

PRÉPARATION, CARACTÉRISATION ET ÉTUDE STRUCTURALE D'UN NOUVEAU POLYOXOSÉLÉNOMOLYBDATE:



Ichraf Nagazi ^{a*}, Ridha Ben Smail ^b, Amor Haddad ^c

^a *Département de Chimie, Institut Supérieur des Mathématiques Appliquées et d'Informatique, Avenue Assad Iben Fourat, 3100 Kairouan, Tunisie.*

^b *Département de Chimie, Institut Préparatoire aux Etudes des Ingénieurs, Campus Universitaire, Merazka, 8000 Nabeul, Tunisie.*

^c *Laboratoire de Matériaux et Cristallographie, Institut Supérieur des Sciences Appliquées et Technologie, Avenue El Mourouj, 5111 Mahdia, Tunisie.*

(Reçu le 12 Juin 2010, accepté le 25 Février 2011)

RESUME: Le composé $\text{K}_{3,44}(\text{NH}_4)_{0,56}\text{Se}_2\text{Mo}_5\text{O}_{21}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a été préparé par évaporation à température ambiante. Il a été caractérisé par M.E.B, analyses thermiques et spectroscopie d'absorption I.R. Ce composé cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace $\text{P}2_1/n$ avec les paramètres de maille $a = 9,911(2) \text{ \AA}$, $b = 23,350(6) \text{ \AA}$, $c = 10,501(2) \text{ \AA}$, $\beta = 114,10(2)^\circ$ et $Z = 4$. La structure est caractérisée par la présence de clusters $[\text{Se}_2\text{Mo}_5\text{O}_{21}]^{4-}$ de type Strandberg. L'association de ces unités avec des ions K^+ et NH_4^+ ainsi que des molécules d'eau au moyen de liaisons hydrogène et d'interactions électrostatiques, conduit à une structure tridimensionnelle complexe.

Mots clés: Sélénomolybdate, Polyoxométallate, Hétéropolyanion, Strandberg, Structure Cristalline.

ABSTRACT: The new title compound, $\text{K}_{3,44}(\text{NH}_4)_{0,56}\text{Se}_2\text{Mo}_5\text{O}_{21}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, has been synthesized in aqueous solution and characterized by elemental analysis, M.E.B, thermogravimetric analysis, I.R and single-crystal X-ray diffraction. It crystallizes in monoclinic system with $\text{P}2_1/n$ space group. The parameters are $a = 9,911(2) \text{ \AA}$, $b = 23,350(6) \text{ \AA}$, $c = 10,501(2) \text{ \AA}$, $\beta = 114,10(2)^\circ$ and $Z = 4$. Its structure is characterized by the presence of the Strandberg type clusters $[\text{Se}_2\text{Mo}_5\text{O}_{21}]^{4-}$ linked to each other to a three dimensional network by monovalent cations K^+ and NH_4^+ and water molecules.

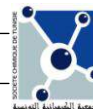
Key words: selenomolybdate, polyoxometallate, heteropolyanion, Strandberg, Crystal Structure.

1. INTRODUCTION

Les oxanions du molybdène MoO_4^{2-} et du tungstène WO_4^{2-} ont tendance à se polycondenser en milieu acide pour former des clusters anioniques métal-oxygène communément appelés polyoxanions ou polyoxométallates [1].

Les phosphates et les arsénates doubles du molybdène et d'ion monovalent ont fait l'objet de nombreuses études structurales par diffraction des rayons X sur monocristaux. Les structures cristallines de la plupart de ces matériaux présentent des charpentes mixtes ouvertes, constituées d'octaèdres MoO_6 et de tétraèdres $(\text{P/As})\text{O}_4$ engendrant des cavités, des tunnels ou des espaces inter-couches. Cette diversité structurale implique pour ces matériaux de nombreuses propriétés physico-chimiques parmi lesquelles la conduction et l'échange ioniques et l'optique non linéaire.

* correspondant, e-mail : ichrafpcmc@yahoo.fr



Comparée aux phosphomolybdates et aux arséniomolybdates, la cristallographie des sélénomolybdates reste très peu étudiée. Un examen bibliographique concernant l'investigation du système ternaire $K_2O - MoO_3 - SeO_2$ a révélé l'existence de trois composés : K_2SeMoO_6 [2], $K_2Se_2MoO_8 \cdot 3H_2O$ [3] et $K_3NaSe_2Mo_5O_{21} \cdot 2H_2O$ [4].

2. PARTIE EXPERIMENTALE

Préparation chimique

Le composé $K_{3,44}(NH_4)_{0,56}Se_2Mo_5O_{21} \cdot 2H_2O$ a été préparé, par évaporation à la température ambiante, d'une solution aqueuse d'un mélange de K_2CO_3 , $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ et SeO_2 dans un rapport molaire égal à (4:3:5). Le pH de la solution est ajusté à 3,5 par ajout de la quantité adéquate d'acide acétique. Après agitation magnétique, la solution ainsi obtenue est abandonnée à l'air libre. Elle conduit au bout de 4 jours à la formation de deux formes de cristaux (parallélépipèdes de section losange et losanges) de couleur jaunâtre stables à température ambiante. L'analyse radiocristallographique de chacun de ces deux formes montre qu'il s'agit de la même phase.

Analyse au microscope électronique à balayage M.E.B. :

L'analyse par MEB et EDS est réalisée à l'aide d'un appareil de type JEOL-JSM-5400 (JELITO, Tokyo, Japon). Cette analyse sur un cristal du composé obtenu révèle la présence des éléments molybdène, sélénium, potassium, oxygène et azote. L'hydrogène présentant une très faible densité électronique, ne peut pas être détecté par cette technique (Figure 1).

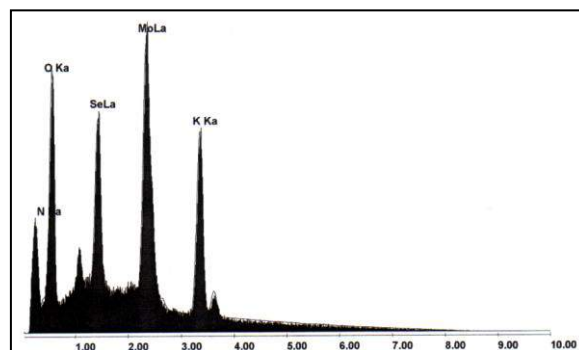


Figure 1 : Spectre fourni par microscopie électronique à balayage

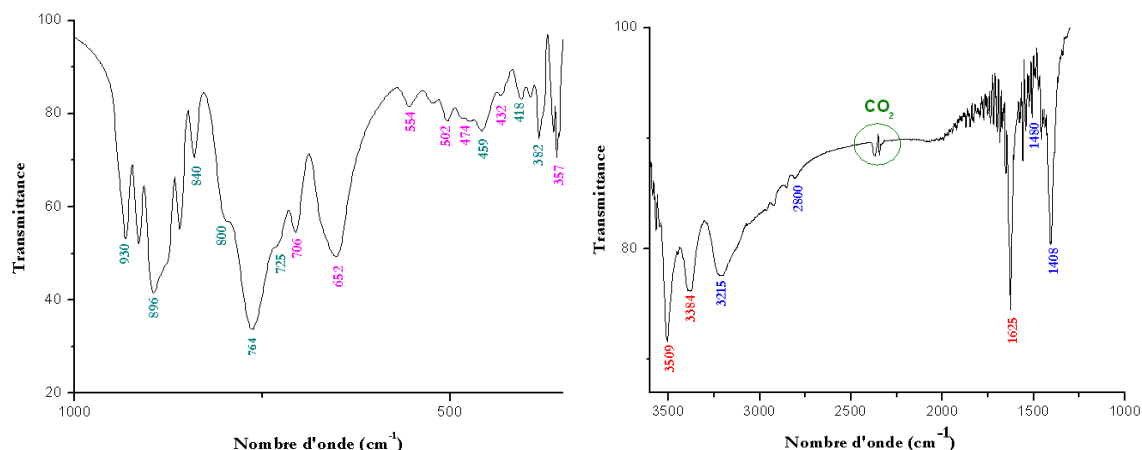
Caractérisation par spectroscopie d'absorption infrarouge

Le composé $K_{3,44}(NH_4)_{0,56}Se_2Mo_5O_{21} \cdot 2H_2O$ a été caractérisé par spectroscopie d'absorption infrarouge. L'échantillon étudié contient 2 mg de produit à analyser dans 200 mg de KBr pur et sec. Ce mélange est finement broyé puis pastillé sous forte pression et sous vide.

Le spectre d'absorption IR est enregistré à température ambiante à l'aide d'un spectromètre de type "SHIMADZU FTIR-8400" à double faisceau. Le domaine de fréquence balayé s'étend de 4000 à 200 cm^{-1} .

Les bandes d'absorption les plus significatives de la phase isolée se situent entre 3600 et 350 cm^{-1} . Le spectre du composé étudié est étalé en deux parties à la figure 2. Les propositions d'attribution des bandes IR sont présentées au tableau I.

Cette tentative d'attribution des différentes fréquences significatives relevées du spectre aux modes de vibration des groupements SeO_3 , MoO_6 , NH_4 et H_2O est fondée sur des comparaisons avec les travaux recensés dans la littérature [5-21].


Figure 2: Spectre de vibration infrarouge du composé $K_{3,44}(NH_4)_{0,56}Se_2Mo_5O_{21} \cdot 2H_2O$
Tableau I : Tentative d'attribution des bandes du spectre I.R. de $K_{3,44}(NH_4)_{0,56}Se_2Mo_5O_{21} \cdot 2H_2O$

| ν (cm ⁻¹) | Tentative d'attribution | ν (cm ⁻¹) | Tentative d'attribution |
|-----------------------------|-------------------------|----------------------------|-------------------------|
| ν_1 (SeO ₃) | 930-840 | ν_1 (NH ₄) | 2800-3215 |
| ν_2 (SeO ₃) | 459 f | ν_3 (NH ₄) | |
| ν_3 (SeO ₃) | 800-725 | ν_2 (NH ₄) | 1408-1480 |
| ν_4 (SeO ₃) | 418-382 | ν_4 (NH ₄) | |
| ν_1 (MoO ₆) | 706 m | | 3509 F |
| ν_2 (MoO ₆) | 554-474 | | 3384 F |
| ν_3 (MoO ₆) | 652 F | | 1625 F |
| ν_4 (MoO ₆) | 432 f | ν_1 (H ₂ O) | |
| ν_5 (MoO ₆) | 357 m | ν_2 (H ₂ O) | |
| | | ν_3 (H ₂ O) | |

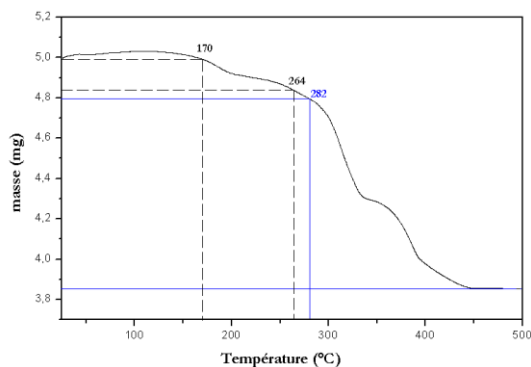
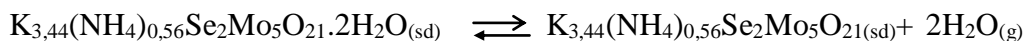
Note : F: forte, m: moyenne, f: faible.

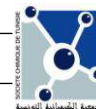
Analyses Thermiques

Analyse Thermogravimétrique (A.T.G)

L'analyse thermogravimétrique du composé $K_{3,44}(NH_4)_{0,56}Se_2Mo_5O_{21} \cdot 2H_2O$ est effectuée sous atmosphère d'air sur un échantillon de 4,981 mg dans un creuset en platine. L'échantillon est chauffé de l'ambiante jusqu'à 500 °C avec une vitesse de chauffe de 5 °C.mn⁻¹.

Le thermogramme obtenu (figure 3) montre que ce composé cristallise avec deux molécules d'eau. Ces dernières quittent l'édifice cristallin dans le domaine de température allant de 170 à 264 °C (perte de masse calculée 3,11 %, perte de masse expérimentale 3,07 %) :


Figure 3: Thermogramme ATG du composé $K_{3,44}(NH_4)_{0,56}Se_2Mo_5O_{21} \cdot 2H_2O$




On relève à partir de 282 °C, une transformation en deux étapes qui pourrait correspondre au départ successif des deux SeO_2 (perte de masse calculée 19,84 %, perte de masse expérimentale 19,97 %). L'étude structurale menée ci-dessous montre que les deux atomes de sélénium possèdent des environnements différents donc sont susceptibles de partir dans des domaines de température différents.

Analyse Thermique Différentielle (A.T.D)

Le thermogramme ATD, illustrée sur la figure 4, est enregistré dans des conditions proches de celles ayant servi à tracer le thermogramme TG. Un échantillon est chauffé dans un creuset en platine de l'ambiante jusqu'à 500 °C. Ce thermogramme présente deux pics endothermiques vers 190 °C et 233 °C qui correspondent au départ des deux molécules d'eau. Celles-ci partent à deux températures légèrement différentes.

Ceci se justifie au niveau structural par le fait que les deux molécules non équivalentes sont reliées de manières différentes à la charpente covalente du composé étudié.

Les deux pics exothermiques à 285 °C et à 331 °C correspondaient au départ successif des deux SeO_2 [22, 23]. Ceci est en accord avec l'étude thermogravimétrique de ce composé.

Analyse Calorimétrique Différentielle (D.S.C)

Le thermogramme DSC est effectué sous atmosphère d'air sur un échantillon de 3,73 mg dans un creuset en platine. Il présente les mêmes phénomènes observés sur les thermogrammes ATG et ATD dans le domaine de température allant de 25 à 400 °C.

3. ETUDE STRUCTURALE

Détermination et affinement de la structure

Un monocristal parallélépipédique de dimensions 0,18 x 0,24 x 0,48 mm³ est utilisé pour la collecte des intensités. Celle-ci est effectuée à l'aide d'un diffractomètre à quatre cercles CAD-4 « Enraf-Nonius » muni d'un monochromateur en graphite. Le rayonnement utilisé correspond à la radiation $K\alpha$ du molybdène ($\lambda = 0,7101 \text{ \AA}$). Les paramètres de la maille (Tableau II) déterminés par le diffractomètre avec les réflexions aux bas angles

de Bragg ($12,03^\circ < \theta < 14,34^\circ$) ont été affinés au moyen de 25 réflexions à l'aide du programme CAD4-Express [24]. La réduction des données brutes ainsi que les corrections de Lorentz et de polarisation ont été effectuées au moyen du programme XCAD-4 [25]. Une correction d'absorption par psi-scan [26] a été effectuée ($T_{\min} =$

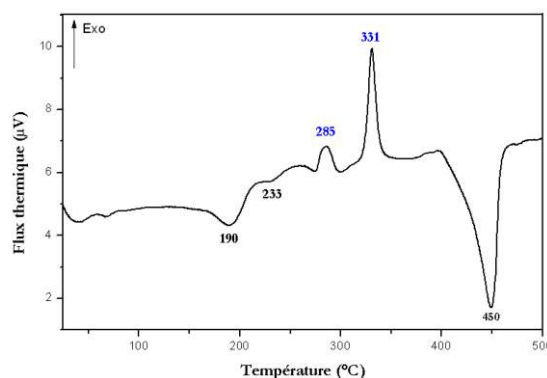


Figure 4: Thermogramme ATD du composé $\text{K}_{3,44}(\text{NH}_4)_{0,56}\text{Se}_2\text{Mo}_5\text{O}_{21} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

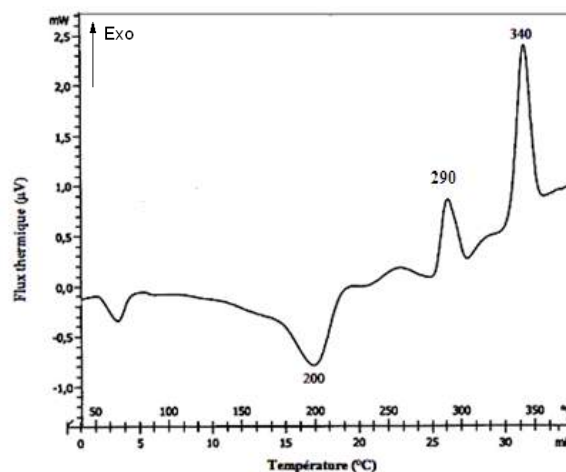


Figure 5: Thermogramme DSC du composé $\text{K}_{3,44}(\text{NH}_4)_{0,56}\text{Se}_2\text{Mo}_5\text{O}_{21} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

0,548 et $T_{\max} = 0,997$). La variation des positions et des intensités des raies de références, mesurée au cours de la collecte toutes les deux heures est négligeable (inférieure à 1%).

L'analyse des données cristallographiques montre que le composé étudié cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace centrosymétrique $P2_1/n$ (n°14 dans les Tables Internationales de Cristallographie).

La structure a été résolue par la méthode de Patterson à l'aide du programme SHELXS-97 [27] qui a permis de localiser les atomes du molybdène et du sélénium. Une série d'affinements successifs des coordonnées et des facteurs d'agitation thermique isotrope, basés sur F^2 et suivis de synthèses de Fourier-différence, utilisant le programme SHELXL-97 [28], a permis de déduire les positions des atomes d'oxygène et de potassium. A ce stade $R = 0,0778$ et $R_w = 0,2151$ et un atome de potassium paraît plus agité ($0,09 \text{ \AA}^2$) que les autres atomes (entre $0,01 \text{ \AA}^2$ et $0,04 \text{ \AA}^2$). L'observation des pics mis en évidence par les affinements révèle un résidu proche de cet atome de potassium. L'hypothèse d'une distribution statistique de cette position entre l'atome de potassium et un autre d'azote a été émise et testée. Un cycle d'affinement ultérieur faisant intervenir les facteurs d'agitation thermique isotrope a confirmé la validité de cette hypothèse et a abaissé les facteurs de fiabilité ($R = 0,0754$ et $R_w = 0,2081$). Les taux d'occupation du potassium et de l'azote sont alors, respectivement 44 et 56 %. Des affinements successifs suivis de synthèse de Fourier-différence ont permis, sans ambiguïté, de localiser les atomes d'hydrogènes dont l'agitation thermique isotrope a été fixée à $0,2 \text{ \AA}^2$.

Un dernier cycle d'affinement faisant intervenir les facteurs d'agitation thermique anisotrope pour tous les atomes exceptés ceux d'hydrogène, a abaissé les facteurs de fiabilité aux valeurs finales $R = 0,0314$ et $R_w = 0,0747$.

Les résultats de l'affinement sont rassemblés dans le tableau II. Les coordonnées atomiques réduites et les facteurs d'agitation thermique équivalents (isotropes pour les atomes d'hydrogène) sont rapportés dans les tableaux III et IV.

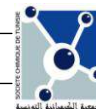
Tableau II : Données cristallographiques, conditions de la collecte et résultats de l'affinement de $K_{3,44}(NH_4)_{0,56}Se_2Mo_5O_{21} \cdot 2H_2O$

Données cristallographiques:

| | |
|--------------------------------------|--|
| Formule | $K_{3,44}(NH_4)_{0,56}Se_2Mo_5 \cdot 2H_2O$ |
| Système cristallin ; Groupe d'espace | monoclinique ; $P 2_1/n$ |
| Paramètres de la maille | $a = 9,911(2) \text{ \AA}$ $b = 23,350(6) \text{ \AA}$ $\beta = 114,10(2)^\circ$ $c = 10,501(2) \text{ \AA}$ $Z = 4$ |
| Volume | $2218,3(8) \text{ \AA}^3$ |
| Masse molaire | $1154,26 \text{ g.mol}^{-1}$ |
| Densité (calculée) | $3,45 \text{ Mg m}^{-3}$ |
| Coefficient d'absorption linéaire | $\mu (\lambda_{Mo}) = 6,78 \text{ mm}^{-1}$ |
| Forme du cristal | parallélépipède |
| Dimension du cristal ; Couleur | $0,18 \times 0,24 \times 0,48 \text{ mm}^3$; Jaunâtre |

Collecte des données :

| | |
|------------------|---|
| Diffractomètre | Enraf-Nonius CAD-4 |
| Radiation | Mo $K\alpha$ ($\lambda = 0,7101 \text{ \AA}$) |
| Monochromateur | Graphite |
| Type de balayage | ω -2 θ |



| | |
|------------------------------------|---|
| Domaine angulaire | $2,3^\circ < \theta < 26,97^\circ$ |
| Largeur de balayage | $\Delta\omega(^\circ) = 0,8 + 0,35 \text{ tg}\theta$ |
| Variation des indices | $-12 \leq h \leq 2 ; 0 \leq k \leq 29 ; -12 \leq l \leq 13$ |
| Réflexions de référence | (6 -1 -6) ; (1 -3 -7) |
| Nombre de réflexions mesurées | 5700 |
| Nombre de réflexions indépendantes | 4827 [$R_{\text{int}} = 0,035$] |
| Nombre de réflexions observées | 3703 [$I > 2\sigma(I)$] |

Affinement :

| | |
|--|--|
| Affinement basé sur F^2 | |
| Facteur de reliabilité non pondéré [$I > 2\sigma(I)$] | $R = 0,0314$ |
| Facteur de reliabilité pondéré | $R_w = 0,0747$ |
| Schéma de pondération | $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0249P)^2 + 7,2303P]$ avec $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ |
| Nombre de paramètres variables | 318 |
| Fiabilité de l'affinement | $S = 1,01$ |
| $(\Delta\rho)_{\text{max}}$ et $(\Delta\rho)_{\text{min}}$ | $0,96 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$ et $-0,95 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$ |
| Correction d'absorption | psi-scan ($T_{\text{max}} = 0,997$; $T_{\text{min}} = 0,548$) |
| Shift | $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,011$ |

Tableau III : Coordonnées atomiques réduites et facteurs d'agitation thermiques équivalents $U_{\text{eq}} (\text{\AA}^2)$ des atomes autres que les atomes d'hydrogène de $\text{K}_{3,44}(\text{NH}_4)_{0,56}\text{Se}_2\text{Mo}_5\text{O}_{21} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

| Atomes | x/a | y/b | z/c | occupation | U_{eq} |
|--------|-------------|------------|------------|------------|-----------------|
| Mo(1) | 0,1097(6) | 0,4152(2) | 0,1694(5) | | 0,0151(12) |
| Mo(2) | 0,7707(5) | 0,4626(2) | 0,1299(5) | | 0,0144(12) |
| Mo(3) | 0,2096(6) | 0,3032(2) | 0,3923(5) | | 0,0160(12) |
| Mo(4) | 0,7072(6) | 0,3940(2) | 0,4184(5) | | 0,0153(12) |
| Mo(5) | -0,0377(6) | 0,2882(2) | 0,5409(5) | | 0,0149(12) |
| Se(1) | 0,8239(6) | 0,3114(2) | 0,1795(6) | | 0,0137(13) |
| Se(2) | 0,0792(6) | 0,4332(2) | 0,4866(5) | | 0,0138(13) |
| K(1) | 0,9144(17) | 0,1057(8) | 0,5463(16) | | 0,0322(4) |
| K(2) | 0,42179(17) | 0,0746(7) | 0,2829(14) | | 0,0278(3) |
| K(3) | 0,5735(18) | 0,2405(8) | 0,4720(17) | | 0,0361(4) |
| K(4) | -0,0055(12) | 0,0419(5) | 0,1813(7) | 0,44 | 0,0364(15) |
| N | -0,0220(4) | 0,0540(16) | 0,1740(3) | 0,56 | 0,0830(12) |
| O(1) | 0,1344(5) | 0,3780(2) | 0,0377(4) | | 0,0241(10) |
| O(2) | 0,2171(5) | 0,4749(2) | 0,1937(5) | | 0,0267(10) |
| O(3) | 0,8086(5) | 0,5335(18) | 0,1781(5) | | 0,0230(9) |
| O(4) | 0,6155(5) | 0,4690(2) | -0,0229(4) | | 0,0220(10) |
| O(5) | 0,3681(5) | 0,2970(2) | 0,5427(4) | | 0,0263(10) |
| O(6) | 0,2457(5) | 0,2569(19) | 0,2811(4) | | 0,0251(10) |
| O(7) | 0,6527(5) | 0,4425(2) | 0,5132(4) | | 0,0237(10) |

| | | | | |
|-------|------------|------------|-----------|------------|
| O(8) | 0,5525(5) | 0,3527(2) | 0,3375(5) | 0,0260(10) |
| O(9) | 0,0911(5) | 0,2854(2) | 0,7098(4) | 0,0299(11) |
| O(10) | 0,8615(5) | 0,2269(2) | 0,5215(5) | 0,0256(10) |
| O(11) | -0,0700(5) | 0,4433(18) | 0,5195(4) | 0,0184(9) |
| O(12) | 0,8276(4) | 0,3429(18) | 0,5681(4) | 0,0176(9) |
| O(13) | -0,0017(5) | 0,3291(18) | 0,1966(4) | 0,0179(9) |
| O(14) | 0,0705(5) | 0,2582(17) | 0,4335(4) | 0,0180(9) |
| O(15) | -0,0849(5) | 0,4452(19) | 0,0557(4) | 0,0192(9) |
| O(16) | 0,6905(4) | 0,4410(18) | 0,2620(4) | 0,0166(8) |
| O(17) | 0,8306(5) | 0,3313(18) | 0,3407(4) | 0,0176(9) |
| O(18) | 0,1089(4) | 0,3606(18) | 0,5141(4) | 0,0177(9) |
| O(19) | 0,2446(4) | 0,3778(18) | 0,3356(4) | 0,0184(9) |
| O(20) | 0,7226(5) | 0,3655(18) | 0,0810(4) | 0,0178(9) |
| O(21) | -0,0003(4) | 0,4383(18) | 0,3055(4) | 0,0156(8) |
| OW1 | 0,2002(7) | 0,1359(2) | 0,3031(5) | 0,0402(14) |
| OW2 | 0,8806(6) | 0,1400(3) | 0,2901(5) | 0,0431(14) |

Tableau IV : Coordonnées atomiques réduites et facteurs d'agitation thermiques isotropes U_{iso} (\AA^2) des atomes d'hydrogène de $K_{3,44}(NH_4)_{0,56}Se_2Mo_5O_{21} \cdot 2H_2O$

| Atomes | x/a | y/b | z/c | occupation | U_{iso} |
|--------|---------|--------|--------|------------|-----------|
| H1W1 | 0,1777 | 0,1412 | 0,3735 | | 0,200 |
| H2W1 | 0,1489 | 0,1201 | 0,2227 | | 0,200 |
| H1W2 | 0,9615 | 0,1662 | 0,2818 | | 0,200 |
| H2W2 | 0,7771 | 0,1484 | 0,2506 | | 0,200 |
| H1N | -0,1120 | 0,0591 | 0,1768 | 0,56 | 0,200 |
| H2N | 0,0031 | 0,0782 | 0,1422 | 0,56 | 0,200 |
| H3N | -0,0510 | 0,0388 | 0,1118 | 0,56 | 0,200 |
| H4N | 0,0548 | 0,0389 | 0,1492 | 0,56 | 0,200 |

Description et discussion de la structure

L'unité asymétrique du composé $K_{3,44}(NH_4)_{0,56}Se_2Mo_5O_{21} \cdot 2H_2O$ est formée d'un anion $[Se_2Mo_5O_{21}]^{4-}$, 3,44 cations K^+ , 0,56 cation NH_4^+ et deux molécules d'eau (figure 6). Tous les atomes occupent des positions générales (4e) et possèdent des faibles facteurs d'agitation à l'exception de celui de l'atome d'azote qui est relativement élevé ($> 0,05 \text{\AA}^2$). Cet anion est de type Strandberg [29]. Il est constitué par l'assemblage compact de cinq octaèdres MoO_6 partageant un sommet et quatre arêtes, formant ainsi l'isopolyanion $[Mo_5O_{21}]^{12-}$ auquel sont fixées de part et d'autre, deux pyramides trigonales SeO_3 . Cet anion possède une symétrie interne C_1 . Les distances $Mo \dots Mo$ varient entre 3,378(13) \AA et 5,668(26) \AA .

Les longueurs des liaisons Mo-O dans les octaèdres sont dans l'intervalle 1,706(5) - 1,734(4) Å pour les atomes d'oxygène terminaux, 1,921(4) - 1,938(4) Å pour les atomes d'oxygène des ponts Mo-O-Mo et 2,191(4) - 2,367(4) Å pour les atomes d'oxygène partagés avec les pyramides trigonales SeO₃. L'analyse de ces longueurs de liaisons montre que le molybdène présente une coordination de type 2+2+2 (2 liaisons courtes, deux liaisons moyennes et deux liaisons longues). Ce type de coordination octaédrique est souvent observé pour le molybdène (VI) [30-36].

La déformation de la pyramide Se(2)O₃ due à la paire d'électrons 4s² est légèrement plus faible que dans Se(1)O₃. Ceci est dû à l'engagement de la paire électronique de Se(2) dans une liaison de type hydrogène.

Le Tableau VI regroupe les principales distances interatomiques et les angles de liaison de la structure du composé étudié.

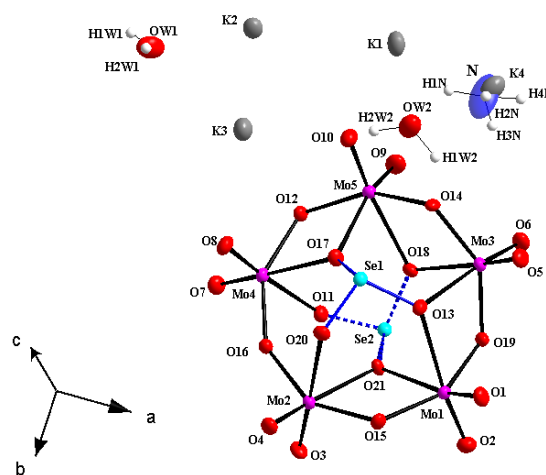


Figure 6 : Vue en perspective de la structure moléculaire du composé $K_{3,44}(NH_4)_{0,56}Se_2Mo_5O_{21} \cdot 2H_2O$.

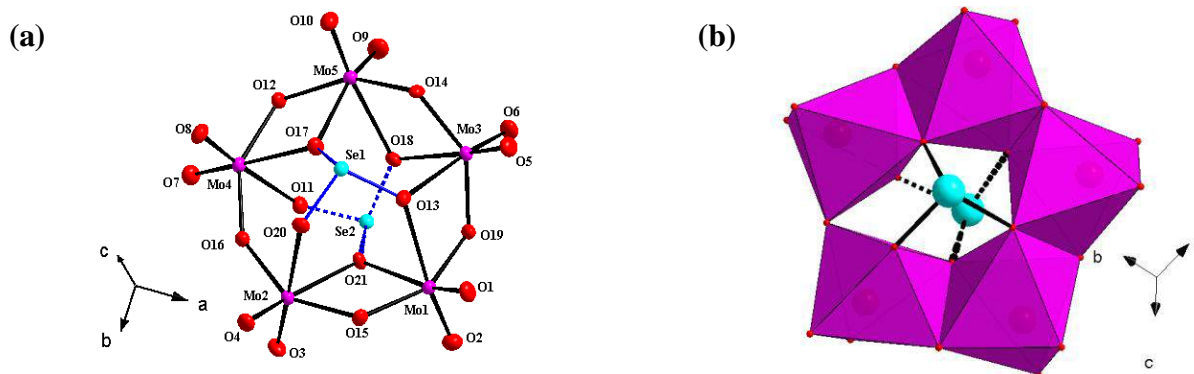


Figure 7 : Vue en perspective de l'hétéropolyanion $[Se_2Mo_5O_{21}]^{4-}$
(a) Modèle éclaté, (b) Modèle polyédrique.

L'unité asymétrique renferme quatre sites cristallographiquement indépendants de potassium dont l'un est partiellement occupé à 44 %. Les cations K⁺(1) et K⁺(3) sont environnés de neuf atomes d'oxygène avec des distances K...O comprises entre 2,694(5) Å et 3,207(5) Å pour K⁺(1) et entre 2,703(5) Å et 3,318(5) Å pour K⁺(3). L'environnement de K⁺(2) est constitué de huit atomes d'oxygène avec des distances K...O variant de 2,700(6) Å à 3,021(5) Å. K⁺(4) est heptacoordiné, les distances K...O variant de 2,823(9) Å à 3,100(11) Å.

L'atome d'azote de l'ion ammonium partage le même site que le cation K^+ (4). Cet ion est connecté aux clusters à travers les liaisons établies par ses différents hydrogènes. H1N participe à deux liaisons, une avec un atome de sélénium et l'autre avec l'oxygène OW2 d'une molécule d'eau. Alors que H2N est connecté avec OW1 d'une autre molécule d'eau. H3N et H4N sont liés à deux oxygènes qui font partie de la coordination de deux molybdènes différents (figure 8). Les distances interatomiques et les angles de liaisons sont rassemblés dans le tableau ci-après.

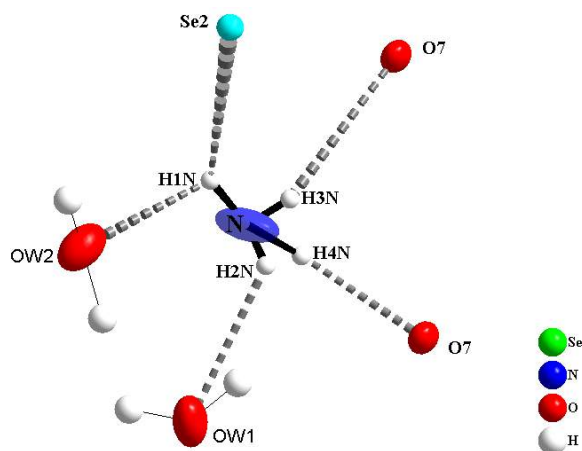


Figure 8 : Environnement du groupement ammonium dans la structure de $K_{3,44}(NH_4)_{0,56}Se_2Mo_5O_{21} \cdot 2H_2O$.

L'unité asymétrique renferme deux molécules d'eau cristallographiquement indépendantes. Elles ne sont liées au réseau que par des liaisons par ponts hydrogène (Figure 9).

Les clusters sont liés entre eux par l'intermédiaire de liaisons hydrogène de type $OW-H...O$, $OW-H...N$, $N-H...Se$ et $N-H...O$ (Figure 10 et Tableau V). La cohésion de la structure est aussi renforcée par des liaisons hydrogène de type $OW-H...OW$. L'association de ces unités à travers des liaisons hydrogène et des interactions électrostatiques de Van Der Waals conduit à une structure tridimensionnelle complexe. Cette dernière peut schématiquement être décrite comme résultant d'un empilement de clusters $[Se_2Mo_5O_{21}]^{4-}$ sous forme de colonnes, qui se développent parallèlement à la direction [100], entre lesquels sont logés les cations K^+ et NH_4^+ ainsi que les molécules d'eau (Figure 11).

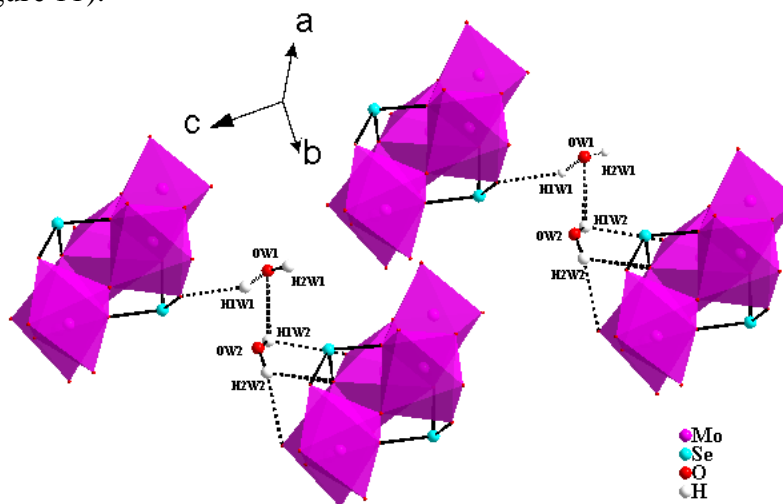


Figure 9 : Mode de liaison des molécules d'eau avec les clusters dans la structure de $K_{3,44}(NH_4)_{0,56}Se_2Mo_5O_{21} \cdot 2H_2O$.

L'observation du tableau V, montre que l'atome Se(1) contrairement à l'atome Se(2) n'est pas lié par des liaisons de type hydrogène. Ceci conforte l'interprétation effectuée des résultats de l'analyse thermique.

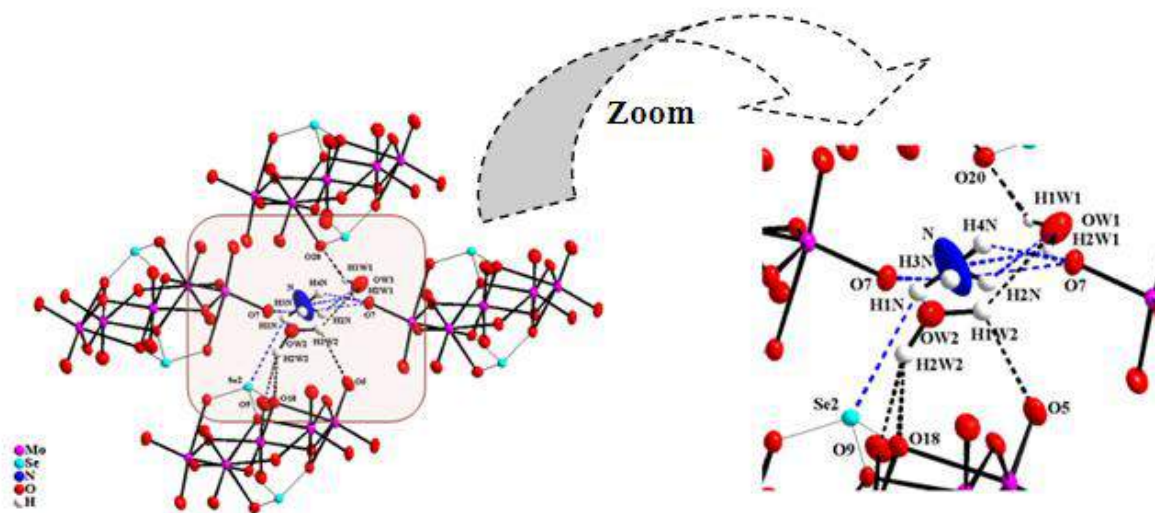


Figure 10 : Liaisons hydrogène dans la structure de $K_{3,44}(NH_4)_{0,56}Se_2Mo_5O_{21} \cdot 2H_2O$ selon la direction [001].

La structure du composé $K_{3,44}(NH_4)_{0,56}Se_2Mo_5O_{21} \cdot 2H_2O$ diffère de celle de $K_3NaSe_2Mo_5O_{21} \cdot 2H_2O$ [4] par l'arrangement du quatrième cation monovalent.

L'ion sodium du deuxième composé est remplacé dans celui qui fait objet du présent travail, par un autre ion potassium qui partage un même site qu'un ion ammonium. En effet, la diminution d'environ 1,59 % du volume de la maille entre le premier composé ($2218,3 \text{ \AA}^3$) et le deuxième ($2183,1 \text{ \AA}^3$) s'explique principalement par cette substitution.

Tableau V : Caractéristiques géométriques des liaisons hydrogène (\AA , $^\circ$) de la structure de du composé $K_{3,44}(NH_4)_{0,56}Se_2Mo_5O_{21} \cdot 2H_2O$.

| <i>D-H...A</i> | <i>d (D-H)</i> | <i>d (H...A)</i> | <i>d (D...A)</i> | <i>(D-H-A)</i> |
|------------------------------|----------------|------------------|------------------|----------------|
| OW1—H1W1...O20 ⁱ | 0,864 (5) | 2,043 (4) | 2,834 (6) | 151,7 (4) |
| N—H1N...Se2 ⁱⁱ | 0,91 (4) | 2,90 | 3,63 (4) | 139 (2) |
| OW1—H2W1...N | 0,870 (5) | 2,19 (4) | 2,81 (4) | 127,8 (9) |
| N—H2N...OW1 | 0,75 (3) | 2,406 (6) | 2,81 (4) | 116 (3) |
| N—H1N...OW2 ⁱⁱⁱ | 0,91 (4) | 2,249 (6) | 2,72 (4) | 112 (2) |
| N—H4N...O7 ⁱⁱ | 0,97 (4) | 2,075 (4) | 2,88 (3) | 139 (2) |
| OW2—H1W2...OW1 ^{iv} | 1,040 (6) | 2,391 (6) | 3,115 (8) | 125,8 (3) |
| OW2—H1W2...O5 ^v | 1,040 (6) | 2,450 (4) | 2,944 (7) | 108,1 (3) |
| N—H3N...O7 ^{vi} | 0,70 (3) | 2,592 (5) | 3,20 (3) | 148 (3) |
| OW2—H2W2...O9 ^v | 0,957 (5) | 2,307 (5) | 3,163 (7) | 148,4 (4) |
| OW2—H2W2...O18 ^v | 0,957 (5) | 2,369 (4) | 3,046 (7) | 127,3 (3) |

Codes de symétrie

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

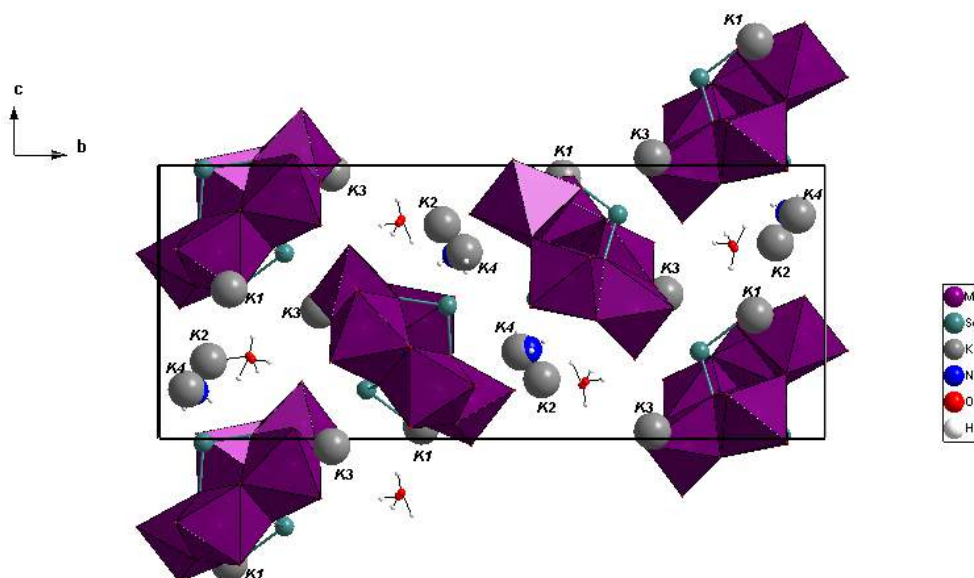
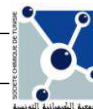


Figure 11 : Projection selon la direction [100] de la structure de $K_{3,44}(NH_4)_{0,56}Se_2Mo_5O_{21} \cdot 2H_2O$.

Tableau VI : Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) dans $K_{3,44}(NH_4)_{0,56}Se_2Mo_5O_{21} \cdot 2H_2O$

 • **Octaèdres MoO₆**

| | | | | | | |
|----------------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------------|-----------------|----------------------|
| Mo(1) | O(2) | O(1) | O(19) | O(15) | O(21) | O(13) |
| O(2) | 1,706(5) | | | | | |
| O(1) | 104,3(2) | 1,734(4) | | | | |
| O(19) | 94,3(2) | 102,96(19) | 1,921(4) | | | |
| O(15) | 101,5(2) | 96,86(19) | 150,70(16) | 1,939(4) | | |
| O(21) | 98,52(19) | 156,07(19) | 82,31(16) | 71,15(15) | 2,191(4) | |
| O(13) | 165,48(17) | 83,94(18) | 71,95(16) | 89,14(17) | 75,46(15) | 2,367(4) |
| Mo(2) | O(4) | O(3) | O(16) | O(15) ⁱⁱⁱ | O(20) | O(21) ⁱⁱⁱ |
| O(4) | 1,717(4) | | | | | |
| O(3) | 101,3(2) | 1,725(4) | | | | |
| O(16) | 102,66(19) | 98,34(19) | 1,927(4) | | | |
| O(15) ⁱⁱⁱ | 99,76(18) | 102,2(2) | 145,78(17) | 1,930(4) | | |
| O(20) | 81,50(18) | 176,00(17) | 78,22(16) | 79,92(17) | 2,332(4) | |
| O(21) ⁱⁱⁱ | 165,86(18) | 88,68(18) | 85,50(15) | 68,08(15) | 89,02(14) | 2,335(4) |



| Mo(3) | O(5) | O(6) | O(19) | O(14) | O(13) | O(18) |
|-------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| O(5) | 1,719(4) | | | | | |
| O(6) | 101,7(2) | 1,734(4) | | | | |
| O(19) | 98,6(2) | 104,17(19) | 1,918(4) | | | |
| O(14) | 102,6(2) | 100,0(2) | 143,65(17) | 1,918(4) | | |
| O(13) | 169,9(2) | 85,77(18) | 72,68(16) | 82,61(16) | 2,337(4) | |
| O(18) | 88,92(18) | 167,87(19) | 79,68(16) | 71,60(16) | 84,44(14) | 2,338(4) |

| Mo(4) | O(8) | O(7) | O(16) | O(12) | O(17) | O(11) ⁱⁱⁱ |
|----------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------------|
| O(8) | 1,715(5) | | | | | |
| O(7) | 103,1(2) | 1,732(4) | | | | |
| O(16) | 98,61(19) | 100,34(19) | 1,926(4) | | | |
| O(12) | 100,7(2) | 99,70(18) | 148,13(17) | 1,945(4) | | |
| O(17) | 87,87(19) | 166,15(18) | 86,10(16) | 69,58(15) | 2,263(4) | |
| O(11) ⁱⁱⁱ | 174,02(18) | 82,82(18) | 80,94(16) | 77,27(16) | 86,15(15) | 2,326(4) |

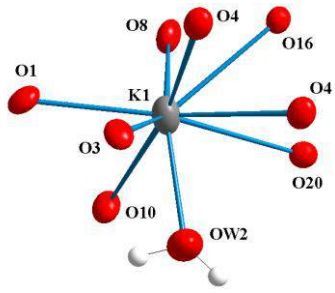
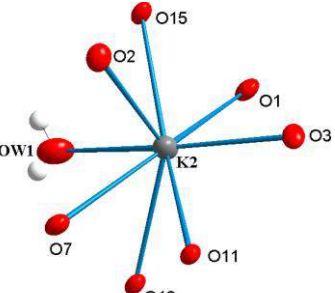
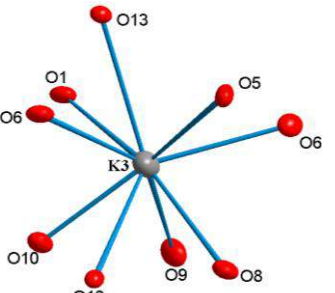
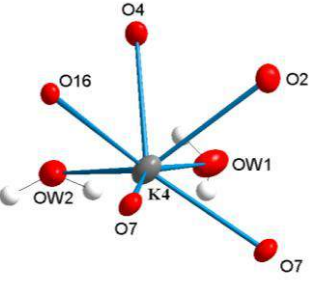
| Mo(5) | O(10) ^{vi} | O(9) | O(12) ^{vi} | O(14) | O(17) ^{vi} | O(18) |
|---------------------|---------------------|-----------------|---------------------|-----------------|---------------------|-----------------|
| O(10) ^{vi} | 1,710(5) | | | | | |
| O(9) | 104,1(2) | 1,712(4) | | | | |
| O(12) ^{vi} | 99,5(2) | 98,0(2) | 1,950(4) | | | |
| O(14) | 93,52(19) | 103,2(2) | 151,58(16) | 1,975(4) | | |
| O(17) ^{vi} | 100,27(19) | 154,6(2) | 70,63(15) | 82,29(16) | 2,212(4) | |
| O(18) | 163,74(18) | 85,12(19) | 92,34(16) | 71,10(16) | 73,10(15) | 2,320(4) |

• Pyramides trigonales SeO₃

| Se(1) | O(20) | O(13) ⁱⁱⁱ | O(17) |
|----------------------|-----------------|----------------------|-----------------|
| O(20) | 1,680(4) | | |
| O(13) ⁱⁱⁱ | 101,9(2) | 1,714(4) | |
| O(17) | 100,18(19) | 101,48(19) | 1,729(4) |

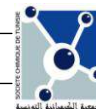
| Se(2) | O(11) | O(18) | O(21) |
|-------|-----------------|-----------------|-----------------|
| O(11) | 1,668(4) | | |
| O(18) | 102,1(2) | 1,724(4) | |
| O(21) | 99,89(19) | 102,75(19) | 1,740(4) |

| Cation NH ₄ ⁺ | | Molécule H ₂ O | |
|-------------------------------------|---------|---------------------------|-----------|
| N-H1N | 0,91(4) | OW1-H1W1 | 0,864 (5) |
| N-H2N | 0,75(3) | OW1-H2W1 | 0,870 (5) |
| N-H3N | 0,70(3) | OW2-H1W2 | 1,040 (6) |
| N-H4N | 0,97(4) | OW2-H2W2 | 0,957 (5) |
| H1N-N-H2N | 115(4) | | |
| H1N-N-H3N | 94(4) | | |
| H2N-N-H3N | 93(4) | H1W1-OW1-H2W1 | 129,7 (7) |
| H1N-N-H4N | 161(4) | H1W2-OW2-H2W2 | 124,7 (6) |
| H2N-N-H4N | 73(3) | | |
| H3N-N-H4N | 68(3) | | |

| | |
|--|--|
| <p>Polyèdre K(1)O₉</p> <p>K(1)-OW2 2,694(5) K(1)-O(1)^v 2,765(5) K(1)-O(10) 2,871(5) K(1)-O(4)^v 2,954(5) K(1)-O(8)^v 2,957(5) K(1)-O(16)^v 2,957(4) K(1)-O(20)^v 3,001(4) K(1)-O(3)^{vii} 3,005(5) K(1)-O(4)^{vii} 3,207(5)</p> |  |
| <p>Polyèdre K(2)O₈</p> <p>K(2)-OW1 2,700(6) K(2)-O(3)^{vii} 2,709(5) K(2)-O(2)^{viii} 2,767(5) K(2)-O(12)ⁱ 2,818(4) K(2)-O(11)^{ix} 2,831(4) K(2)-O(1)^v 2,867(5) K(2)-O(15)^v 2,930(4) K(2)-O(7)ⁱ 3,021(5)</p> |  |
| <p>Polyèdre K(3)O₉</p> <p>K(3)-O(10) 2,703(5) K(3)-O(5) 2,770(5) K(3)-O(1)^v 2,856(5) K(3)-O(9)^{ix} 2,893(5) K(3)-O(8) 2,943(5) K(3)-O(6)^v 2,988(5) K(3)-O(6) 3,067(5) K(3)-O(13)^v 3,194(4) K(3)-O(12) 3,318(5)</p> |  |
| <p>Polyèdre K(4)O₇</p> <p>K(4)-O(7)ⁱ 2,823(9) K(4)-O(4)^x 2,847(8) K(4)-OW1 2,912(12) K(4)-OW2^{vi} 2,979(12) K(4)-O(7)^{viii} 3,043(11) K(4)-O(2)^{viii} 3,047(12) K(4)-O(16)^{viii} 3,187(11)</p> |  |

Codes de symétrie

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



REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Q. Chen, J. Zubietta, *Coord. Chem. Rev.*, **1992**, 114, 207.
- [2] Y. Porter, P. S. Halasyamani, *J. Solid State Chem.*, **2003**, 174, 441.
- [3] C. Robl, K. Haake, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1992**, 1786.
- [4] G. Q. Huang, S. W. Zhang, M. C. Shao, *Chem. J. Chinese. U.*, **1995**, 16, 670.
- [5] R. Vochten, N. Blaton, O. Peeters, M. Deliens, *Can. Mineral.*, **1996**, 34, 1317.
- [6] M. S. Wickleder, O. Buchner, C. Wickleder, S. el Sheik, G. Brunklaus, H. Eckert, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 5860.
- [7] H. L. Jiang, M. L. Feng, J. G. Mao, *J. Solid State Chem.*, **2006**, 179, 1911.
- [8] A. Larranaga, J. L. Mesa, J. L. Pizarro, A. Pena, R. Olazcuaga, M. I. Arriortua, T. Rojo, *J. Solid State Chem.*, **2005**, 178, 3686.
- [9] W. Wang, L. Xu, G. Gao, W. An, Y. Qiu, Z. Wang, *Inorg. Chem. Commun.*, **2006**, 9, 29.
- [10] R. Ratheesh, G. Suresh, V. U. Nayar, R. E. Morris, *Spectrochim. Acta, Part A*, **1997**, 53, 1975.
- [11] Y. T. Kim, Y. H. Kim, K. Park, Y. U. Kwon, V. G. Young, *J. Solid State Chem.*, **2001**, 161, 23.
- [12] K. Sathianandan, L. D. McCarty, J. L. Margrave, *Spectrochim. Acta*, **1964**, 20, 957.
- [13] M. Hajji, M. F. Zid, *J. Soc. Chim. Tunisie*, **2006**, 8, 229.
- [14] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 3rd ed., Wiley, New York, **1978**.
- [15] W. T. A. Harrison, L. L. Dussack, A. J. Jacobson, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 6043.
- [16] W. T. A. Harrison, L. L. Dussack, A. J. Jacobson, T. Vogt, *J. Solid State Chem.*, **1995**, 120, 112.
- [17] V. Balraj, K. Vidyasagar, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 4764.
- [18] V. Balraj, K. Vidyasagar, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 1394.
- [19] V. Balraj, K. Vidyasagar, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 3458.
- [20] W. T. A. Harrison, L. L. Dussack, A. J. Jacobson, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 1461.
- [21] J. T. Vaughey, W. T. A. Harrison, L. L. Dussack, A. J. Jacobson, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 4370.
- [22] J. Ling, T. E. Albrecht-Schmitt, *J. Solid State Chem.*, **2007**, 180, 1601.
- [23] Y. Porter, P. Shiv Halasyamani, *J. Solid State Chem.*, **2003**, 174, 441.
- [24] A. Ambroise & B.G. Maiya, 39, 4264, 2000. Enraf-Nonius. CAD-4 Express. Version 5.1/1.2-Enraf-Nonius, Delft, Netherlands, *Inorg. Chem.*, **1994**.
- [25] K. Harms, S. Wocadlo, XCAD4, Univ. of Marburg, Germany, **1995**.
- [26] A.C.T. North, D.C. Phillips, F.S. Mathews, *Acta Crystallog.*, **1968**, 24, 351.
- [27] G. M. Sheldrick, SHELXS-97. Program for the Solution of Crystal Structure. University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [28] G. M. Sheldrick, SHELXL-97. Program for the Refinement of Crystal Structure. Univ. of Göttingen, Germany, **1997**.
- [29] R. Strandberg, *Acta Chem. Scand.*, **1973**, 27, 1004.
- [30] N.I. Kapakoglou, B.I. Panagiotis, S.E. Kazianis, C.E. Kosmidis, C. Drouza, M.J. Manos, M.P. Sigalas, A.D. Keramidis, T.A. Kabanos, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 6002.
- [31] B. Hedman, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1977**, 33, 3083.
- [32] R. Strandberg, *Acta Chem. Scand.*, **1973**, 27, 1004.
- [33] B. Hedman, *Acta Chem. Scand.*, **1973**, 27, 3335.
- [34] B. Hedman, R. Strandberg, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1979**, 35, 278.
- [35] B.Z. Lin, Z. Li, B.H. Xu, L.W. He, X.Z. Liu, C. Ding, *J. Mol. Struct.*, **2006**, 825, 87.
- [36] Z.L. Zhao, H.H. Zhang, C.C. Huang, *Chem. J. Chinese. U.*, **2002**, 23, 521.