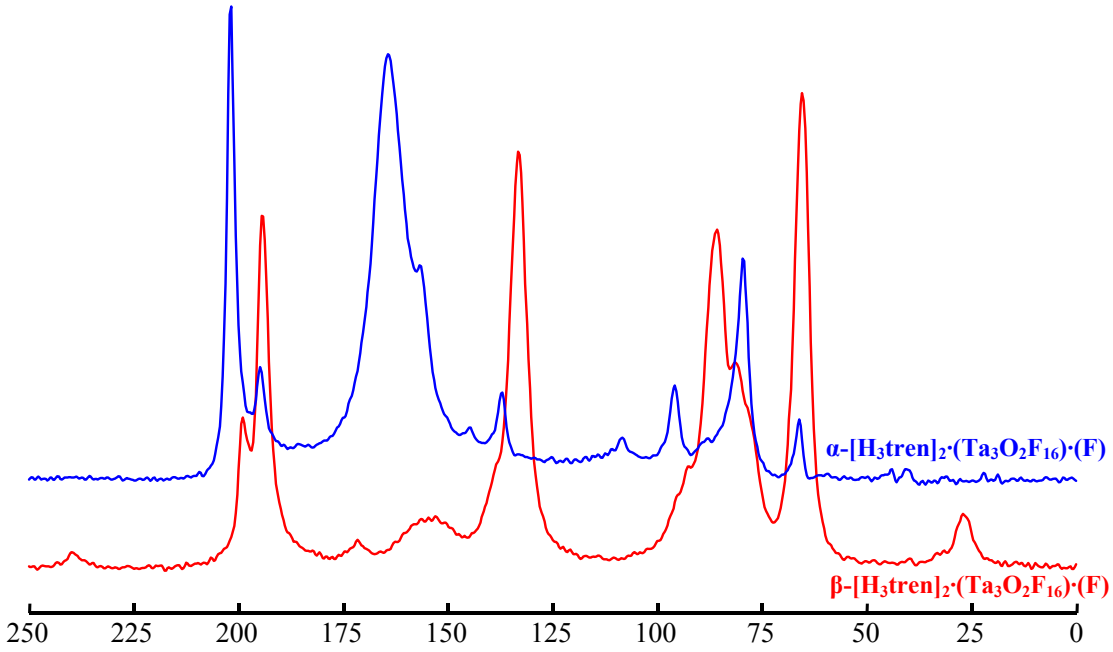


Figure II.7 : Comparaison des spectres RMN-MAS de ^{19}F à 30 kHz pour α-[H_3tren]$_2$·($Ta_3O_2F_{16}$)·(F) et β-[H_3tren]$_2$·($Ta_3O_2F_{16}$)·(F)

Tableau II.2 : Paramètres déterminés à partir du spectre RMN-MAS de ^{19}F pour α-[H_3*tren*]$_2$·($Ta_3O_2F_{16}$)·(F)

Raie	Amplitude (u.a.) ± 2 u.a.	δ_{iso} (ppm) ± 1 ppm	Largeur (ppm) ± 0,2 ppm	Forme ± 0,1	δ_{aniso} (ppm) ± 5 ppm	η ± 0,1	Intensité relative (%) ± 2%
1	11	67	2.0	0	95	0	2
2	44	80	3.0	0	–105	0	10
3	8	109	5.9	0.3	115	0	3
4	15	137	3.0	0	100	0	3
5	22	157	4.5	0	95	0	8
6	83	164	9.0	0	55	0	53
7	19	195	3.0	0	115	0	4
8	94	202	2.2	0.3	130	0	16

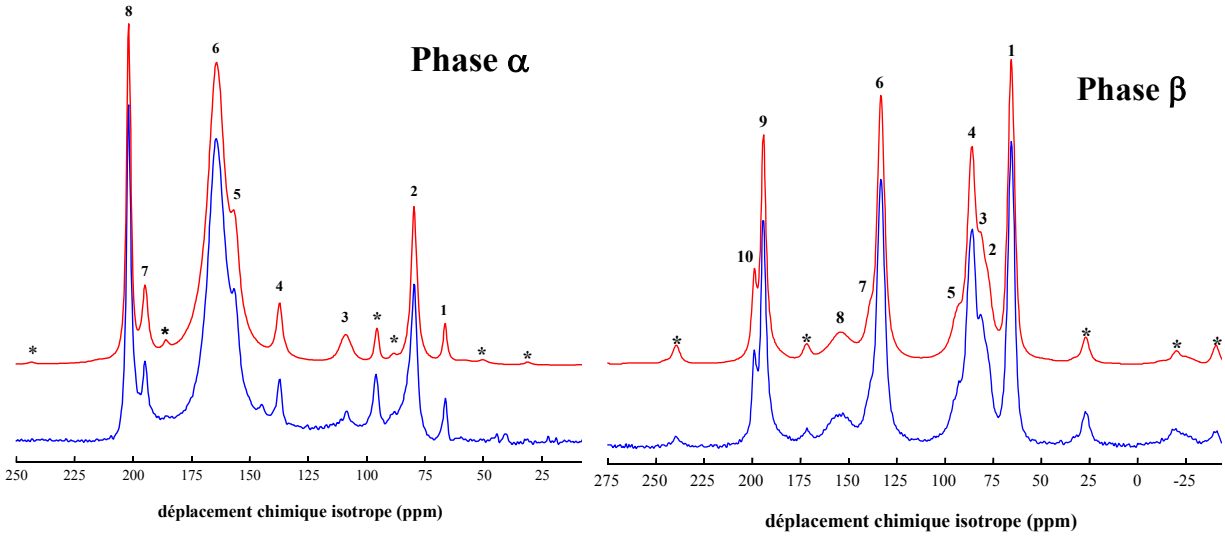


Figure II.8 : Reconstruction des spectres RMN-MAS de ^{19}F à 30 kHz pour α-$[H_3tren]_2{\cdot}(Ta_3O_2F_{16}){\cdot}(F)$ (gauche) et β-$[H_3tren]_2{\cdot}(Ta_3O_2F_{16}){\cdot}(F)$ (droite)

Tableau II.2 : Paramètres déterminés à partir du spectre RMN-MAS de ^{19}F pour β-$[H_3tren]_2{\cdot}(Ta_3O_2F_{16}){\cdot}(F)$

Raie	Amplitude (u.a.) ± 2 u.a.	δ_{iso} (ppm) ± 1 ppm	Largeur (ppm) ± 0,2 ppm	Forme ± 0,1	δ_{aniso} (ppm) ± 5 ppm	η ± 0,1	Intensité relative (%) ± 2%
1	83	66	4.2	0.5	95	0	20
2	13	78	5.0	0	95	0	4
3	20	81	5.0	0	95	0	7
4	52	86	5.0	0	95	0	17
5	8	94	6.7	0	105	0	4
6	73	133	4.5	0.2	115	0	22
7	8	139	4.5	0	115	0	3
8	8	154	14	0	95	0	8
9	61	194	3.1	0	105	0	13
10	20	199	2.8	0.2	105	0	4

Références

[1] G.A. Jeffrey, W. Saenger, *Hydrogen Bonding in biological structures*, Springer, Berlin, 1991.

[2] K. Adil, *Thèse d'Université*, Le Mans (2005).

[3] L.G. Dowell, A.P. Rinfret, *Nature*, **188** (1960) 1144.

[4] F.V. Shallcross, G.B. Carpenter, *J. Chem. Phys.*, **26** (1957) 782.

[5] R.L. McFarlan, *J. Chem. Phys.*, **4** (1936) 253.

[6] J. Touret, X. Bourdon, M. Leblanc, R. Retoux, J. Renaudin andV. Maisonneuve, *J. Fluo. Chem.*, **110** (2001) 133.

CONCLUSION

L'objectif premier du présent travail était d'élaborer des fluorures hybrides (organique-inorganique) à structure microporeuse tridimensionnelle (3D) autour des cations à charge élevée $Zr^{(+IV)}$ et $Ta^{(+V)}$. L'application visée était principalement le stockage de gaz, fluorants ou non, et la catalyse.

Nous nous sommes attachés, dans une première étape, à explorer les systèmes ZrF_4, ZrO_2 et/ou Ta_2O_5-amine (*tren*, *gua*, *dabco*)-HF-(éthanol, eau). Les synthèses ont été conduites sur de larges domaines de concentration par chauffage micro-ondes ou par voie hydrothermale classique (Parr) à T = 190°C et par évaporation lente à basse température (45 à 50°C).

19 phases ont été isolées, 16 sont maintenant identifiées dont 13 sont originales. L'intégralité des phases que nous avons obtenues à ce jour présente une dimensionnalité de la partie inorganique limitée à 1D.

Des chaînes, originales pour un fluorozirconate et construites par mise en commun d'arêtes entre des bipyramides pentagonales $(ZrF_7)^{3-}$ et des dodécaèdres $(ZrF_8)^{4-}$, sont mises en évidence dans $[H_2$*dabco*$]\cdot(Zr_2F_{10})\cdot 1.5H_2O$.

Dans $[H_3$*tren*$]_4\cdot(ZrF_8)_3\cdot 4H_2O$ (a=13.657 Å, I23), le polyèdre de coordination du zirconium, le dodécaèdre, est original pour une structure 0D.

Il apparaît une phase originale mixte $[H_3$*tren*$]_6\cdot(TaOF_6)_4\cdot(ZrF_7)_2\cdot 3H_2O$ (a = 8.758(2) Å et c = 30.112(9) Å, R32) de même architecture et même groupe spatial que $[H_3$*tren*$]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot 9H_2O$ (a = 8.871(2) Å et c = 38.16(1) Å, R32).

Des trimères $Ta_3O_2F_{16}$ sont rencontrés dans les fluorotantalates α et β-$[H_3$*tren*$]_2\cdot(Ta_3O_2F_{16})\cdot F$. L'environnement équatorial fluoré des atomes de tantale est fortement affecté par un désordre de position et la symétrie réelle des deux phases est probablement plus basse que celle attribuée lors des déterminations structurales (monoclinique et rhomboédrique, respectivement). Une étude par RMN du ^{19}F a été entreprise et confirme, par le nombre de sites détectés, l'abaissement de symétrie présumé.

Dans α et β-$[H_3$*tren*$]_2\cdot(Ta_3O_2F_{16})\cdot F$, un anion fluorure « libre » est entouré, de façon octaédrique, par six groupements amine primaire protonée. La symétrie du site est exactement semblable à celle des molécules d'eau $O_w(1)$ en site 3a dans $[H_3$*tren*$]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot 9H_2O$ et dans la phase monohydratée, stable jusqu'à 215°C, issue de ce nonahydrate. Dans la phase nonahydratée, les molécules d'eau en site 6c et 18f construisent des feuillets semblables à ceux trouvés dans les variétés Ih, Ic ou III de la glace. La force des liaisons hydrogène que ces molécules d'eau engagent sont faibles, en particulier les liaisons $H_2O\cdots C\text{-}H$ avec les groupements CH_2 des amines.

Les cations organiques issus de l'amine *tren* sont tri- ou tétra-protonés, selon que l'acidité du milieu, liée à la concentration en HF, est faible ou forte. $[H_3tren]^{3+}$ et $[H_4tren]^{4+}$ adoptent les configurations « araignée », et « scorpion », respectivement.

Nous avons tenté de condenser les anions ou polyanions précédents par chauffage en suivant le comportement thermique par ATG et par thermodiffraction des rayons X. Nous montrons que la déshydratation de $[H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot 9H_2O$ en $[H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot H_2O$ est topotactique et réversible et laisse inchangés les feuillets $[H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot H_2O$. La réaction implique très probablement un intermédiaire trihydraté $[H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot 3H_2O$ à 60°C. Cette évolution est cohérente avec la force des liaisons hydrogène engagées par les molécules d'eau. $[H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot H_2O$ est isotype de $[H_3tren]_6\cdot(TaOF_6)_4\cdot(ZrF_7)_2\cdot 3H_2O$ dont la structure a été déterminée sur monocristal. Au delà de 215°C, il est observé une variation de la coordinence du zirconium et une condensation des entités $(ZrF_7)^{3-}$ pour construire des dimères $(Zr_2F_{12})^{4-}$ illustrées par la formation de $[H_3tren]_2\cdot(ZrF_6)\cdot(Zr_2F_{12})$, déjà connu.

L'évolution thermique de $[H_2dabco]\cdot(Zr_2F_{10})\cdot 1.5H_2O$, de structure monodimensionnelle a été également étudiée et a mis en évidence la phase anhydre $[H_2dabco]\cdot(Zr_2F_{10})$ dont la structure a été déterminée sur poudre. La réaction de déshydratation est topotactique et réversible.

ANNEXES

ANNEXE I

DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES DES FLUOROZIRCONATES ET DES FLUOROTANTALATES HYBRIDES

Données cristallographiques des fluorozirconates hybrides

Sous réseau de polyèdres ou de polyanions isolés (0D)					
Polyèdres isolés					
Formulation	Polyèdres	Nature du polyèdre	d_{Zr-F} (Å)	$< d_{Zr-F} >$ (Å)	Références
Monomères $(ZrF_6)^{2-}$					
$Co(ZrF_6)$	ZrF_6	Oh	6 × 2.01	2.01	[1]
$FeZr\ F_6$	ZrF_6	Oh	6 × 2.01	2.01	[2]
$Pd(ZrF_6)$	ZrF_6	Oh	6 × 2.04	2.04	[3]
$(Ni(H_2O)6)(ZrF_6)$	ZrF_6	Oh	6 × 2.01	2.01	[4]
Cs_2ZrF_6	ZrF_6	Oh	6 × 2.04	2.04	[5]
$EuZr_3F_{15}$	ZrF_6	Oh	6 × 1.95	1.95	[6]
$GdZr_3F_{15}$	ZrF_6	Oh	6 × 2.01	2.01	[6]
$LuZr_3F_{15}$	ZrF_6	Oh	6 × 2.03	2.03	[6]
Rb_2ZrF_6	ZrF_6	Oh	6 × 2.04	2.04	[5]
$Cr(ZrF_6)$	ZrF_6	Oh	6 × 1.99	1.99	[7]
$CuZrF_6$	ZrF_6	Oh	6 × 2.00	2.00	[8]
$FeZrF_6$	ZrF_6	Oh	6 × 1.99	1.99	[9a - b]
$Ti(ZrF_6)$	ZrF_6	Oh	6 × 2.00	2.00	[10]
$V(ZrF_6)$	ZrF_6	Oh	6 × 2.00	2.00	[10]
$VZrF_6$	ZrF_6	Oh	6 × 1.92	1.92	[11]
$Cs_2Cu_3ZrF_{12}$	ZrF_6	Oh	6 × 2.00	2.00	[12]
Li_2ZrF_6	ZrF_6	Oh	6 × 2.02	2.02	[13a - c]
$CuZrF_6(H_2O)_4$	ZrF_6	Oh	1.96-2.03	2.00	[14]
γ-$CuZrF_6$	ZrF_6	Oh	1.81-2.09	1.94	[8]
$CeZrF_7$	ZrF_6	Oh	1.98-2.02	2.00	[15]
$SmZrF_7$	ZrF_6	Oh	2.00-2.02	2.01	[16a - b]
$(CN_4H_7)_2[ZrF_6]$	ZrF_6	Oh	2.00-2.01	2.01	[17a - b]
Monomères $(ZrF_7)^{3-}$					
$Na_5Mn(ZrF_7)_2F$	ZrF_7	MTP	2.03-2.08	2.05	[18]
$NaBaZrF_7$	ZrF_7	MTP	2.02-2.09	2.06	[19]
$KPdZrF_7$	ZrF_7	PB	1.99-2.12	2.06	[20]
$KVZrF_7$	ZrF_7	PB	1.95-2.12	2.05	[21]
$RbMnZrF_7$	ZrF_7	PB	1.92-2.20	2.07	[22]
$TlMnZrF_7$	ZrF_7	PB	2.05-2.18	2.11	[22]
K_2TlZrF_7	ZrF_7	PB	-	-	[23]
Na_3ZrF_7	ZrF_7	PB	-	-	[24]

$(NH_4)_3ZrF_7$	ZrF_7	PB	-	-	[25]
$Tl_2ZrF_7F_3$	ZrF_7	PB	-	-	[26]
$YbZrF_7$	ZrF_7	PB	-	-	[27]
$[C_4N_3H_{16}]\cdot(ZrF_7)\cdot H_2O$	ZrF_7	PB	1.99-2.14	2.07	[28]
$[C_2N_2H_{10}]_5\cdot(ZrF_7)_3\cdot 2H_2O$	ZrF_7	MTP	2.03-2.10	2.06	[29]
$[CN_3H_6]_3\cdot(ZrF_7)$	ZrF_7	MTP	2.03-2.08	2.05	[30]
Monomères $(ZrF_8)^{4-}$					
Pb_2ZrF_8	ZrF_8	BTP	1.97-2.21	2.10	[31]
Na_3ZrF_7	ZrF_8	C	8×2.29	2.29	[32]
$Li_6BeF_4ZrF_8$	ZrF_8	D	2.05-2.16	2.11	[33]
Ba_2ZrF_8	ZrF_8	SA	2.02-2.28	2.10	[30]
α-Ba_2ZrF_8	ZrF_8	BTP	2.07-2.22	2.12	[30]
Ba_2ZrF_8	ZrF_8	SA	2.07-2.23	2.12	[30]
$Cd_2(ZrF_8)(H_2O)_6$	ZrF_8	SA	2.09-2.14	2.12	[34]
$Cu_2(ZrF_8)(H_2O)_{12}$	ZrF_8	SA	2.07-2.14	2.11	[35]
Li_4ZrF_8	ZrF_8	BTP	2.06-2.27	2.12	[36]
$Mn_2(ZrF_8)(H_2O)_6$	ZrF_8	SA	2.07-2.13	2.11	[37]
$Pb_3ZrF_8F_2$	ZrF_8	SA	2.05-2.16	2.09	[38]

Polyanions isolés					
Formulation	Polyèdres	d(Zr-$F_{pontant}$) (Å)	d(Zr-$F_{non\ pontant}$) (Å)	< d_{Zr-F} > (Å)	Références
Monomère-dimère					
$[H_3tren]\cdot(ZrF_6)\cdot(Zr_2F_{12})$	$ZrF_6+Zr_2F_{12}$	-	-	1.95, 1.97 /1.99	[39]
Dimères $(Zr_2F_{12})^{4-}$					
α-$BaZrF_6$	Zr_2F_{12}	2.15-2.25	2.00-2.65	2.16	[40a - b]
$Cs_2(Zn(H_2O)_6)(ZrF_6)_2$	Zr_2F_{12}	2.16-2.18	1.96-2.07	2.05	[41]
$K_2Rb_2(ZrF_6)_2(H_2O)_2$	Zr_2F_{12}	2.19-2.22	1.98-2.05	2.05	[42]
$K_2Zn(ZrF_6)_2(H_2O)_6$	Zr_2F_{12}	2.15-2.16	1.67-2.07	2.05	[43]
$K_2Cu(ZrF_6)_2(H_2O)_6$	Zr_2F_{12}	2.15-2.16	1.67-2.07	2.05	[44]
γ-Na_2ZrF_6	Zr_2F_{12}	2.14-2.19	2.00-2.05	2.05	[45]
$[C_2N_2H_{10}]\cdot(ZrF_6)$	Zr_2F_{12}	-	-	-	[46]
$[CN_3H_6]_2\cdot(ZrF_6)$	Zr_2F_{12}	2.17-2.18	1.99-2.05	2.06	[47]
Dimères $(Zr_2F_{13})^{5-}$					
$[N_2H_6]_3(Zr_2F_{13})F$	$Zr_2F_{13\ /f}$	2.13-2.22	2.02-2.11	2.10	[48]
$Na_5Zr_2F_{13}$	$Zr_2F_{13\ /s}$	2.11	2.08-2.1	2.09	[49]
Th Zr F8	$Zr_2F_{13\ /s}$	2.10-2.12	2.01-2.11	2.06	[50]
Dimères $(Zr_2F_{14})^{6-}$					
$(NH_3(OH))_3(ZrF_7)$	$Zr_2F_{14\ /a}$	2.23	2.03-2.17	2.12	[51]
$Cu_3(ZrF_7)_2(H_2O)_{16}$	$Zr_2F_{14\ /a}$	2.17-2.18	2.05-2.11	2.11	[52]
Trimères $(Zr_3F_{18})^{6-}$					
$AgCd_3Zr_3F_{20}$	$Zr_3F_{15}F_{(2/2)x3\ /s}$	2.09-2.10	1.98-2.08	2.05	[53]
Tétramères					
$[CN_4H_8]\cdot(ZrF_6)\cdot 0.5H_2O$	$Zr_4F_{24\ /a}$	2.11-2.29	2.00-2.22	2.11	[54]
$[C(NH_2)_2NH(NH_3)]\cdot(ZrF_6)\cdot(H_2O)$	$Zr_4F_{24\ /a}$	2.14-2.21	1.99-2.15	2.12	[55]
Sous réseau monodimensionnel (1D)					
Formulation	Polyèdres	d(Zr-$F_{pontant}$) (Å)	d(Zr-$F_{non\ pontant}$) (Å)	< d_{Zr-F} > (Å)	Référence
$(CN_4H_7)\cdot[ZrF_5]$	$ZrF_{7\ /a}$	2.15-2.19	1.96-2.14	2.08	[56]
$AgPdZr_2F_{11}$	$ZrF_{7\ /s+a}$	2.09-2.15	1.93-2.05	2.06	[57]
$NaAgZr_2F_{11}$	$ZrF_{7\ /s+a}$	2.11-2.14	1.94-2.08	2.06	[56]
$NaCo(Zr_2F_{11})$	$ZrF_{7\ /s+a}$	2.06-2.14	1.93-2.04	2.06	[58]
$NaFe(Zr_2F_{11})$	$ZrF_{7\ /s+a}$	2.07-2.14	1.93-2.04	2.06	[58]
$NaMn(Zr_2F_{11})$	$ZrF_{7\ /s+a}$	2.08-2.14	1.94-2.04	2.06	[58]
$NaNi(Zr_2F_{11})$	$(ZrF_7)^{3-}{}_{/s+a}$	2.05-2.14	1.93-2.05	2.05	[58]
$NaZn(Zr_2F_{11})$	$ZrF_{7\ /s+a}$	2.06-2.13	1.93-2.05	2.05	[58]
$NaCu(Zr_2F_{11})$	$ZrF_{7\ /s+a}$	2.07-2.14	1.93-2.07	2.06	[59]
$NaPd(Zr_2F_{11})$	$ZrF_{7\ /s+a}$	2.10-2.15	1.94-2.04	2.06	[59]
$NaTi(Zr_2F_{11})$	$ZrF_{7\ s+a}$	2.09-2.14	1.94-2.04	2.06	[59]
$NaV(Zr_2F_{11})$	$ZrF_{7\ /s+a}$	2.08-2.14	1.94-2.05	2.06	[59]
$[C_4N_2H_{12}]\cdot(ZrF_6)\cdot(H_2O)$	$ZrF_{8\ /a}$	2.29-2.49	2.01-2.10	2.15	[55]
$[CN_4H_8]\cdot(ZrF_6)$	$ZrF_{8\ /a}$	1.97-2.06	2.16-2.28	2.12	[60]
$(H_3O)_2(ZrF_6)$	$ZrF_{8\ /a}$	4×2.19	2.03-2.13	2.11	[61]
$Mn(ZrF_6)\cdot 5H_2O$	$ZrF_{8\ /a}$	2.17-2.26	1.99-2.05	2.19	[62]
$(NH_3(OH))_2(ZrF_6)$	$ZrF_{8\ /a}$	2.21-2.26	1.99-2.04	2.13	[63]

$(NH_4)Sn(ZrF_7)$	$ZrF_{8\,/a}$	2.11-2.29	2.03-2.18	2.14	[64]
$Ba(ZrF_6)$	$ZrF_{8\,/a}$	4 × 2.24	4 × 2.01	2.13	[65a - b]
$K_2(ZrF_6)$	$ZrF_{8\,/a}$	2.18-2.26	2.12-2.15	2.18	[66a - b]
$Kcu(ZrF_7)$	$ZrF_{8\,/a}$	2.08-2.30	2.01-2.16	2.13	[67]
$KSn(ZrF_7)$	$ZrF_{8\,/a}$	2.08-2.25	2.00-2.15	2.13	[68]
$Li_2(ZrF_6)$	$ZrF_{8\,/a}$	2.11-2.38	2.01-2.08	2.13	[69a - c]
$N_2H_6(ZrF_6)$	$ZrF_{8\,/a}$	2.19-2.20	1.91-2.15	2.12	[70]
$Pb(ZrF_6)$	$ZrF_{8\,/a}$	4 × 2.19	4 × 1.99	2.09	[71]
$[(C_2H_5)_2NH_2]\cdot(ZrF_5)$	$ZrF_{8\,/f}$	2.14-2.22	1.94-2.08	2.10	[72]
$(NH_4)_2(ZrF_6)$	$ZrF_{8\,/s+f}$	2.12-2.35	2.01-2.07	2.16	[73a - b]
$Ba(ZrF_6)(H_2O)_{0.0375}$	$ZrF_{8\,/s+f}$	2.12-2.24	2.04-2.09	2.12	[74]

Sous réseau bidimensionnel (2D)			
Formulation	Polyèdres	d_{Zr-F} (Å)	Références
$Rb_5Zr_4F_{21}$	$ZrF_6+ZrF_7+ZrF_8$	1.90-2.24	[75]
$(Zr(NH_3))F_4$	$ZrF_{7\,/s}$	1.96-2.2	[76]
$Pr(Zr_2F_{11})$	$ZrF_{7\,/s}$	2.02-2.08	[77]
$ThZr_2F_{12}$	$ZrF_{7\,/s}$	1.98-2.25	[78]
$(H_3O)(ZrF_5)\cdot 2H_2O$	ZrF_8	1.97-2.24	[79]
$(NH_4)(ZrF_5)$	ZrF_8	2.01-2.20	[80]
$Ba(Zr_2F_{10})\cdot 2H_2O$	ZrF_8	2.01-2.19	[81]
$BaNa(Zr_2F_{11})$	ZrF_8	2.01-2.23	[82]
$BaZr_2F_{10}$	ZrF_8	1.93-2.18	[83]
$K_3Ag_2Zr_4F_{23}$	ZrF_8	1.98-2.23	[84]
$K(ZrF_5)$	ZrF_8	197-2.25	[85a - b]
$LiBa(Zr_2F_{11})$	ZrF_8	1.99-2.18	[86]
$LiTlZr_5F_{22}$	$ZrF_{8\,/s}$	2.09-2.22	[87]
$Sr_5Zr_3F_{22}$	$ZrF_{8\,/s}$	2.06-2.18	[88]
$TlZrF_5$	$ZrF_{8\,/s}$	2.00-2.21	[89]
$(H_3O)ZrF_5\cdot H_2O$	$ZrF_{8\,/a}$	2.03-2.19	[90]
$[C_2N_2H_{10}]\cdot(Zr_2F_{10})\cdot H_2O$	$ZrF_{8\,/a}$	1.98-2.29	[91]
Sous réseau tridimensionnel (3D)			
Formulation	Polyèdres	d_{Zr-F} (Å)	Références
$(In_{0.966}\,Zr_{0.034})Zr_3F_{15}$	$ZrF_{8\,/S}$	2.09-2.14	[92]
$Na_7(Zr_6F_{31})$	$ZrF_{8\,/S}$	2.05-2.20	[93]
$Ag_7(Zr_6F_{31})$	$ZrF_{8\,/S}$	2.03-2.18	[94]
$La_3Zr_4F_{24.08}$	$ZrF_{9\,/S}$ (désordonné)	1.95-2.38	[95]
$LaZr_3F_{15}$	Polyèdres désordonnés	1.84-2.44	[94]
$Li_3Zr_4F_{19}$	$ZrF_{7\,/s+a}$	1.91-2.18	[96]
$Tl\ Zr_3F_{15}$	$ZrF_{8\,/S}$	2.08-2.13	[97]
YZr_3F_{15}	$ZrF_{8\,/S}$+ ZrF_6/s	2.01-2.26	[98]
$YbZr_3F_{15}$	$ZrF_{8\,/S}$+ ZrF_6/s	2.04-2.28	[97]
$PrZr_3F_{15}$	$ZrF_{7\,/s}$	1.96-2.17	[99]
α-ZrF_4	$ZrF_{8\,/S+a}$	2.03-2.19	[100]
β-ZrF_4			[101]
$(CN_3H_6)_5[ZrF_5]_6(H_3O)$			[102]

Données cristallographiques des fluorotantalates hybrides

Sousréseau de polyèdres ou de polyanions isolés (0D)					
Polyèdres isolés					
Formulation	Polyèdres	Nature	d_{Zr-F} (Å)	$< d_{Zr-F} >$ (Å)	Références
Monomères $(TaF_6)^-$					
$(ClF_2)(TaF_6)$	TaF_6	Oh	1.82-1.93	1.88	[103]
$Fe(NH_3)_6(TaF_6)_2$	TaF_6	Oh	1.76	1.76	[104]
$(NH_4)_4(Ni(TaF_6)_6)$	TaF_6	Oh	1.81-1.92	1.84	[105]
$NH_4(TaF_6)$	TaF_6	Oh	1.87	1.87	[106]
$Ni(NH_3)_6(TaF_6)_2$	TaF_6	Oh	1.82	1.82	[103]
$Ag(TaF_6)$	TaF_6	Oh	1.86-1.89	1.88	[107a - b]
$Hg_{2.858}(TaF_6)$	TaF_6	Oh	1.89	1.89	[108]
Monomères $(TaF_7)^{2-}$					
$[H_3tren]\cdot(TaF_7)_2\cdot(F)$	TaF_7	MTP	1.93-1.97	1.95	[109]

K_2TaF_7	TaF_7	MTP	1.93-2.01	1.97	[110]
Monomères $(TaF_8)^{3-}$					
$Ba_5F(TaF_8)(TaF_6O)2$	TaF_8		1.94-2.04	1.99	[111]
Na_3TaF_8	TaF_8	SA	1.94-2.02	1.98	[112]
Dimères $(Ta_2F_{11})^-$					
$Hg_4(Ta_2F_{11})_2$	Ta_2F_{11}	Oh	$(1.84\text{-}1.94)_{n.p}$.et (2.05)p	2.07	[113]
Sousréseau tridimensionnel (3D)					
Formulation	Polyèdres	Nature	$d_{Zr\text{-}F}$ (Å)	$< d_{Zr\text{-}F} >$ (Å)	
TaF_3	TaF_6	Oh	1.95	1.95	[114a - b]

Oh : octaèdre, **MTP :** prisme trigonal monocapé, **PB :** bipyramide pentagonale, **BTP :** prisme trigonal bicapé, **C :** cubique, **D :** dodécaèdre, **SA :** antiprisme carré ou antiprisme d'Archimède.
/s : connexion par sommet, **/a :** connexion par arête, **/f :** connexion par face

ANNEXE II

PARAMÈTRES DE DÉPLACEMENTS ANISOTROPES ET COORDONNÉES ATOMIQUES DES ATOMES D'HYDROGÈNE DANS LES FLUOROZIRCONATES ET LES FLUOROTANTALATES ÉLABORÉS

Tableau II.1 : Paramètres de déplacements anisotropes dans α-[H_4tren]·(Zr_2F_{12})

Atome	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Zr(1)	0.0197(3)	0.0155(3)	0.0202(3)	0.0010(2)	0.0025(2)	-0.0003(2)
Zr(2)	0.0196(3)	0.0165(3)	0.0172(3)	0.0037(2)	-0.0032(2)	-0.0043(2)
F(1)	0.035(2)	0.044(2)	0.021(2)	0.010(2)	-0.005(2)	-0.014(2)
F(2)	0.028(2)	0.050(3)	0.026(2)	0.013(2)	-0.009(2)	-0.012(2)
F(3)	0.023(3)	0.039(2)	0.028(2)	0.011(2)	-0.004(2)	-0.003(2)
F(4)	0.025(2)	0.052(3)	0.034(2)	0.022(2)	-0.007(2)	-0.002(2)
F(5)	0.063(3)	0.022(2)	0.039(2)	-0.004(2)	0.002(3)	0.005(2)
F(6)	0.040(2)	0.032(2)	0.036(2)	-0.005(2)	0.009(2)	0.008(2)
F(7)	0.029(2)	0.056(3)	0.035(2)	0.009(2)	0.000(2)	0.015(2)
F(8)	0.022(2)	0.048(3)	0.027(2)	0.017(2)	-0.003(2)	-0.012(2)
F(9)	0.059(3)	0.034(2)	0.021(2)	0.004(2)	-0.002(2)	0.014(2)
F(10)	0.037(2)	0.029(2)	0.044(3)	0.004(2)	0.013(2)	-0.009(2)
F(11)	0.047(3)	0.027(2)	0.060(3)	-0.011(2)	0.014(2)	-0.008(2)
F(12)	0.061(4)	0.042(3)	0.091(5)	0.010(3)	-0.004(3)	-0.033(3)
N(1)	0.020(3)	0.018(2)	0.013(2)	0.001(2)	0.000(2)	-0.001(2)
N(2)	0.019(3)	0.023(3)	0.042(3)	-0.006(3)	0.001(3)	0.002(2)
N(3)	0.030(3)	0.024(3)	0.023(3)	-0.002(2)	0.005(2)	-0.010(2)
N(4)	0.033(3)	0.023(3)	0.027(3)	0.002(2)	0.005(2)	0.002(2)
C(1)	0.025(3)	0.022(3)	0.028(3)	0.000(3)	-0.005(3)	-0.006(3)
C(2)	0.033(4)	0.022(3)	0.028(3)	0.002(3)	0.001(3)	0.002(3)
C(3)	0.015(3)	0.021(3)	0.025(3)	0.007(2)	0.005(3)	0.000(2)
C(4)	0.028(3)	0.020(3)	0.025(3)	0.006(2)	-0.001(3)	0.000(3)
C(5)	0.017(3)	0.020(3)	0.026(3)	0.001(3)	0.005(2)	0.005(2)
C(6)	0.027(3)	0.024(3)	0.027(3)	0.001(2)	0.009(3)	-0.003(3)

Tableau II.2 : Paramètres de déplacements anisotropes dans $[H_4tren]\cdot(Zr_2F_{12})\cdot H_2O$

Atome	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Zr(1)	0.0154(1)	0.0238(2)	0.0165(1)	0.0029(1)	0.0002(1)	0.0001(1)
Zr(2)	0.0145(1)	0.0213(2)	0.0160(1)	0.0014(1)	0.0009(1)	0.0022(1)
F(1)	0.0185(9)	0.054(2)	0.024(1)	0.013(1)	0.0052(8)	0.007(1)
F(2)	0.0178(9)	0.055(2)	0.0199(9)	0.011(1)	0.0030(7)	0.007(1)
F(3)	0.0184(9)	0.045(2)	0.031(1)	0.008(1)	0.0031(9)	0.0038(9)
F(4)	0.022(1)	0.077(2)	0.024(1)	0.020(1)	0.0044(9)	0.014(1)
F(5)	0.034(1)	0.031(1)	0.050(2)	-0.006(1)	0.000(1)	-0.006(1)
F(6)	0.025(1)	0.060(2)	0.031(1)	0.018(1)	-0.003(1)	0.009(1)
F(7)	0.0191(9)	0.044(1)	0.028(1)	0.009(1)	0.0069(9)	0.005(1)
F(8)	0.0187(9)	0.048(2)	0.029(1)	0.012(1)	-0.0011(8)	0.007(1)
F(9)	0.030(1)	0.051(2)	0.0196(9)	0.004(1)	0.0038(8)	0.001(1)
F(10)	0.042(1)	0.031(1)	0.047(1)	-0.005(1)	-0.002(1)	-0.006(1)
F(11)	0.041(1)	0.027(1)	0.062(2)	-0.010(1)	-0.010(1)	0.004(1)
F(12)	0.041(1)	0.032(1)	0.041(1)	-0.007(1)	0.001(1)	-0.006(1)
N(1)	0.021(1)	0.025(2)	0.017(1)	-0.001(1)	0.001(1)	-0.002(1)
N(2)	0.021(1)	0.028(2)	0.035(2)	-0.004(1)	0.001(1)	-0.001(1)
N(3)	0.023(1)	0.027(2)	0.029(1)	-0.004(1)	0.009(1)	-0.003(1)
N(4)	0.024(1)	0.030(2)	0.028(1)	-0.003(1)	0.005(1)	0.002(1)
C(1)	0.026(2)	0.024(2)	0.022(1)	-0.004(1)	-0.004(1)	0.002(1)
C(2)	0.021(1)	0.025(2)	0.028(2)	0.002(1)	0.000(1)	0.001(1)
C(3)	0.017(1)	0.026(2)	0.023(2)	0.002(1)	0.000(1)	-0.002(1)
C(4)	0.018(1)	0.031(2)	0.023(2)	0.004(1)	0.002(1)	-0.001(1)
C(5)	0.019(1)	0.026(2)	0.031(2)	-0.006(1)	-0.001(1)	-0.001(1)
C(6)	0.021(2)	0.037(2)	0.028(2)	-0.005(2)	0.000(1)	0.003(2)
$O_W(1)$	0.032(2)	0.036(2)	0.164(5)	0.011(3)	0.025(3)	-0.003(2)

Tableau II.3 : Coordonnées atomiques et PDA équivalents des atomes d'hydrogène dans α-$[H_4tren]\cdot(Zr_2F_{12})$ et $[H_4tren]\cdot(Zr_2F_{12})\cdot H_2O$

Atome	x	y	z	$B_{éq.}$ (Å^2)
H(1n1)	0.585	0.010	-0.025	2.8(4)
	-0.536	*-0.130*	*0.024*	*3.4(1)*
H(1n2)	0.532	0.303	0.188	2.8(4)
	-0.562	*-0.282*	*-0.223*	*3.4(1)*
H(2n2)	0.583	0.387	0.130	2.8(4)
	-0.679	*-0.335*	*-0.172*	*3.4(1)*
H(3n2)	0.706	0.319	0.169	2.8(4)
	-0.524	*-0.377*	*-0.181*	*3.4(1)*
H(1n3)	0.141	0.007	0.144	2.8(4)
	-0.120	*-0.015*	*-0.136*	*3.4(1)*
H(2n3)	0.172	-0.102	0.166	2.8(4)
	-0.145	*0.061*	*-0.068*	*3.4(1)*
H(3n3)	0.152(5)	-0.071	0.074	2.8(4)
	-0.163	*0.087*	*-0.161*	*3.4(1)*
H(1n4)	0.566	-0.033	-0.149	2.8(4)
	-0.806	*0.118*	*0.067*	*3.4(1)*
H(2n4)	0.637	-0.133	-0.171	2.8(4)
	-0.695	*0.185*	*0.026*	*3.4(1)*
H(3n4)	0.744	-0.047	-0.148	2.8(4)
	-0.695	*0.172*	*0.121*	*3.4(1)*

H(1c1)	0.768	0.139	0.094	2.8(4)
	-0.575	*-0.131*	*-0.155*	*3.4(1)*
H(2c1)	0.610	0.124	0.153	2.8(4)
	-0.709	*-0.165*	*-0.092*	*3.4(1)*
H(1c2)	0.659	0.279	0.024	2.8(4)
	-0.416	*-0.263*	*-0.093*	*3.4(1)*
H(2c2)	0.479	0.250	0.051	2.8(4)
	-0.565	*-0.301*	*-0.043*	*3.4(1)*
H(1c3)	0.356	0.015	-0.009	2.8(4)
	-0.306	*-0.123*	*-0.053*	*3.4(1)*
H(2c3)	0.345	0.107	0.058	2.8(4)
	-0.329	*-0.033*	*0.013*	*3.4(1)*
H(1c4)	0.429	-0.098	0.108	2.8(4)
	-0.377	*-0.020*	*-0.173*	*3.4(1)*
H(2c4)	0.414	-0.004	0.174	2.8(4)
	-0.408	*0.070*	*-0.107*	*3.4(1)*
H(1c5)	0.704	-0.056	0.079	2.8(4)
	-0.750	*-0.036*	*-0.003*	*3.4(1)*
H(2c5)	0.801	0	0.004	2.8(4)
	-0.653	*0.029*	*-0.069*	*3.4(1)*
H(1c6)	0.708	-0.170	-0.035	2.8(4)
	-0.596	*0.021*	*0.116*	*3.4(1)*
H(2c6)	0.526	-0.129	-0.029	2.8(4)
	-0.496	*0.085*	*0.050*	*3.4(1)*
H(1Ow)	*-0.378(8)*	*-0.527(4)*	*-0.194(5)*	*7(1)*
H(2Ow)	*-0.277(3)*	*-0.453(6)*	*-0.238(5)*	*7(1)*

Tableau II.4 : Paramètres de déplacements anisotropes dans β-[H_4tren]·(Zr_2F_{12})

Atome	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Zr(1)	0.01694(4)	0.01364(4)	0.01679(4)	0.00004(3)	0.00034(3)	0.00139(3)
Zr(2)	0.0152(0)	0.01421(4)	0.01663(4)	0.00007(3)	0.00066(3)	-0.0009(3)
F(1)	0.0481(5)	0.0305(4)	0.0315(4)	0.0055(3)	0.0212(4)	0.0054(4)
F(2)	0.0337(4)	0.0322(4)	0.0189(3)	0.0012(3)	0.0055(3)	0.0019(3)
F(3)	0.0251(4)	0.0237(4)	0.0613(7)	-0.0048(4)	-0.0165(4)	0.0020(3)
F(4)	0.0292(4)	0.0231(3)	0.0335(4)	-0.0048(3)	-0.0073(3)	0.0096(3)
F(5)	0.0309(4)	0.0171(3)	0.0412(5)	-0.0046(3)	-0.0033(3)	-0.0001(3)
F(6)	0.0202(3)	0.0180(3)	0.0298(4)	-0.0035(2)	-0.0042(2)	0.0028(2)
F(7)	0.0374(4)	0.0300(4)	0.0289(4)	0.0009(3)	0.0144(3)	0.0015(3)
F(8)	0.0340(4)	0.0516(6)	0.0272(4)	-0.0089(4)	0.0130(3)	-0.0080(4)
F(9)	0.0392(4)	0.0188(3)	0.0360(4)	-0.0045(3)	0.0029(3)	-0.0073(3)
F(10)	0.0199(3)	0.0297(4)	0.0454(5)	0.0033(3)	-0.0079(3)	-0.0034(3)
F(11)	0.0319(4)	0.0242(4)	0.0592(6)	0.0156(4)	-0.0169(4)	-0.0040(3)
F(12)	0.0210(3)	0.0180(3)	0.0417(4)	0.0045(3)	-0.0102(3)	-0.0025(2)
N(1)	0.0207(4)	0.0215(4)	0.0237(4)	-0.0016(3)	0.0007(3)	-0.0008(3)
N(2)	0.0289(5)	0.0208(4)	0.0287(5)	-0.0001(4)	0.0050(4)	0.0059(3)
N(3)	0.0252(4)	0.0242(4)	0.0338(6)	0.0033(4)	0.0062(4)	0.0016(4)
N(4)	0.0300(5)	0.0185(4)	0.0307(5)	-0.0003(3)	0.0075(4)	-0.0019(3)
C(1)	0.0331(6)	0.0203(6)	0.0240(5)	0.0004(4)	-0.0002(4)	0.0030(4)
C(2)	0.0284(5)	0.0205(4)	0.0252(5)	-0.0008(4)	0.0029(4)	-0.0007(4)
C(3)	0.0203(4)	0.0236(4)	0.0198(4)	-0.0024(3)	0.0028(3)	0.0001(3)
C(4)	0.0241(5)	0.0235(5)	0.0320(6)	-0.0038(4)	0.0056(4)	-0.0023(4)
C(5)	0.0250(5)	0.0229(5)	0.0208(5)	-0.0019(4)	0.0019(3)	-0.0037(4)
C(6)	0.0225(4)	0.0262(5)	0.0198(5)	-0.0011(4)	0.0018(3)	-0.0030(4)

Tableau II.5 : Coordonnées atomiques et PDA équivalents des atomes d'hydrogène dans β-[H_4tren]·(Zr_2F_{12})

Atome	x	y	z	$B_{éq.}$ (Å^2)
H(1n1)	0.652	0.248	0.214	3.4(1)
H(1c1)	0.720	0.090	0.343	3.4(1)
H(2c1)	0.825	0.141	0.322	3.4(1)
H(1c2)	0.696	0.035	0.138	3.4(1)
H(2c2)	0.812	0.048	0.146	3.4(1)
H(1n2)	0.821	-0.116	0.290	3.4(1)
H(2n2)	0.780	-0.170	0.180	3.4(1)
H(3n2)	0.715	-0.137	0.264	3.4(1)
H(1c3)	0.770	0.363	0.395	3.4(1)
H(2c3)	0.667	0.295	0.404	3.4(1)
H(1c4)	0.674	0.546	0.392	3.4(1)
H(2c4)	0.674	0.523	0.262	3.4(1)
H(1n3)	0.522	0.418	0.260	3.4(1)
H(2n3)	0.517	0.558	0.297	3.4(1)
H(3n3)	0.522	0.449	0.380	3.4(1)
H(1c5)	0.726	0.399	0.120	3.4(1)
H(2c5)	0.790	0.268	0.109	3.4(1)
H(1c6)	0.849	0.460	0.282	3.4(1)
H(2c6)	0.916	0.347	0.237	3.4(1)
H(1n4)	0.912	0.463	0.071	3.4(1)
H(2n4)	0.944	0.558	0.162	3.4(1)
H(3n4)	0.843	0.562	0.105	3.4(1)

Tableau II.6 : Paramètres de déplacements anisotropes dans [H_3tren]$_2$·(ZrF_7)$_2$·9H_2O

Atome	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Zr	0.0359(4)	0.0359(4)	0.0545(6)	0	0	0.0179(2)
F(1)	0.37(3)	0.32(2)	0.42(2)	0.15(3)	0.28(2)	0.29(3)
F(2)	0.21(1)	0.052(3)	0.060(3)	0.002(2)	0.037(8)	0.011(8)
F(3)	0.069(3)	0.069(3)	0.056(4)	0	0	0.035(1)
N(1)	0.045(3)	0.045(3)	0.031(4)	0	0	0.023(1)
N(2)	0.036(3)	0.11(1)	0.042(3)	-0.024(7)	0.003(2)	0.016(8)
C(1)	0.052(4)	0.077(6)	0.038(3)	0.012(3)	0.003(3)	0.034(4)
C(2)	0.047(3)	0.067(7)	0.053(4)	-0.009(7)	-0.012(3)	0.025(5)
O_w(1)	0.029(2)	0.029(2)	0.038(4)	0	0	0.015(1)
O_w(2)	0.065(3)	0.065(3)	0.069(6)	0	0	0.032(2)
O_w(3)	0.086(5)	0.043(4)	0.078(4)	0.005(5)	0.015(4)	0.006(5)

Tableau II.7 : Paramètres de déplacements anisotropes dans [H_3tren]$_6$·($TaOF_6$)$_4$·(ZrF_7)$_2$·3H_2O

Atome	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ta	0.0388(2)	0.0388(2)	0.0283(3)	0	0	0.0194(1)
Zr	0.0388(2)	0.0388(2)	0.0283(3)	0	0	0.0194(1)
F(1)	0.22(1)	0.22(2)	0.18(1)	-0.12(2)	-0.14(1)	0.18(2)
F(2)	0.12(1)	0.065(5)	0.061(4)	0.006(4)	-0.021(7)	-0.042(7)
F(3)	0.070(4)	0.070(4)	0.035(4)	0	0	0.035(2)
O(3)	0.070(4)	0.070(4)	0.035(4)	0	0	0.035(2)

N(1)	0.042(3)	0.042(3)	0.035(5)	0	0	0.021(2)
N(2)	0.046(5)	0.13(2)	0.045(4)	0.02(1)	0.003(3)	0.05(1)
C(1)	0.056(6)	0.069(7)	0.037(4)	-0.001(4)	0.007(4)	0.036(5)
C(2)	0.054(6)	0.041(6)	0.042(4)	0.002(9)	0.007(4)	-0.009(7)
O_W	0.037(4)	0.037(4)	0.036(6)	0	0	0.019(2)

Tableau II.8 : Coordonnées atomiques et PDA équivalents des atomes d'hydrogène dans $[H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot 9H_2O$ et $[H_3tren]_6\cdot(TaOF_6)_4\cdot(ZrF_7)_2\cdot 3H_2O$

Atome	x	y	z	$B_{éq.}$ (Å^2)
H(1n2)	0.3205	0.0618	0.0359	8(1)
	-0.4039	*-0.1724*	*0.0423*	*8(2)*
H(2n2)	0.3917	0.2484	0.0323	8(1)
	-0.3037	*-0.2629*	*0.0468*	*8(2)*
H(3n2)	0.2048	0.1335	0.0354	8(1)
	-0.2128	*-0.0715*	*0.0455*	*8(2)*
H(1c1)	0.1776	-0.0681	0.1010	8(1)
	-0.1738	*0.0754*	*0.1280*	*8(2)*
H(2c1)	0.1886	0.0814	0.1245	8(1)
	-0.1879	*-0.0759*	*0.1585*	*8(2)*
H(1c2)	0.3402	0.2843	0.0850	8(1)
	-0.3531	*-0.2794*	*0.1131*	*8(2)*
H(2c2)	0.4259	0.1677	0.0864	8(1)
	-0.4211	*-0.1462*	*0.1086*	*8(2)*

Tableau II.9 : Paramètres de déplacements anisotropes dans $[H_3tren]_4\cdot(ZrF_8)_3\cdot 4H_2O$

Atome	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Zr	0.0489(7)	0.0331(6)	0.0273(6)	0	0	0
F(1)	0.150(9)	0.1219(7)	0.147(9)	0.075(7)	-0.076(7)	-0.064(7)
F(2)	0.138(8)	0.088(6)	0.144(9)	-0.013(6)	-0.058(7)	-0.033(6)
N(1)	0.045(3)	0.045(3)	0.045(3)	-0.007(3)	-0.007(3)	-0.007(3)
N(2)	0.052(4)	0.058(5)	0.043(4)	0.004(3)	-0.001(3)	0.012(4)
C(1)	0.066(6)	0.051(5)	0.055(5)	-0.018(4)	0.011(4)	-0.021(4)
C(2)	0.047(4)	0.030(4)	0.048(5)	0.008(2)	0.010(3)	0.008(3)
O_W	0.041(2)	0.041(2)	0.041(2)	0.004(3)	0.004(3)	0.004(3)

Tableau II.10 : Coordonnées atomiques et PDA équivalents des atomes d'hydrogène dans $[H_3tren]_4\cdot(ZrF_8)_3\cdot 4H_2O$

Atome	x	y	z	$B_{éq.}$ (Å^2)
H(1n2)	0.373	0.076	0.206	7(1)
H(2n2)	0.353	0.077	0.310	7(1)
H(3n2)	0.308	0.150	0.247	7(1)
H(1c1)	0.242	0.048	0.088	7(1)
H(2c1)	0.146	-0.002	0.128	7(1)
H(1c2)	0.202	0.032	0.291	7(1)
H(2c2)	0.269	-0.043	0.235	7(1)

Tableau II.11 : Paramètres de déplacements anisotropes dans $[H_3tren]\cdot(TaF_7)_2\cdot H_2O$

Atome	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ta(1)	0.0207(2)	0.0221(2)	0.0278(2)	0.0011(1)	0.0081(1)	-0.0014(1)
Ta(2)	0.0171(2)	0.0246(2)	0.0173(2)	-0.0010(1)	0.0071(1)	0.0005(1)
F(1)	0.078(5)	0.076(6)	0.0274(3)	0.008(3)	0.013(3)	-0.026(4)
F(2)	0.032(3)	0.028(3)	0.090(6)	-0.016(3)	0.015(3)	0.003(2)
F(3)	0.036(3)	0.028(3)	0.095(7)	-0.007(3)	0.003(4)	0.003(2)
F(4)	0.037(3)	0.049(3)	0.019(2)	0.004(2)	0.013(2)	-0.004(2)
F(5)	0.076(5)	0.045(4)	0.052(4)	0.006(3)	0.042(4)	-0.010(3)
F(6)	0.053(4)	0.058(5)	0.076(6)	-0.004(4)	0.038(4)	0.012(3)
F(7)	0.053(4)	0.055(4)	0.034(3)	0.004(3)	0.002(3)	0.004(3)
F(8)	0.026(3)	0.050(4)	0.038(3)	-0.022(3)	0.009(2)	-0.001(2)
F(9)	0.065(5)	0.030(3)	0.058(5)	-0.008(3)	0.015(4)	-0.011(3)
F(10)	0.024(2)	0.034(3)	0.037(3)	-0.007(2)	0.003(2)	-0.007(2)
F(11)	0.024(3)	0.059(5)	0.074(5)	0.001(4)	0.003(3)	-0.004(3)
F(12)	0.027(2)	0.038(3)	0.028(3)	-0.002(2)	0.008(2)	0.011(2)
F(13)	0.024(2)	0.041(3)	0.023(2)	-0.006(2)	0.007(2)	0.004(2)
F(14)	0.032(3)	0.073(5)	0.080(6)	-0.016(4)	0.031(4)	-0.005(3)
N(1)	0.023(3)	0.019(3)	0.017(3)	0.000(2)	0.010(2)	0.002(2)
N(2)	0.030(4)	0.059(5)	0.021(3)	-0.004(3)	0.016(3)	-0.005(4)
N(3)	0.029(3)	0.026(3)	0.023(3)	-0.005(3)	0.012(3)	0.000(3)
N(4)	0.032(4)	0.0237(4)	0.046(5)	-0.004(3)	0.016(4)	-0.006(3)
C(1)	0.018(3)	0.024(4)	0.023(4)	-0.003(3)	0.005(3)	0.001(3)
C(2)	0.029(4)	0.020(4)	0.041(5)	0.000(3)	0.023(4)	0.002(3)
C(3)	0.033(4)	0.029(4)	0.024(4)	0.005(3)	0.020(3)	-0.002(3)
C(4)	0.030(4)	0.031(4)	0.024(4)	-0.003(3)	0.014(3)	0.007(3)
C(5)	0.028(4)	0.016(3)	0.044(5)	0.000(3)	0.010(4)	-0.002(3)
C(6)	0.028(4)	0.022(4)	0.035(4)	-0.003(3)	0.011(3)	-0.004(3)
Ow	0.057(5)	0.040(4)	0.047(5)	-0.002(4)	0.012(4)	0.001(4)

Tableau II.12 : Coordonnées atomiques et PDA équivalents des atomes d'hydrogène dans $[H_3tren]\cdot(TaF_7)_2\cdot H_2O$

Atome	x	y	z	$B_{éq.}$ (Å^2)
H(1n1)	0.443	0.277	0.199	3.8(6)
H(1n2)	0.108	0.326	0.332	3.8(6)
H(2n2)	0.158	0.389	0.278	3.8(6)
H(3n2)	0.287	0.325	0.318	3.8(6)
H(1n3)	0.647	0.350	0.975	3.8(6)
H(2n3)	0.677	0.430	0.011	3.8(6)
H(3n3)	0.497	0.406	0.944	3.8(6)
H(1n4)	0.355	0.039	0.113	3.8(6)
H(2n4)	0.406	0.038	0.220	3.8(6)
H(3n4)	0.542	0.018	0.173	3.8(6)
H(1c1)	0.215	0.365	0.125	3.8(6)
H(2c1)	0.101	0.299	0.058	3.8(6)
H(1c2)	-0.040	0.308	0.169	3.8(6)
H(2c2)	0.097	0.239	0.212	3.8(6)
H(1c3)	0.537	0.251	0.058	3.8(6)
H(2c3)	0.349	0.290	-0.003	3.8(6)
H(1c4)	0.450	0.407	0.089	3.8(6)

H(2c4)	0.642	0.367	0.139	3.8(6)
H(1c5)	0.265	0.165	0.066	3.8(6)
H(2c5)	0.246	0.168	0.172	3.8(6)
H(1c6)	0.582	0.139	0.135	3.8(6)
H(2c6)	0.569	0.146	0.241	3.8(6)
H_{w1}	0.11(2)	0.066(7)	-0.06(1)	3(2)
H_{w2}	0.21(2)	-0.012(5)	-0.049(9)	3(2)

Tableau II.13 : Paramètres de déplacements anisotropes dans $[H_3tren]\cdot(TaF_7)_2$

Atome	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ta(1)	0.0278(6)	0.0369(7)	0.0403(8)	-0.0129(6)	0.0040(5)	0.0025(5)
Ta(2)	0.0242(6)	0.0222(6)	0.0281(6)	-0.0029(5)	0.0106(4)	-0.0024(5)
F(1)	0.041(9)	0.04(1)	0.07(1)	-0.002(9)	0.032(9)	-0.010(8)
F(2)	0.06()	0.05(1)	0.033(9)	-0.016(8)	0.008(9)	0.002(9)
F(3)	0.043(9)	0.031(9)	0.06(1)	-0.018(8)	0.016(8)	-0.026(8)
F(4)	0.05(1)	0.05(1)	0.08(1)	0.02(1)	0.04(1)	-0.001(9)
F(5)	0.040(9)	0.05(1)	0.05(1)	0.009(8)	0.024(8)	-0.009(8)
F(6)	0.08(1)	0.05(1)	0.06(1)	-0.008(9)	0.05(1)	0.00(1)
F(7)	0.11(2)	0.019(8)	0.05(1)	0.003(8)	0.05(1)	-0.01(1)
F(8)	0.07(1)	0.06(1)	0.04(1)	-0.011(9)	0.024(9)	-0.01(1)
F(9)	0.06(1)	0.05(1)	0.08(1)	0.01(1)	0.01(1)	-0.01(1)
F(10)	0.05(1)	0.021(8)	0.08(1)	-0.019(8)	0.03(1)	-0.026(8)
F(11)	0.08(1)	0.06(1)	0.05(1)	0.00(1)	-0.01(1)	0.01(1)
F(12)	0.09(2)	0.11(2)	0.04(1)	0.02(1)	0.02(1)	-0.04(1)
F(13)	0.09(2)	0.13(2)	0.07(1)	-0.06(1)	0.04(1)	-0.09(2)
F(14)	0.10(2)	0.16(3)	0.08(2)	-0.07(2)	-0.04(1)	0.09(2)
N(1)	0.01(1)	0.02(1)	0.03(1)	0.006(9)	0.001(9)	0.005(9)
C(1)	0.03(1)	0.02(1)	0.02(1)	0.00(1)	0.00(1)	-0.01(1)
C(2)	0.02(1)	0.02(1)	0.02(1)	-0.01(1)	0.01(1)	-0.01(1)
N(2)	0.03(1)	0.02(1)	0.05(1)	0.01(1)	0.01(1)	-0.002(9)
C(3)	0.05(2)	0.06(2)	0.03(1)	0.01(1)	0.04(1)	0.03(1)
C(4)	0.05(2)	0.04(2)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	-0.02(1)
N(3)	0.04(1)	0.04(1)	0.06(2)	0.00(1)	0.03(1)	0.00(1)
C(5)	0.03(1)	0.04(2)	0.05(2)	0.00(1)	0.02(1)	0.00(1)
C(6)	0.03(1)	0.03(2)	0.04(2)	0.04(1)	0.02(1)	0.02(1)
N(4)	0.18(4)	0.01(1)	0.09(3)	-0.02(2)	0.01(3)	-0.01(2)

Tableau II.14 : Coordonnées atomiques et PDA équivalents des atomes d'hydrogène dans $[H_3tren]\cdot(TaF_7)_2$

Atome	x	y	z	$B_{éq.}$ (Å^2)
H(1n1)	0.433	0.212	0.564	2.2(9)
H(1c1)	0.352	0.383	0.561	2.2(9)
H(2c1)	0.187	0.341	0.572	2.2(9)
H(1c2)	0.109	0.264	0.442	2.2(9)
H(2c2)	0.285	0.285	0.432	2.2(9)
H(1n2)	0.101	0.404	0.354	2.2(9)
H(2n2)	0.219	0.457	0.426	2.2(9)
H(3n2)	0.052	0.434	0.428	2.2(9)
H(1c3)	0.526	0.193	0.713	2.2(9)

H(2c3)	0.410	0.284	0.718	2.2(9)
H(1c4)	0.586	0.379	0.646	2.2(9)
H(2c4)	0.651	0.365	0.747	2.2(9)
H(1n3)	0.755	0.252	0.634	2.2(9)
H(2n3)	0.796	0.221	0.724	2.2(9)
H(3n3)	0.863	0.315	0.702	2.2(9)
H(1c5)	0.167	0.180	0.628	2.2(9)
H(2c5)	0.164	0.141	0.537	2.2(9)
H(1c6)	0.419	0.072	0.683	2.2(9)
H(2c6)	0.240	0.0240	0.662	2.2(9)
H(1n4)	0.257	-0.021	0.529	2.2(9)
H(2n4)	0.385	-0.071	0.599	2.2(9)
H(3n4)	0.429	0.016	0.556	2.2(9)

Tableau II.15 : Paramètres de déplacements anisotropes dans $[C_6N_2H_{14}]\cdot(Zr_2F_{10})\cdot 1.5H_2O$

Atome	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Zr(1)	0.01235(8)	0.01652(9)	0.01226(8)	0	-0.00094(7)	0
Zr(2)	0.01241(9)	0.01651(9)	0.01304(9)	0	-0.00202(7)	0
F(1)	0.0208(7)	0.043(1)	0.0240(7)	0	0.0055(6)	0
F(2)	0.0327(8)	0.047(1)	0.0281(8)	0	0.0151(7)	0
F(3)	0.0292(8)	0.0337(9)	0.0250(8)	0	-0.0140(7)	0
F(4)	0.0267(5)	0.0198(5)	0.0249(5)	-0.0002(4)	-0.0102(4)	-0.0010(4)
F(5)	0.0245(5)	0.0177(5)	0.0213(4)	-0.0003(4)	-0.0109(4)	0.0000(4)
F(6)	0.0318(8)	0.044(1)	0.0168(6)	0	0.0040(6)	0
F(7)	0.0142(6)	0.043(1)	0.0234(7)	0	0.0006(5)	0
F(8)	0.0146(6)	0.0301(8)	0.0147(6)	0	-0.0010(5)	0
N(1)	0.0126(8)	0.053(2)	0.024(1)	0	-0.0028(8)	0
C(1)	0.023(1)	0.062(2)	0.022(1)	0	0.0056(9)	0
C(2)	0.029(1)	0.057(2)	0.023(1)	0	-0.001(1)	0
C(3)	0.043(1)	0.045(1)	0.033(1)	-0.0122(9)	0.0061(9)	-0.013(1)
C(4)	0.053(1)	0.082(2)	0.056(2)	-0.033(1)	-0.012(1)	0.036(1)
$O_W(1)$	0.036(2)	0.050(3)	0.032(2)	0	0.010(2)	0
$O_W(2)$	0.043(1)	0.077(2)	0.050(2)	0	0.010(1)	0

Tableau II.16 : Coordonnées atomiques et PDA équivalents des atomes d'hydrogène dans $[C_6N_2H_{14}]\cdot(Zr_2F_{10})\cdot 1.5H_2O$ ($B_{éq.}$ Bloqué)*

Atome	Site	τ	x	y	z	$B_{éq.}$ (Å^2)
H(1n1)	4i		0.259	0	0.830	6.2(4)
H(1n2)	4i		-0.041	0	0.331	6.2(4)
H(1c1)	8j		0.226	0.118	0.628	6.2(4)
H(1c2)	8j		0.115	0.118	0.549	6.2(4)
H(1c3)	8j		0.202	0.302	0.812	6.2(4)
H(2c3)	8j		0.187	0.182	0.928	6.2(4)
H(1c4)	8j		0.077	0.185	0.845	6.2(4)
H(2c4)	8j		0.093	0.301	0.729	6.2(4)
$H(1o_w1)$	8j	1/4	0.0170(3)	0.627(2)	0.4456(5)	3.9*
$H(2o_w1)$	8j	1/4	-0.0157(4)	0.783(2)	0.5560(5)	3.9*
$H(1o_w2)$	4i		0.3594(7)	0	0.5458(7)	3.9*
$H(2o_w2)$	4i		0.2983(4)	0	0.443(2)	3.9*

Tableau II.17 : Paramètres de déplacements anisotropes dans $[CN_3H_6]\cdot(TaF_6)$

Atom	$U_{11} = U_{22}$	U_{33}	$U_{23} = -U_{13}$	U_{12}
Ta	0.0187(2)	0.0480(3)	0	$U_{11}/2$
F(1), F(2)	0.048(3)	0.073(4)	-0.006(14)	0.032(3)
C	0.025(3)	0.038(5)	0	$U_{11}/2$
N	0.037(4)	0.065(6)	0.002(2)	0.025(5)

Tableau II.18 : Paramètres de déplacements anisotropes dans α-$[H_3tren]_2\cdot(Ta_3O_2F_{16})\cdot(F)$

Atome	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ta(1)	0.0201(8)	0.0249(8)	0.0158(7)	0	0.0112(6)	0
Ta(2)	0.0265(7)	0.0301(7)	0.0186(6)	0	0.0124(5)	0
O	0.023(9)	0.07(1)	0.015(8)	0	0.003(7)	0
F(1a)	-	-	-	-	-	-
F(1b)	-	-	-	-	-	-
F(2a)	-	-	-	-	-	-
F(2b)	-	-	-	-	-	-
F(2c)	-	-	-	-	-	-
F(3)	0.04(1)	0.07(1)	0.007(8)	0	0.006(8)	0
F(4a)	-	-	-	-	-	-
F(4b)	-	-	-	-	-	-
F(5)	0.04(1)	0.06(1)	0.04(1)	-0.02(1)	0.04(1)	-0.03(1)
F(6)	0.07(2)	0.01(1)	0.09(2)	0.00(1)	0.06(2)	-0.01(1)
F(7)	0.02(1)	0.04(1)	0.008(9)	0	0.003(9)	0
N(1)	0.03(1)	0.02(1)	0.02(1)	0	0.02(1)	0
N(2)	0.03(1)	0.03(1)	0.03(1)	0	0.02(1)	0
N(3)	0.044(9)	0.04(1)	0.039(9)	-0.002(8)	0.032(9)	0.000(8)
C(1)	-	-	-	-	-	-
C(2)	-	-	-	-	-	-
C(3a)	-	-	-	-	-	-
C(3b)	-	-	-	-	-	-
C(4a)	-	-	-	-	-	-
C(4b)	-	-	-	-	-	-

Tableau II.19 : Paramètres de déplacements anisotropes dans β-$[H_3tren]_2\cdot(Ta_3O_2F_{16})\cdot(F)$

Atome	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ta(1)	0.0332(3)	0.0332(3)	0.0128(3)	0	0	0.0166(1)
Ta(2)	0.0408(3)	0.0408(3)	0.0139(2)	0	0	0.0204(1)
O	0.04(1)	0.04(1)	0.019(6)	0	0	0.020(7)
F(1)	0.045(3)	0.045(3)	0.018(3)	0	0	0.022(2)
F(2a)	-	-	-	-	-	-
F(2b)	-	-	-	-	-	-
F(2c)	-	-	-	-	-	-
F(2d)	-	-	-	-	-	-
F(2e)	-	-	-	-	-	-
F(3a)	-	-	-	-	-	-
F(3b)	-	-	-	-	-	-
F(3c)	-	-	-	-	-	-
F(3d)	-	-	-	-	-	-
N(1)	0.036(4)	0.036(4)	0.018(4)	0	0	0.018(2)
C(2)	0.033(4)	0.021(6)	0.032(4)	-0.003(3)	-0.003(3)	0.018(4)

C(1)	0.034(5)	0.040(5)	0.029(5)	0.004(4)	-0.003(4)	0.014(4)
N(2)	0.022(3)	0.09(1)	0.030(4)	0.014(8)	0.000(3)	-0.007(9)
F(4)	0.031	0.031	0.09	0	0	0.015

ANNEXE III

CROISSANCE HYDROTHERMALE SUB-CRITIQUE

La technique hydrothermale sub-critique se caractérise par des conditions de pression (pression autogène de l'ordre de 1 MPa) et de température (180 à 220°C) inférieures à P_c et T_c. Cette méthode a été utilisée au début au laboratoire pour la synthèse, de fluorophosphates micro-poreux [115a - c].

I Chauffage micro-onde

L'adaptation de la synthèse hydrothermale au mode de chauffage micro-onde date du début des années 1990. Cette technique apporte un gain de temps appréciable. Alors qu'il faut au minimum 24 heures pour réaliser une synthèse par la voie classique, quelques dizaines de minutes suffisent pour obtenir un résultat comparable par voie micro-onde.

I.1 Principe du chauffage micro-onde

Dans un liquide ou solide, le champ électrique alternatif de la radiation micro-onde peut agir de deux façons :

- ⇨ ce champ peut déplacer les particules chargées. La résistance au déplacement de ces particules transfère à leur environnement de l'énergie sous forme de chaleur : chauffage par conduction.
- ⇨ en présence de molécules ou entités possédant un moment dipolaire, le champ électrique peut agir sur leur alignement : chauffage diélectrique. Le changement d'orientation des dipôles n'est pas instantané, il s'effectue selon un temps τ. Si la durée du changement d'orientation t du champ électrique est supérieur à τ, les dipôles suivent sans difficulté la fréquence d'oscillation du champ électrique. Il en découle une faible énergie transmise au milieu environnant. Par contre, si la fréquence d'oscillation du champ électrique est importante ($t<\tau$), un retard à l'alignement des dipôles intervient. Le solide absorbe alors une partie du

rayonnement micro-onde et le transforme en chaleur. Les grandeurs physiques gouvernant ce processus sont la constante diélectrique et les pertes diélectriques, qui régissent l'efficacité de la conversion de l'absorption des micro-ondes [116].

I.2 Appareillage

Le four micro-onde CEM MDS 2100 (Figure III.1) permet la régulation, soit de la température, soit de la pression, dans l'un des réacteurs. La capacité maximale est de dix réacteurs et la puissance nominale de 900 W. Les synthèses sont réalisées dans des réacteurs du type HDV-10 (Heavy Duty Vessel) (Figure III.2, gauche) spécifiques au four micro-onde MDS 2100.

I.3 Mode opératoire des synthèses

La source du métal (ZrF_4) est préalablement broyée dans un mortier avant d'être introduits dans le réacteur Téflon. Le solvant est ensuite ajoutée suivi par l'acide fluorhydrique puis l'amine en dernier lieu. Le réacteur est placé dans un étrier puis fixé sur le carrousel du four micro-onde (Figure III.2, droite).

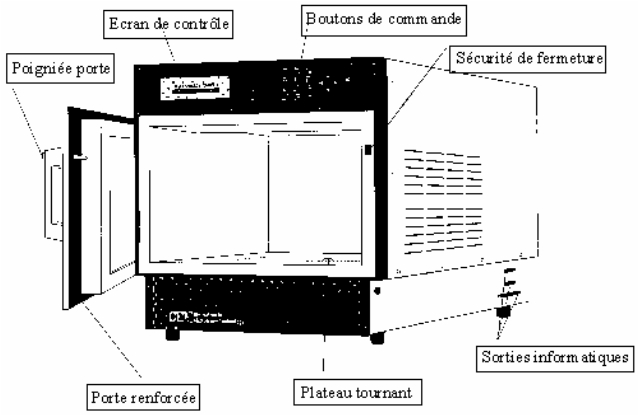


Figure III.1 : Four micro-onde MDS 2100 CEM

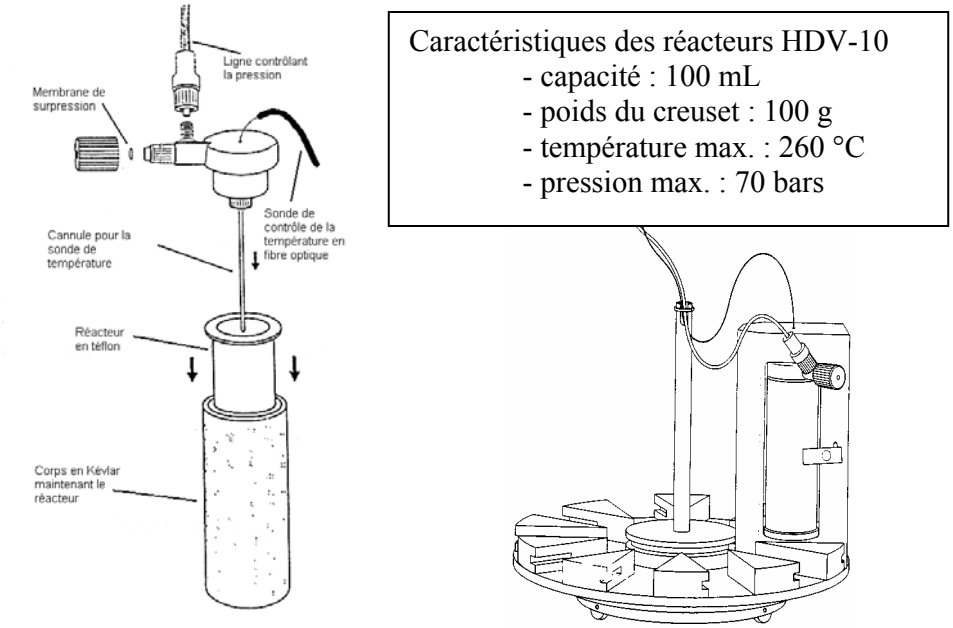


Figure III.2 : Réacteur type HDV-10 et carrousel du four

II Chauffage en enceinte Parr

Les réactifs, préalablement broyés, ainsi que 5 cm^3 d'eau sont introduits dans un corps en Téflon d'une contenance de 25 cm^3. Le taux de remplissage doit être inférieur à 50 %. Le corps en Téflon est ensuite placé dans un autoclave en acier inoxydable de type Parr (Figure I.3). L'ensemble est chauffé dans un four Heraeus Instruments Thermicon P. Un programmateur permet de contrôler la vitesse de montée et de descente en température ainsi que le temps de palier qui peut atteindre huit jours. A l'ouverture, les produits de réaction sont lavés brièvement à l'éthanol, avant d'être séchés. Après chaque utilisation, les corps en Téflon sont nettoyés dans un mélange HNO_3/HCl (eau régale) porté à ébullition, puis rincés à l'eau déminéralisée et séchés à l'étuve.

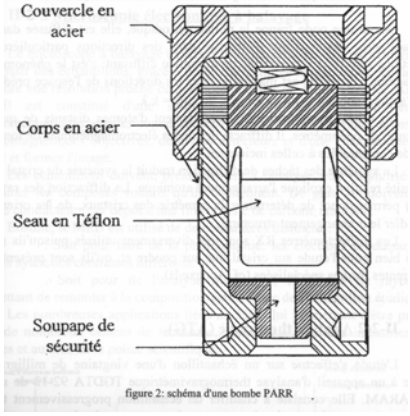


Figure III.3 : Schéma d'un autoclave Parr

ANNEXE IV

TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

I Etudes Cristallographiques

I.1 Diffraction des rayons X sur poudre

I.1.1 Appareillage

Les phases cristallisées sont identifiées par diffraction des rayons X à l'aide d'une goniomètre Philips MPD-PRO (mode θ/θ, échantillon fixe). Cet appareil est muni d'un détecteur linéaire. La longueur d'onde utilisée est celle du cuivre $K\alpha_1/K\alpha_2$ (1.540560/1.544330 Å). Les diffractomètres sont pilotés par un système X'Pert data collector. Les diffractogrammes obtenus sont exploités par le logiciel Highscore X'Pert Plus, qui permet notamment d'utiliser la banque de données cristallographiques (JCPDS) pour identifier les phases présentes dans l'échantillon.

Les diffractogrammes lents sont réalisés à l'aide un diffractomètre D8 Brucker muni d'un monochromateur arrière en graphite et d'un compteur à scintillation ($\lambda(CuK\alpha)$ = 1.54056 Å).

I.1.2 Conditions d'enregistrement

Généralement, les diffractogrammes de "routine" et "lents" sont enregistrés dans les gammes angulaires respectives 5-40° ou 5-100° en 2θ avec un pas de comptage de 0.02° (2θ). Les temps d'acquisition sont respectivement d'environ 10 min et 5 heures.

I.1.3 Préparation des échantillons

L'échantillon est saupoudré avec un tamis de 63 ou 160 µm sur une plaque en verre dépoli.

I.1.4 Exploitation des diagrammes – De l'indexation à la détermination structurale

Plusieurs étapes sont nécessaires [117a - b].

I.1.4.1 Indexation du diffractogramme

Cette étape consiste en l'estimation et la soustraction du fond continu, suivie de la correction de $K\alpha_2$ ($K\alpha_2 / K\alpha_1 = 0.514$) et de la recherche de pics à l'aide de l'algorithme Eva [118] de Socabim, utilisant la méthode des dérivées. Une liste de valeurs angulaires (2θ) auxquelles correspondent des valeurs de distances interréticulaires d (Å) et d'intensités estimées, est obtenue.

La liste d'une vingtaine de réflexions à bas angle est constituée après en avoir écarté les harmoniques. Des tentatives d'indexation de ces réflexions sont menées en utilisant soit la méthode de P.-E. Werner (programme TREOR-90 [119]) basée sur la permutation des indices de Miller soit celle de D. Louër (programme DICVOL-91 [120]) fondée sur la variation des paramètres du réseau direct par dichotomies successives. La meilleure solution est sélectionnée sur la base de figures de mérite M_N et F_N élevées (> 20). Elles sont définies comme suit :

$$\Rightarrow M_N = \frac{Q_{calc}}{2N_{calc}\langle\Delta Q\rangle} \quad \text{(De Wolff [121])}$$

où

- N_{calc} est le nombre de raies calculées distinctes et potentiellement observables jusqu'à la dernière raie N utilisée,
- $Q_{calc} = \frac{1}{(d_{hkl})^2}$,
- $\langle\Delta Q\rangle = \frac{\sum_i (Q_{icalc} - Q_{iobs})}{N}$

$\langle\Delta Q\rangle$ est l'écart absolu moyen (en unités de Q) entre les positions observées et calculées des pics,

$$\Rightarrow F_N = \frac{N}{\langle\Delta 2\theta\rangle N_{calc}} \quad \text{(Smith et Snyder [122])}$$

Les paramètres de maille et le décalage de zéro sont ensuite affinés à l'aide du programme CELREF [123] à partir des réflexions à bas angle et d'indexation univoque en première approche, en ajoutant ensuite des raies, d'indices connus, à angle plus élevé. Le jeu d'indices sélectionné est celui pour lequel la différence entre la valeur de θ calculée et celle observée est la plus faible.

Une fois l'affinement achevé, le ou les groupes d'espace possibles sont déterminés à partir des conditions d'existence des réflexions hkl indexées.

I.1.4.2 Affinement de profil du diffractogramme

L'affinement de profil avec contrainte de maille et extraction des facteurs de structure $|F_{hkl}|$ par la méthode du whole-pattern fitting est réalisé à l'aide du programme FULLPROF [124] pour $2\theta < 80°$ (facteur(s) d'échelle, premier(s) termes du polynôme de fond continu, décalage de zéro, paramètres de maille, paramètres U, V, W et d'asymétrie).

Le fond continu est modélisé par une fonction polynomiale d'ordre m = 5 :

$$\Rightarrow\ y_{ib} = \sum_{m=0}^{5} B_m \left[\frac{2\theta_i}{Bkpos} - 1 \right]^m$$

où

- y_{ib} est l'intensité du fond continu calculée au i^{ème} pas du diagramme,
- B_m sont les paramètres affinés,
- $2\theta_i$ est l'angle au i^{ème} pas du diagramme,
- Bkpos est la valeur initiale de 2θ pour le calcul du polynôme de fond continu (valeur usuelle = 45°).

La fonction analytique de profil symétrique Pseudo-Voigt ('pV') définie par G.K. Wertheim [125] est utilisée. Cette fonction P(2θ) résulte de la somme d'une fonction Lorentzienne L(2θ) et d'une Gaussienne G(2θ) dans un rapport η/(1-η), η étant le paramètre de mélange.

$$\Rightarrow\ P(2\theta) = \eta \times L(2\theta) + (1-\eta) \times G(2\theta)$$

où

- $\eta = \eta_0 + X \times (2\theta)$ et η_0 et X sont affinés, X est le paramètre "strain isotrope" Lorentzien
- $L(2\theta) = \frac{2}{\pi H}\left[1 + \frac{4}{H^2}(2\theta - 2\theta_0)^2\right]^{-1}$,
- $G(2\theta) = \frac{2}{H}\left[\frac{\ln 2}{\pi}\right]^{1/2} \exp\left[\frac{-4\ln 2}{H^2}(2\theta - 2\theta_0)^2\right]$,
- $H^2 = (FWHM)^2 = U\tan^2\theta + V\tan\theta + W$ (type Caglioti [126]), FWHM est la largeur à mi-hauteur (Full-Width-at-Half-Maximum).

L'asymétrie des pics de diffraction peut être prise en compte en multipliant l'intensité calculée à chaque pas i par un paramètre d'asymétrie A semi-empirique défini par la relation de J.-F. Bérar et G. Baldinozzi [127]. Cette expression comprend quatre variables $P_{1\text{-}4}$ indépendantes dont uniquement P_1 et P_2 seront évaluées. Soit :

$$\Rightarrow\ A = 1 + \frac{\left[P_1 \times F_a(z) + P_2 \times F_b(z)\right]}{\tan\theta}$$

où

$$z = \frac{(2\theta_i - 2\theta_{lim} - shift)}{H}$$

avec $2\theta_{lim}$ est la valeur limite de 2θ en dessous de laquelle la correction est appliquée (40° en pratique),

$$F_a(z) = 2z \times \exp(-z^2) \text{ et } F_b(z) = 2(2z^2 - 3) \times F_a(z)$$

I.1.4.3 Détermination de structure

Une première hypothèse structurale est obtenu par l'exploitation de la carte de Patterson (option PATT de SHELXS-86 [128]) ou par les méthodes directes (option TANG de SHELX-76 [129], TREF de SHELXS-86). Un ou plusieurs atomes lourds sont alors localisés. Les facteurs de diffusion atomique ainsi que les corrections de dispersion anomale sont tirés de *International Tables for X-Ray Cristallography, volume IV* [130].

L'affinement des coordonnées et des paramètres de déplacement atomique (PDA) isotrope B_{iso} des atomes précédents est réalisé et suivi de l'attribution de nouveaux facteurs de structure $|F_{hkl}|$ aux réflexions. La méthode d'affinement de Rietveld [131a - b] du programme

FULLPROF [101] est utilisée à cet effet. Ces nouvelles valeurs sont introduites dans SHELX-76 ou SHELXL-97 [132] et affinés à l'aide du nouveau jeu de facteurs de structure. Une nouvelle carte de Fourier ou Fourier-différence est alors obtenue et permettra la localisation de nouveaux atomes.

Cette dernière étape est répétée jusqu'à l'obtention d'un résidu faible de densité électronique (SHELX-76 ou SHELXL-97). La qualité d'un affinement de Rietveld est basée sur de faibles valeurs des facteurs de reliabilité. Ces critères d'affinement sont les suivants :

⇨ facteur R_p de profil : $R_{Pattern} = \dfrac{\sum_i |y_{iobs} - y_{icalc}|}{\sum_i y_{iobs}}$

où

- y_{iobs} est l'intensité observée au $i^{ème}$ pas du diagramme,
- y_{icalc} est l'intensité calculée au $i^{ème}$ pas du diagramme.

⇨ facteur R_{wp} de profil pondéré : $R_{Weighted-Pattern} = \left[\dfrac{\sum_i w_i (y_{iobs} - y_{icalc})^2}{\sum_i w_i y_{iobs}^2} \right]^{1/2}$

où

- $w_i = 1/\sigma_i^2$ (poids associé à l'intensité y_i au $i^{ème}$ pas du diagramme),
- σ_i est la variance associée à l'observation y_i,

⇨ facteur R_{exp} de reliabilité espérée : $R_{Expected} = \left[\dfrac{N - P}{\sum_i w_i y_{iobs}^2} \right]^{1/2}$

où N et P sont respectivement le nombre d'informations utilisées (points de mesure) et le nombre de paramètres affinés,

⇨ "goodness-of-fit" χ^2 : $\chi^2 = \left[\dfrac{R_{wp}}{R_{exp}} \right]^2$

⇨ facteur R_B de Bragg : $R_{Bragg} = \dfrac{\sum_k |I_{kobs} - I_{kcalc}|}{\sum_k I_{kobs}}$

où I_{kobs} est l'intensité intégrée "observée" de la $k^{ème}$ réflexion,

⇨ facteur R_F –structure factor : $R_F = \dfrac{\sum_k |F_{kobs} - F_{kcalc}|}{\sum_k F_{kobs}}$

I.1.4.4 Analyse quantitative par la méthode de Rietveld

La méthode développée par R.J. Hill *et al.* [133] permet de déterminer directement le pourcentage massique W des différentes phases présentes dans un mélange dont le diagramme de diffraction a été affiné par la méthode de Rietveld (FULLPROF).

Pour un échantillon d'absorption négligeable (facteur de contraste d'absorption de Brindley ι = 1), les masses m_j de chacune des phases du mélange sont proportionnelles au produit $s_jZ_jM_jV_j$ avec :

s : le facteur d'échelle,

Z : le nombre d'unités formulaires par maille unitaire,

M : la masse molaire de l'unité formulaire,

V : le volume de maille,

La somme des fractions massiques des N phases présentes dans l'échantillon étant égal à l'unité, il en résulte que :

$$W_i = \frac{s_i Z_i M_i V_i}{\sum_{j=1}^{N} s_j Z_j M_j V_j}$$

I.2 Diffraction des rayons X sur monocristal

Trois étapes sont mises en œuvre.

I.2.1 Choix des cristaux

Deux tests successifs permettent de sélectionner, dans la majorité des cas, des monocristaux de bonne qualité :

– examen au microscope optique (Olympus SZH) : selon la symétrie du cristal, une extinction nette et uniforme doit être obtenue entre polariseurs croisés.

– taches de diffraction ponctuelles par la méthode du cristal tournant (diagramme d'une nuit).

I.2.2 Enregistrement des intensités diffractées

Les intensités des réflexions sont enregistrées sur un diffractomètre automatique quatre cercles Siemens-Stoe AED2. La source de rayons X est constituée par une anticathode au molybdène ($\lambda_{MoK\alpha}$ = 0.71073 Å); le rayonnement est ensuite filtré par un monochromateur à lame de graphite. Le diffractomètre est piloté à l'aide du programme DIF4 [134].

Les opérations à réaliser pour effectuer un enregistrement sont les suivantes :

- mise en place du cristal sur la tête goniométrique et centrage,
- recherche aléatoire d'un minimum de 8 réflexions pour la détermination d'une maille cristalline,
- réalisation d'un film exposé pendant une douzaine d'heures, le cristal tournant selon l'axe de la tête goniométrique ($0 \leq \varphi \leq 60°$),
- recherche à partir du film de N réflexions faibles ($N < 25$), pour confirmer la maille cristalline précédemment trouvée et contrôle de la qualité du cristal,
- détermination précise de la matrice d'orientation par centrage de N_1 réflexions prises dans le domaine angulaire 28-32° en 2θ,
- affinement des paramètres de maille à partir des N_1 réflexions mesurées en double balayage à +2θ et -2θ ($2\theta \approx 30°$) et rotation en ±ω autour de la position,
- choix du mode de balayage (ω-2θ , ω-θ...); le balayage est effectué en n pas (30 à 40) de δω° (0.030 à 0.040°),
- détermination de l'ouverture optimale du compteur à scintillation à partir de quelques raies situées à l'angle maximal d'enregistrement,
- choix du temps de mesure par pas.

I.2.3 Résolution et affinement de structure

Les intensités I_{hkl} enregistrées sont traitées par le programme REDU4 [135] pour être corrigées des effets de Lorentz et des effets de polarisation. Le programme effectue également une normalisation des intensités mesurées. Les intensités, une fois traitées, sont utilisables par les programmes de résolution de structure SHELX : SHELX-76 [106], SHELXS-86 [105], SHELXL-97 [109]. Les phénomènes d'absorption peuvent être pris en compte dans la correction des intensités. La correction est calculée en fonction du volume et de la forme du cristal (définie par les indices de ses faces) par une méthode d'intégration Gaussienne (SHELX-76).

Les groupes d'espace possibles sont déterminés à partir des conditions d'existence des réflexions *hkl* déduites de l'enregistrement. Le programme ABSEN [136] peut être utilisé à cet effet.

Les structures ont pratiquement toutes été résolues en suivant la démarche présentée ci-dessous. Seules les variations éventuelles par rapport à cette méthode seront mentionnées dans les paragraphes concernant la résolution structurale des structures étudiées.

- Obtention d'une hypothèse de départ par l'exploitation de la carte de Patterson (option PATT) ou par les méthodes directes (option TREF) générée par le programme SHELXS-86. Un ou plusieurs atomes lourds (atomes k) sont alors localisés.
- Affinement des coordonnées et des paramètres de déplacement quadratique moyen $\langle u(k)^2 \rangle$ des atomes k précédents par le programme SHELXL-97. Une carte de Fourier ou Fourier-différence est ensuite obtenue et permettra la localisation des atomes plus légers. Les facteurs de diffusion atomique ainsi que les corrections de dispersion anomale sont tirés de *International Tables for X-Ray Cristallography, volume IV* [105].
- Répétition de la séquence affinements-carte de Fourier différence jusqu'à l'obtention d'un résidu faible de densité électronique. Les ions présentant un nombre d'électrons voisins (oxygène-fluor) sont distingués à partir de critères de distances (Tables de Shannon et Prewitt [137]). Ces hypothèses sont confortées par l'examen des valences de liaison,
- Affinement des paramètres de déplacement atomique anisotrope U_{ij} définis à partir du facteur de température anisotrope d'un modèle harmonique :

$$T = \exp\left[-2\pi^2\left(h^2a^{*2}U_{11} + k^2b^{*2}U_{22} + l^2c^{*2}U_{33} + 2hka^*b^*U_{12} + 2hla^*c^*U_{13} + 2klb^*c^*U_{23}\right)\right]$$

- Correction d'extinction secondaire, effectuée dans SHELXL-97 :

$$F_{corrigé} = F \times k\left[1 + 0.001 \times x \times F^2 \times \frac{\lambda^3}{\sin(2\theta)}\right]$$

où k représente le facteur d'échelle et x est affiné

- Application d'un schéma de pondération :

$$\Rightarrow\ w = q/\left[\sigma^2 \times F^2 + (a \times P)^2 + (b \times P) + d + e \times \sin(\theta)\right]$$

$$\text{où } P = \frac{1}{3} \times \max(0 \text{ à } F^2) + \frac{2}{3} \times F^2$$

Le contrôle de l'accord entre les facteurs de structure calculés (F_{calc}) et observés (F_{obs}) est quantifié à l'aide des facteurs de confiance :

⇨ facteur R_1 basé sur les facteurs de structure F :

$$R_1 = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_{obs}| - |F_{calc}| \right|}{\sum_{hkl} |F_{kobs}|}$$

⇨ facteur wR_2 basé sur les intensités (F^2):

$$wR_2 = \left(\frac{\sum_{hkl} w\left(F_{obs}{}^2 - F_{calc}{}^2\right)^2}{\sum_{hkl} w\left(F_{obs}{}^2\right)^2} \right)^{1/2}$$ où w représente le facteur de pondération

Les paramètres de déplacement atomique isotrope B_{iso} et équivalent $B_{éq}$ sont définis par les relations :

$$B_{iso} = 8\pi^2 \left\langle u^2(k) \right\rangle \quad [138]$$

$$B_{éq} = \left(\frac{8\pi^2}{3} \right) \left[U_{11} + U_{22} + U_{33} + U_{12} \cos\gamma + U_{13} \cos\beta + U_{23} \cos\alpha \right]$$

II Analyse Thermique A.T.G./A.T.D.

Les analyses thermogravimétriques, couplées à l'analyse thermique différentielle, ont été réalisées sur deux types d'appareil : le premier est un Thermal Analysis Instruments SDT2960, le second est un Thermal Analysis Instrument universal analysis 2000 dans les conditions suivantes :

- masse des échantillons à analyser et de référence (α Al_2O_3) : 10 à 20 mg
- gamme de température : température ambiante-1500°C
- vitesses de chauffage du four : 1, 5 ou 10°C/min
- atmosphère : Argon U, Azote ou air ambiant
- refroidissement par ventilation

L'ensemble est couplé à un micro-ordinateur qui assure le pilotage et permet le traitement des données. Les températures et les pertes de masse liées aux événements thermiques peuvent être ainsi déterminées.

III Caractérisations par Microscopie Electronique à Balayage

Les mesures ont été réalisées à l'Institut Universitaire de Technologie, au Mans.

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) est une technique d'analyse facile à mettre en œuvre. Elle permet l'accès direct à la nature des différents éléments constitutifs de l'échantillon et de mettre en évidence la présence d'impuretés, identifiées dans certains cas.

L'échantillon pulvérulent à analyser est déposé sur un plot en aluminium préalablement enduit de laque carbone. Après métallisation par sublimation d'un filament de carbone pendant quelques minutes, le plot est placé sur le porte-échantillon et introduit dans la chambre du microscope Hitachi S2300 sous vide secondaire. Pour les analyses qualitatives, la tension d'accélération est de 20 kV. Les rayons X émis par l'échantillon sont détectés par un spectromètre Link EDX couplé au microscope. L'acquisition des spectres en énergie du rayonnement X est pilotée par logiciel, qui permet, de plus, l'attribution de chaque raie d'émission aux éléments constitutifs de l'échantillon. Plusieurs points de mesure sont nécessaires pour apprécier l'homogénéité de l'échantillon.

IV Résonance Magnétique Nucléaire (R.M.N.)

Les expériences ont été réalisées au Laboratoire de Physique de l'État Condensé (UMR 6087) par Mlle Monique Body.

IV.1 Origine du signal de RMN

Le composé à étudier, comportant des noyaux de spin nucléaire non nul, est placé dans un champ magnétique constant $\vec{B}_0$ qui permet de lever la dégénérescence des 2I+1 niveaux (effet Zeeman). A l'équilibre, l'aimantation nucléaire $\vec{M}$ du composé est parallèle au champ $\vec{B}_0$. Un pulse de durée t_{90} est émis à la fréquence de résonance du noyau étudié et fait basculer cette aimantation perpendiculairement à $\vec{B}_0$. Le signal de retour à l'équilibre de l'aimantation, dit signal de précession libre, est enregistré après un temps mort nécessité par l'électronique. Après une transformée de Fourier, le spectre d'absorption est obtenu.

Dans la matière, les noyaux ne sont pas isolés, plusieurs interactions se superposent. Dans le cas des noyaux de spin ½ (par ex : ^{19}F), deux interactions sont prépondérantes : l'interaction de déplacement chimique et le couplage dipolaire.

IV.2 Interaction de déplacement chimique

L'environnement électronique du noyau écrante le champ $\vec{B}_0$: le champ magnétique vu par le noyau est perturbé. Plus le champ est écranté, plus la fréquence de résonance est faible et plus le déplacement chimique est petit. Pour obtenir des valeurs indépendantes de $\vec{B}_0$.

Le tenseur de déplacement chimique (tenseur de rang 2, de trace non nulle) peut être décrit à l'aide de trois paramètres :

- le déplacement chimique isotrope $\delta_{iso}(ppm)=\frac{\nu-\nu_{ref}}{\nu_{ref}}10^6=\frac{1}{3}(\delta_{xx}+\delta_{yy}+\delta_{zz})$;
- l'anisotropie de déplacement chimique $\delta_{aniso}(ppm)=\delta_{zz}-\delta_{iso}$;
- le paramètre d'asymétrie $\eta=\frac{\delta_{yy}-\delta_{xx}}{\delta_{aniso}}$;

δ_{xx}, δ_{yy} et δ_{zz} sont les composantes du tenseur de déplacement chimique exprimé dans ses axes propres.

IV.3 Interaction de couplage dipolaire

L'interaction dipolaire est due au couplage de deux dipôles magnétiques. Elle est représentée par un tenseur de rang 2 de trace nulle. En phase solide, elle contribue essentiellement à la largeur de raie.

IV.4 Interaction quadripolaire

L'interaction quadripolaire provient du couplage de la distribution non sphérique des charges du noyau avec la distribution des charges électriques proches. Tous les noyaux de spin I supérieur à 1/2 possèdent un moment électrique quadripolaire. Cette interaction est locale et rend compte de la symétrie du site dans lequel se trouve le noyau observé.

L'interaction quadripolaire peut être représentée par un tenseur V de rang 2 et de trace nulle. Deux paramètres suffisent donc pour en rendre compte :

- la fréquence quadripolaire : $\nu_Q=\frac{3eV_{zz}Q}{2I(2I-1)h}$;
- le paramètre d'asymétrie : $\eta_Q=\frac{V_{yy}-V_{xx}}{V_{zz}}$;

V_{xx}, V_{yy} et V_{zz} sont les composantes du tenseur V dans le référentiel des axes principaux de l'interaction.

IV.5 Techniques d'acquisition et de traitement des données expérimentales

L'ensemble des mesures a été réalisé sur un spectromètre Avance 300 BRUKER équipé d'une sonde CP MAS haute vitesse 2.5 mm. La fréquence de rotation maximale est de 30 kHz. L'échantillon sous forme de poudre est introduit dans un rotor équipé d'ailettes. Ce rotor est ensuite inséré dans la sonde et mis en rotation. La fréquence de résonance du noyau ^{19}F est de 282.4 MHz dans un champ d'intensité 7 T. La référence externe choisie pour la mesure du déplacement chimique isotrope est C_6F_6 ($\delta_{iso}(C_6F_6)$ vs. $CFCl_3$ = -164.2 ppm) [139]. La séquence de pulse choisie est un écho de Hann avec $t_{90} = 4\mu s$ pour un champ de 61 kHz, et un temps de retour à l'équilibre de 10s entre chaque acquisition.

IV.6 Rotation à l'angle magique (MAS)

La rotation du rotor sur lui-même, incliné de 54,74° (angle magique) par rapport à la direction du champ $\vec{B}_0$, permet de réduire les effets de l'anisotropie de l'interaction de déplacement chimique, du couplage dipolaire et de l'interaction quadripolaire.

Seule la contribution isotrope δ_{iso} du tenseur de déplacement chimique est non nulle et peut être mesurée directement. Sa valeur détermine la position de la raie isotrope. Celle-ci est invariante, quelle que soit la vitesse de rotation.

Plus la vitesse de rotation est grande et plus l'interaction de couplage dipolaire est réduite, donc plus les raies sont fines.

Pour l'interaction quadripolaire, la rotation réduit l'effet de l'anisotropie en supprimant la contribution du premier ordre mais celle du second ordre subsiste et contribue à la forme et à la position des raies de résonance.

La technique de rotation à l'angle magique fait apparaître des bandes de rotation. Elles sont situées de part et d'autre de la raie isotrope, sous l'enveloppe du spectre statique, et distantes de celle-ci d'un multiple de la fréquence de rotation. Leurs intensités dépendent des interactions et de la vitesse de rotation.

IV.7 Traitement des spectres

Les spectres sont reconstruits à l'aide du logiciel DMFIT mis au point par D. MASSIOT [140]. Il permet de calculer le spectre MAS complet pour les noyaux de spin 1/2, en incluant les bandes de rotation, à partir de quatre paramètres indépendants de la vitesse de rotation : δ_{iso}, δ_{aniso} η_Q et la forme de la raie isotrope (pourcentage de forme Gaussienne - 0 -et Lorentzienne - 1 -). L'interaction dipolaire n'est pas explicitement prise en compte. Il est à noter que l'amplitude et la largeur des raies dépendent de la vitesse de rotation utilisée.

Références

[1] V. Rodriguez, M. Couzi, A. Tressaud, J. Grannec, J.P. Chaminade and J.L. Soubeyroux, *J. Phys. Cond. Matter.*, **2** (1990) 7373.

[2] P. Koehl, P. Reinen, G. Decher and B.M. Wanklyn, , *Z. Kristallog.*, **153** (1980) 211.

[3] B. Bachmann and B.G. Mueller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **619** (1993) 189.

[4] P. Halasyamani, M.J. Willis, C.L. Stern and K.R Poeppelmeier, *Inorg. Chim. Acta*, **240** (1995) 109.

[5] H. Bode and G. Teufer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **283** (1956) 18.

[6] J.P. Laval, F. Gervais, L. Fournes, J. Grannec, P. Gravereau, A. Abaouz and A. Yacoubi, *J. Solid State Chem.*, **118** (1995) 389.

[7] H.W. Mayer, D. Reinen and G. Heger, *J. Solid State Chem.*, **50** (1983) 213.

[8] V. Propach and F. Steffens, *Z. Nat. Allg. Chem.*, **33** (1978) 268.

[9] **a** - P. Koehl, P. Reinen, G. Decher and B.M. Wanklyn, *Z. Kristallogr.*, **153** (1980) 221.
b - H.W. Mayer, D. Reinen and G. Heger, *J. Solid State Chem.*, **50** (1983) 213.

[10] R. Schmidt, M. Kraus and B.G. Mueller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **627** (2001) 2344.

[11] T. le Mercier, J. Chassaing, D. Bizot and M. Quarton, *Mater. Res. Bull.*, **27** (1992) 259.

[12] M. Mueller and B.G. Mueller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **621** (1995) 993.

[13] **a** - R. Hoppe and W. Daehne, *Naturwissenschaften*, **47** (1960) 397.
b - G. Brunton, *Acta Crystallogr.*, **B29** (1973) 2294.
c - A. Grzechnik and J.Y. Gesland, *Z. Kristallogr.New Cryst. Struct.*, **218** (2003) 3.

[14] J Fischer and R. Weiss, *Acta Crystallogr.*, **B29** (1973) 1955.

[15] E.A. Genkina, B.A. Maksimov, P.P. Fedorov, *Kristallogr.*, **39** (1994) 422.

[16] **a** - M. Poulain and J. Lucas, *J. Solid State Chem.*, **8** (1973) 132.
b – O. Graudejus, F. Schroetter, B.G. Mueller and R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **620** (1994) 827.

[17] **a** - B.V. Bukvetskii, A.V. Gerasimenko and R.L. Davidovich, *Koord. Khim.*, **16** (1990) 1479.
b - C.R. Ross II, M.R. Bauer, R.M. Nielson and S.C. Abrahams, *Acta Crystallogr.*, **C60** (2004) m24.

[18] M.H. Kettani, D. Avignant J. Metin, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **31** (1994) 137.

[19] Y. Gao, J. Guery and C. Jacoboni, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **29** (1992) 1285.

[20] M. Mueller and B.G. Mueller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **621** (1995) 1074.

[21] R. Schmidt, M. Kraus and B.G. Mueller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **627** (2001) 2344.

[22] M. El-Ghozzi, D. Avignant and M. Guillot, *J. Solid State Chem.*, **108** (1994) 51.

[23] V. Gaumet, C. Latouche, D. Avignant and J. Dupuis, *Solid State Ionic,* **74** (1994) 29.

[24] L.A. Harris, *Acta Crystallogr.*, **12** (1959) 172.

[25] H.J. Hurst and J.C. Taylor, *Acta Crystallogr.*, **B26** (1970) 417.

[26] J.F. Gervais, L. Fournes, J. Grannec *et al.*, *Mater. Res. Bull.*, 29 (1994) 405.

[27] M. Poulain and B.C. Tofield, *J. Solid State Chem.*, **39** (1981) 314.

[28] V.V. Tkachev, R.L. Davidovich and L.O. Atovmyan, *Koord. Khim.*, **19** (1993) 288.

[29] I.P. Kondratyuk, B.V. Bukvetskii, R.L. Davidovich and M.A. Medkov, *Koord. Khim.*, **8** (1982) 218.

[30] A.V. Gerasimenko, I.P. Kondratyuk, R.L. Davidovich, M.A. Medkov and B.V. Bukvetskii, *Koord. Khim.*, **11** (1985) 566.

[31] A. LeBail and J.P. Laval, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **35** (1998) 357.

[32] L.A. Harris, , *Acta Crystallogr.*, **12** (1959) 172.

[33] D.R. Sears and J.H. Burns, *J. Chem. Phy.*, **41** (1964) 3478.

[34] M.F. Eiberman, T.A. Kaidalova, R.L. Davidovich, T.F. Levchishina and B.V. Bukvetskii, *Koord. Khim.*, **6** (1980) 1855.

[35] J. Fischer, R. Elchinger and R. Weiss, *Acta Crystallogr.*, **A25** (1969) 174.

[36] P. Dugat, M. El-Ghozzi, J. Metin and D. Avignant, *J. Solid State Chem.*, **120** (1995) 187.

[37] L.P. Otroshchenko, R.L. Davidovich, V.L. Simonov and N.V. Belov, *Koord. Khim.*, **26** (1981) 1191.

[38] J.P. Laval and B. Frit, *Mater. Res. Bull*, **15** (1980) 45.

[39] E. Goreshnik, M. Leblanc and V. Maisonneuve, *J. Solid State Chem.*, **177** (2004) 4023.

[40] **a** - B. Mehlhorn and R. Hoppe, , *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **425** (1976) 180.

b - J. Laval, R. Papiernik, B. Frit, *Acta Crystallogr.*, **B34** (1978) 1070.

[41] M.A. Hitchman, Yu.V. Yablokov, V.E. Petrashen, M.A. Augustyniak-Jublokov, H. Stratemeier, M.J. Riley, K. Lukaszewicz, P.E. Tomaszewski and A. Pietraszko, *Inorg. Chem.*, **41** (2002) 229.

[42] V.V Tkachev, R.L. Davidovich, V.B. Logvinova and L.O. Atovmyan, *Koord. Khim.*, **19** (1993) 698.

[43] B.V Bukvetskii, A.V. Gerasimenko, R.L. Davidovich, T.A. Kaidalova and L.V. Teplukhina, *Koord. Khim.*, **19** (1993) 526.

[44] J Fischer and R. Weiss, *Acta Crystallogr.*, **B29** (1973) 1958.

[45] G. Brunton, *Acta Crystallogr.*, **B25** (1969) 2164.

[46] I.P. Kondratyuk, M.F. Eiberman, R.L. Davidovich, M.A. Medkov and B.V. Bukvetskii, *Koord. Khim.*, **7** (1981) 1109.

[47] I.P. Kondratyuk, M.F. Eiberman, R.L. Davidovich, M.A. Medkov and B.V. Bukvetskii, *Koord. Khim.*, **7** (1981) 1109.

[48] A. Rahten, I. Leban, S. Milicev and B. Zemva, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.*, **20** (1990) 9.

[49] R.M. Herak, S.S. Malcic and L.M. Manojlovic, *Acta Crystallogr.*, **B18** (1965) 520.

[50] A. Taoudi, A. Mikou and J.P. Laval, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **33** (1996) 687.

[51] I. Ban, L. Golic, S. Milicev and B. Volavsek, *Monatshefte fuer Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften*, **126** (1995) 1279.

[52] J Fischer and R. Weiss, *Acta Crystallogr.*, **B29** (1973) 1963.

[53] O. Graudejus and B.G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **622** (1996) 1549.

[54] A.V. Gerasimenko, I.P. Kondratyuk, R.L. Davidovich, M.A. Medkov and B.V. Bukvetskii, *Koord. Khim.*, **12** (1986) 710.

[55] C.R. Ross II, B.L. Paulsen, R.M. Nielson and S.C. Abrahams, *Acta Crystallogr.*, **B54** (1998) 417.

[56] B.V. Bukvetskii, A.V. Gerasimenko and R.L. Davidovich, *Koord. Khim.*, **18** (1992) 576.

[57] B.G. Mueller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **553** (1987) 205.

[58] M.H. Kettani, D. Avignant and J. Metin, *Acta Crystallogr.*, **C51** (1995) 2207.

[59] H. Bialowons and B.G. Mueller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **622** (1996) 1187.

[60] B.V. Bukvetskii, A.V. Gerasimenko and R.L. Davidovich, *Koord. Khim.*, **16** (1990) 1479.

[61] R.L. Davidovich, A.V. Gerasimenko, B.V. Bukvetskii, V.B. Logvinova and Yu.A. Buslaev, *Koord. Khim.*, **13** (1987) 706.

[62] L.P. Otroshchenko, V.I. Simonov, R.L. Davidovich, L.E. Fykin, V.Ya. Duderov and S.P. Solov'ev, *Kristallogr.*, **25** (1980) 722.

[63]. I. Ban, L. Golic, S. Milicev, B. Volavsek, *Monatshefte fuer Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften,* **126** (1995) 1279.

[64]. I.A. Tkachenko, A.V. Gerasimenko, E.B. Merkulov, V. Ya. Kavun, N.F. Uvarov and V.I. Sergienko, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii,* **49** (2004) 1322.

[65] **a** - B. Mehlhorn and R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **425** (1976) 180.

b - J.P. Laval, R. Papiernik and B. Frit, *Acta Crystallogr.*, **B34** (1978) 1070.

[66] **a** - H. Bode, *Acta Crystallogr.*, **7** (1954) 637.

b - R. Hoppe and B. Mehlhorn, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **425** (1976) 200.

[67] M. Kraus and B.G. Mueller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **626** (2000) 1929.

[68] I.A. Tkachenko, A.V. Gerasimenko, E.B. Merkulov, V. Ya. Kavun, N.F. Uvarov and V.I. Sergienko, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii,* **49** (2004) 1322.

[69] **a** - R. Hoppe and W. Daehne, *Naturwissenschaften*,47 (1960) 397.

b - G. Brunton, *Acta Crystallogr.*, **B29** (1973) 2294.

c - A. Grzechnik, J.Y. Gesland, *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.*, **218** (2003) 3.

[70] B. Kojic-Prodic, S. Scavnicar and B. Matkovic, *Acta Crystallogr.*, **B27** (1971) 638.

[71] J.P. Laval, D. Mercurio-Lavaud and B. Gaudreau, *Rev. Chim. Miner.*, **11** (1974) 742.

[72] B.V. Bukvetskii, A.V. Gerasimenko and R.L. Davidovich, *Koord. Khim.*, **16** (1990) 1340.

[73] **a** - A. Zalkin, D. Eimerl and S.P. Velsko, *Acta Crystallogr.*, **C44** (1988) 2050.

b - B.V. Bukvetskii, A.V. Gerasimenko and R.L. Davidovich, *Koord. Khim.*, **17** (1991) 35.

[74] A. LeBail and A.M. Mercier, *J. Solid State Chem.*, **101** (1992) 229.

[75] G. Brunton, *Acta Crystallogr.*, **B27** (1971) 1944.

[76] C. Plitzko, M. Strecker and G.Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **623** (1997) 79.

[77] J.P. Laval and A.Abaouz, *J. Solid State Chem.*, **100** (1992) 90.

[78] A. Taoudi, A. Mikou and J.P. Laval, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **33** (1996) 1051.

[79] P. Charpin, M. Lance, M. Nierlich, J. Vigner and J. Lambard, *Acta Crystallogr.*, **C45** (1989) 980.

[80] V.V. Tkachev, R.L. Davidovich and L.O. Atovmyan, *Koord. Khim.*, **17** (1991) 1483.

[81] Y. Gao, J. Guery,A. LeBail and C. Jacoboni, *J. Solid State Chem.*, **98** (1992) 11.

[82] J. Laval and A. Abaouz, *J. Solid State Chem.*, **101** (1992) 18.

[83] J.P. Laval, B. Frit and J. Lucas, *J. Solid State Chem.*, **72** (1988) 181.

[84] D. Koller and B.G. Mueller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **626** (2000) 1429.

[85] **a** - Y.M. Korenev and R. Riyazur, *Moscow University Chem. Bull.*, **23** (1968) 43.

b - V. Gaumet, M. El-Ghozzi and D. Avignant, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **34** (1997) 283.

[86] Y. Gao, J. Guery and C. Jacoboni, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **29** (1992) 1243.

[87] D. Avignant, E. Caignol, R. Chevalier and J.C. Cousseins, *Rev. Chim. Min.*, **24** (1987) 391.

[88] A. Le Bail, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **33** (1996) 1211.

[89] D. Avignant, I. Mansouri, R. Chevalier and J.C. Cousseins, *J. Solid State Chem.*, **38** (1981) 121.

[90] P. Charpin, M. Lance, M. Nierlich, J. Vigner and J. Lambard, *Acta Crystallogr.*, **C44** (1988) 1698.

[91] R.E. Sykora, M. Ruf and T.E.Albrecht-Schmitt, *J. Solid State Chem.*, **159** (2001) 198.

[92] J.P. Laval, J.F. Gervais, L. Fournes, J. Grannec, P. Gravereau, A. Abaouz and A. Yacoubi, *J. Solid State Chem.*, **118** (1995) 389.

[93] J.H. Burns, R.D. Ellison and H.A. Levy, *Acta Crystallogr.*, **B24** (1968) 230.

[94] D. Koller and B.G. Mueller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **626** (2000) 1426.

[95] J. Dexpert-Ghys, S.J.L. Ribeiro, P. Dugat and D. Avignant, *Acta Crystallogr.*, **B27** (1971) 638.

[96] P. Dugat, M. El-Ghozzi, J. Metin and D. Avignant, *J. Solid State Chem.*, **120** (1995) 187.

[97] J.F Gervais, L. Fournes, J. Grannec, P. Gravereau, J.P. Laval and P. Hagenmuller, *Mater. Res. Bull*, **29** (1994) 405.

[98] J.P. Laval, F. Gervais, L. Fournes, J. Grannec, P. Gravereau, A. Abaouz and A. Yacoubi, *J. Solid State Chem.*, **118** (1995) 389.

[99] J.P. Laval and A. Abaouz, *J. Solid State Chem.*, **96** (1992) 324.

[100] R. Papiernik, D. Mercurion and B. Frit, *Acta Crystallogr.*, **B38** (1982) 2347.

[101] R.D. Burbank and F.N.Jr. Bensey, *U S At. Energy Comm.*, **Rapport K** (1956) 1280.

[102] A.V. Gerasimenko, B.V. Bukvetskii, V.B. Logvinova, and R.L. Davidovich, *Koord. Khim.*, **22** (1996) 584.

[103] A.M. Ellern, M.Yu. Antipin, A.V. Sharabarin and Yu.T. Struchkov, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimi*, **36** (1991) 2266.

[104] R.-A. Schoening and G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **624** (1998) 1389.

[105]R.-A. Schoening and G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **623** (1997) 1759.

[106]C. Grimberg, J. Straehle, J.P. Laval, B. Frit, R. Sonntag and J.Ihringer, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **31** (1994) 449.

[107] **a** - B.G. Mueller, *Angewandte Chemie*,**99** (1987) 685.

b - K. Matsumoto, R. Hagiwara, Y. Ito and O. Tamada, *J. Fluo. Chem.*, **110** (2001) 117.

[108] Z; Tun and I.D. Brown, *Acta Cryst.*, **B42** (1986) 209.

[109] E. Goreshnik, M. Leblanc and V. Maisonneuve, *J. Solid State Chem.*, **177** (2004) 4023.

[110] J.L. Hoard, *J. Am. Chem. Soc.*, 61 (1939) 1252.

[111] F. Averdunk and R. Hoppe, *J. Fluo. Chem.*, **42** (1989) 413.

[112] J.L. Hoard, W.J. Martin, M.E. Smith and J.F. Whitney, *J. Am. Chem. Soc.*, **76** (1954) 3820

[113] P.K. Ummat and J.E. Vekris, *Inorg. Chem.*, **26** (1987) 689.

[114] **a** - H.J. Emeléus and V. Gutmann, *J. Chem.Soc.*, (1949) 2979.

b - V. Gutmann, K.H Jack, *Acta Crystallogr.*, **4**, (1951) 244.

[115] **a** - M. Cavellec, D. Riou and G. Férey, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **31** (1994) 583.

b - F. Serpaggi, T. Loiseau, D. Riou, M.W. Hosseini and G. Férey, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **31** (1994) 595.

c - D. Riou and G. Férey, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **3** (1994) 605.

[116] " Introduction à la chimie du solide ", Smart L. et Moore E., *Masson* (1997) 109.

[117] **a** - J. Pannetier (ILL, Grenoble), " *Techniques d'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X et des neutrons par les poudres* ", Form. Perm. (CNRS), Nantes, Mai (1995).

b - J. Ian Langford and D. Louër, *Powder Diffraction, Rep. Prog. Phys.,* **59** (1996) 131.

" *The Rietveld Method* ", Edité par R.A. Young IUCr Monographs on Crystallography 5, Oxford Science Publications, England (1993).

[118] " EVA ", Application Program for X-ray powder diffraction, v**4.0**, ©*Socabim* 1996-98

[119] " TREOR-90 ", a semi-exhaustive trial-and-error powder indexing program for all symetries, P.E .Werner, L. Erickson and J. Westdal,*J. Appl. Crystallogr.*, **18** (1985) 367.

[120] " DICVOL-91 ", Indexing of powder diffraction patterns for low symmetry lattices by successive dichotomy method*,* A. Boultif and D. Louër, *J. Appl. Crystallogr.*, **24** (1991) 987.

[121] P.M. De Wolff, *J. Appl. Crystallogr.*, **1** (1968) 108.

[122] G.S. Smith and R.L. Snyder, *J. Appl. Crystallogr.*, **12** (1979) 60.

[123] D.E. Appleman and H.T. Evans Jr., Job 9214 : " *Indexing and least-squares refinement of powder diffraction data* ", U.S. Geological Survey Computer Contribution 20 (NTIS Document PB2-16188) (1973). " CELREF ", J. Laugier et A. Filhol (1978).

[124] " FULLPROFF ", J. Rodriguez-Carvajal, LLB (CEA-CNRS), v**3.5d** (1998).

[125] G.K. Wertheim, M.A. Butler, K.W. West and D.N.E. Buchanan, *Rev. Sci. Instrum.*, **11** (1974) 1369.

[126] G. Caglioti, A. Paoletti and F.P. Ricci, *Nucl. Instrum. Methods*, **35** (1958) 223.

[127] J.-F. Bérar and G. Baldinozzi, *J. Appl. Crystallogr.*, **26** (1993) 128.

[128] G.M. Sheldrick, " SHELXS-86 " in Crystallographic computing 3, Eds G.M. Sheldrick, C. Krüger, R. Goddard, Oxford University Press, 175, 1985.

[129] G.M. Sheldrick, " SHELXS-76 ", Program for Crystal Structure Determination, Cambridge University Press, England (1976).

[130] International Tables for X-ray Crystallography (1974), Vol. IV. Birmingham : Kynoch Press (Present distributor Kluwer Academic Publishers, Dordrecht).

[131] **a** - H.M. Rietveld, *Acta Cryst.*, **22** (1967) 151.

b - H.M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.*, **2** (1969) 65.

[132] G.M. Sheldrick, " SHELXL-97 ", program for crystal structure determination, Göttingen Univ., Germany (1997).

[133] R.J. Hill and C.J. Howard, *J. Appl. Crystallogr.*, **20** (1987) 467.

[134] DIF4 (v6.2), Diffractometer Control Program, Stoe & Cie, Darmstadt, Germany (1988).

[135] REDU4 (v6.2), Data Reduction Program, Stoe and Cie, Darmstadt, Germany (1988).

[136] Programme " ABSEN ", P. Mc Ardle, *J. Appl. Crystallogr.*, **29** (1996) 306.

[137] R.D. Shannon, *Acta Cryst.*, **A32** (1976) 751.

[138] B.T.M. Willis and A.W. Pryor, " *Thermal Vibrations in Crystallography* ", Cambridge University Press, England (1975).

[139] B. Bureau, G. Silly, J. Emery, J.-Y. Buzaré, *Chem. Phys.*, **249** (1999) 85.

[140] " DMFIT " program for modelling one- and two-dimensional Solid State NMR spectra, D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J-O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan and G. Hoatson, *Mag. Res. Chem.*, **40** (2002) 70.

Summary

The aim of this work is related to the synthesis of hybrid fluorides with microporous 3D structures Zr^{4+} and Ta^{5+} cations. A considerable interest is devoted to these materials as a reason of possible applications in catalysis, non linear optics (NLO) or gas storage.

The study of (ZrF_4, ZrO_2 and/or Ta_2O_5)-(*tren*, *gua*, *dabco*) amine-$HF_{aq.}$-ethanol systems was undertaken at average and low temperatures: in solvothermal conditions with microwave or classical (Parr autoclave) heating (T = 190°C), by slow evaporation (T = 45 - 50°C) of a saturated solution in hydrofluoric acid.

Nineteen phases were isolated, sixteen are now identified of which thirteen are original. The structural characterization of eight fluorozirconates was carried out: $[H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot 9H_2O$, $[H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot H_2O$, $[H_3tren]_4\cdot(ZrF_8)_3\cdot 4H_2O$, α and β-$[H_4tren]_2\cdot(Zr_2F_{12})$, $[H_4tren]_2\cdot(Zr_2F_{12})\cdot H_2O$, $[H_2dabco]\cdot(Zr_2F_{10})\cdot 1.5H_2O$ and its anhydrous form.

Five fluorotantalates were also evidenced: α and β-$[H_3tren]_2\cdot(Ta_3O_2F_{16})\cdot(F)$, $[H_4tren]\cdot(TaF_7)\cdot H_2O$, $[H_4tren]\cdot(TaF_7)$ and $[Hgua]\cdot(TaF_6)$.

All new phases have 0D or 1D dimensionnality of the inorganic part.

A dodecahedral environment of Zr^{4+} in 0D hybrid fluorozirconate $[H_3tren]_4\cdot(ZrF_8)_3\cdot 4H_2O$ and a pentagonal bipyramide TaF_7 are original. Double chains $_\infty(Zr_2F_{10})^{2-}$ in $[H_2dabco]\cdot(Zr_2F_{10})\cdot 1.5H_2O$ and $Ta_3O_2F_{16}$ trimers in α and β-$[H_3tren]_2\cdot(Ta_3O_2F_{16})\cdot F$ are also original.

The thermal behavior of two hydrates was investigated by TGA and X-ray thermodiffraction.

Dehydration of $[H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot 9H_2O$ occurs in three steps and leads successively to the trihydrate $[H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot 3H_2O$ at 60°C, and to the monohydrate $[H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot H_2O$ at 90°C.

Above ≈ 285°C, a variation of Zr^{4+} coordination occurs together with a condensation reaction of two ZrF_7 units to build Zr_2F_{12} dimers in $[H_3tren]_2\cdot(ZrF_6)\cdot(Zr_2F_{12})$.

The decomposition scheme of $[H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot 9H_2O$ is :

$$\mathbf{[H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot 9H_2O} \xrightarrow[(\approx 60°C)]{-6H_2O} \mathbf{[H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot 3H_2O} \xrightarrow[(\approx 90°C)]{-2H_2O} \mathbf{[H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot H_2O}$$

$$\mathbf{3/2\,[H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot H_2O} \xrightarrow[(\approx 285°C)]{-3/2\,H_2O\,-\,[H_3tren]F_3} \mathbf{[H_3tren]_2\cdot(ZrF_6)\cdot(Zr_2F_{12})}$$

The thermal evolution of the 1D fluorozirconate $[H_2dabco]\cdot(Zr_2F_{10})\cdot 1.5H_2O$, leads to the anhydrous phase $[H_2dabco]\cdot(Zr_2F_{10})$ which structure was determined by *ab-initio* Rietveld method from X-ray powder diffraction data.

It is shown that the first two dehydration steps of $[H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot 9H_2O$ and the dehydration of $[H_2dabco]\cdot(Zr_2F_{10})\cdot 1.5H_2O$ are reversible and topotactic.

Finally, it is shown that water molecules or « free » fluoride ions can be encapsulated in an octahedral environment by six primary amine groups of two $[H_3tren]^{3+}$ cations. The environment of these fluoride ions was tentatively examined by ^{19}F NMR spectroscopy.

Keywords : *fluorozirconates, fluorotantalates, hybride structure, dehydratation, thermal condensation, X-ray thermodiffraction, structural determination by ab-initio Rietveld method from X-ray powder diffraction data, ^{19}F NMR spectroscopy.*

Résumé

La motivation principale de cette thèse concerne l'élaboration de fluorures hybrides (organique-inorganique) à structure microporeuse tridimensionnelle (3D) autour des cations à charge élevée $Zr^{(+IV)}$ et $Ta^{(+V)}$. Un intérêt considérable est accordé à ce type de matériaux en raison d'applications possibles en catalyse, doublage de fréquence ou stockage de gaz.

L'étude des systèmes ZrF_4, ZrO_2 et/ou Ta_2O_5-amine (*tren*, *gua*, *dabco*)-$HF_{aq.}$-éthanol a été conduite à l'aide de trois méthodes de synthèse différentes à moyenne et basse température : par voies micro-onde et classique en autoclave Parr (T = 190°C), par évaporation lente (T = 45 à 50°C) d'une solution fortement concentrée en acide fluorhydrique.

Dix-neuf phases ont été isolées, seize sont maintenant identifiées dont treize sont originales. Les caractérisations structurales de huit nouveaux fluorozirconates hybrides $[H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot 9H_2O$, $[H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot H_2O$, $[H_3tren]_4\cdot(ZrF_8)_3\cdot 4H_2O$, α et β-$[H_4tren]_2\cdot(Zr_2F_{12})$, $[H_4tren]_2\cdot(Zr_2F_{12})\cdot H_2O$, $[H_2dabco]\cdot(Zr_2F_{10})\cdot 1.5H_2O$ et sa forme anhydre ont été réalisées.

Cinq fluorotantalates, α et β-$[H_3tren]_2\cdot(Ta_3O_2F_{16})\cdot(F)$, $[H_4tren]\cdot(TaF_7)\cdot H_2O$ et sa forme anhydre et $[Hgua]\cdot(TaF_6)$, ont aussi été mis en évidence.

L'intégralité des phases nouvelles qui ont été obtenues présente une dimensionnalité de la partie inorganique limitée à 1D.

L'environnement dodécaédrique du zirconium dans les fluorozirconates hybrides 0D et la bipyramide pentagonale pour TaF_7 sont originaux. Il en est de même pour les chaînes doubles $_\infty(Zr_2F_{10})^{2-}$ dans $[H_2dabco]\cdot(Zr_2F_{10})\cdot 1.5H_2O$ et les trimères $Ta_3O_2F_{16}$ dans les variétés α et β-$[H_3tren]_2\cdot(Ta_3O_2F_{16})\cdot F$.

Le suivi du comportement thermique par ATG et par thermodiffraction des rayons X de deux composés hydratés a été effectué. La déshydratation de $[H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot 9H_2O$ comporte trois étapes principales : les deux premières conduisent successivement à un intermédiaire trihydraté $[H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot 3H_2O$ à 60°C puis à un monohydrate $[H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot H_2O$ à 90°C. Vers 285°C une réaction de condensation des entités ZrF_7 en dimères Zr_2F_{12} intervient dans $[H_3tren]_2\cdot(ZrF_6)\cdot(Zr_2F_{12})$. Le schéma de décomposition de $[H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot 9H_2O$ est donc :

$$\mathbf{[H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot 9H_2O} \xrightarrow[(\approx 60°C)]{-6H_2O} \mathbf{[H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot 3H_2O} \xrightarrow[(\approx 90°C)]{-2H_2O} \mathbf{[H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot H_2O}$$

$$\mathbf{3/2\,[H_3tren]_2\cdot(ZrF_7)_2\cdot H_2O} \xrightarrow[(\approx 285°C)]{-3/2\,H_2O\ -\ [H_3tren]F_3} \mathbf{[H_3tren]_2\cdot(ZrF_6)\cdot(Zr_2F_{12})}$$

L'évolution thermique de $[H_2dabco]\cdot(Zr_2F_{10})\cdot 1.5H_2O$, de structure monodimensionnelle, aboutit à la phase anhydre $[H_2dabco]\cdot(Zr_2F_{10})$ dont la structure a été déterminée de façon *ab-initio* sur poudre.

Dans les deux cas étudiés, il est montré que les réactions premières de déshydratation sont réversibles et topotactiques.

Il est montré enfin, que des molécules d'eau ou des ions fluorure « libres » peuvent être encapsulés de façon octaédrique par six groupements amine primaire protonée de deux cations $[H_3tren]^{3+}$. Nous avons tenté d'examiner par RMN de ^{19}F l'environnement de ces ions fluorure dans les deux fluorotantalates α et β-$[H_3tren]_2\cdot(Ta_3O_2F_{16})\cdot F$.

Mots clés : *fluorozirconates, fluorotantalates, structure hybride, déshydratation, condensation par voie thermique, thermodiffraction X, détermination structurale ab-initio sur poudre, RMN ^{19}F.*