

Université Assane Seck de Ziguinchor



UFR Sciences et Technologies

Département de Chimie



Mémoire de Master

Spécialité : Chimie du Solide et des Matériaux

SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION STRUCTURALE DE NOUVEAUX POLYMÈRES DE COORDINATION À BASE DE LIGANDS AMINOTÉRÉPHTALATES

Présenté par : **Mme Salimata CAMARA**

Soutenu publiquement le mercredi 13 janvier 2021 devant le jury composé de :

Président :

Prof. Diouma KOBOR

Professeur Titulaire / UASZ

Rapporteur :

Dr Abdou MBAYE

Maître – Assistant / UASZ

Examineur :

Dr Saïdou Nourou DIOP

Maître – Assistant / UASZ

Co-Directeur de Mémoire :

Dr Insa BADIANE

Assistant / UASZ

Directeur de Mémoire

Prof. Magatte CAMARA

Professeur Titulaire / UASZ

Dédicace

*Ce travail est dédié à ma
famille, ma belle-famille,
mes enfants, mon mari et
à ma grande mère qu'elle
repose en paix*

Remerciement

Au terme de ce travail, je saisis cette occasion pour adresser mes plus sincères remerciements à toutes les personnes qui m'ont soutenu et accompagné depuis la licence 1.

Je tiens d'abord à exprimer ma profonde reconnaissance à mes encadreurs : le Professeur Magatte Camara de m'avoir non seulement aidé à intégrer l'UNIVERSITE ASSANE SECK DE ZIGUINCHOR mais aussi accueilli au sein de son équipe "Matériaux Inorganiques : Chimie Douce et Cristallographie", de m'avoir guidé et épaulé jour après jour dans mes travaux de recherche grâce à ses vastes connaissances scientifiques, sa disponibilité et son enthousiasme inébranlable ; le docteur Insa BADIANE de sa disponibilité, de ses conseils qui m'ont permis de mener à bien ce stage.

Je tiens à remercier le corps professoral des départements de Chimie et de Physique de l'Université Assane SECK de Ziguinchor. Je leur exprime ma profonde gratitude pour les compétences qu'ils nous ont inculquées.

Je tiens à exprimer mes remerciements au Professeur Diouma KOBOR, professeur titulaire à l'UASZ qui me fait le grand honneur de présider le jury de ce mémoire.

Je suis très touchée à l'honneur que me font Dr.Abdou MBAYE, Dr Saïdou Nourou DIOP enseignants chercheurs à l'UASZ, en acceptant de juger ce travail et faire partie du jury de mémoire.

Un grand merci à celles et ceux qui n'ont pas été avares en conseils avisés et qui ont contribué par leur bonne humeur au climat agréable du laboratoire plus précisément Dr Albert Manga Badiane, Dr Omar Sambou, Dr Armel Diatta, Dr Mamoudou Diallo, mes frères et sœurs chimistes, Ngara Diouf, Penda Seydi Dème, Landing Badji, Fallou Ngom et toute la famille du département et Merci à toute l'équipe du LCPM.

Il est rare que l'on remercie assez les personnes de son entourage. Donc je profite de ces quelques lignes pour remercier mes amis de promotion.

Je saisi cette occasion pour exprimer mes remerciements à mon cher et tendre époux qui m'a soutenu durant tout mon cursus.

Enfin mes remerciements les plus chaleureux sont adressés à la famille Diallo, Diawara et Sall de Ziguinchor, à mon beau-père Birama Fall pour ses conseils, Tata Aissatou Kane, Mme Awa Ba, Mme Awai Tendeng et à toute la famille BCEAO de Ziguinchor

Résumé

L'utilisation de lanthanides pour la synthèse de polymères de coordination ouvre de nombreuses perspectives car ceux-ci sont connus pour avoir des propriétés physiques intéressantes dans les domaines tels que la catalyse, le stockage de gaz, la luminescence. Nous avons mis en œuvre la méthode de la diffusion lente en milieu gel pour synthétiser de nouvelles familles de matériaux moléculaires à base de lanthanides et de ligands aminoterephthalate qui, à notre connaissance, n'ont jamais été structurellement caractérisées. L'étude structurale a été effectuée en utilisant les techniques de diffraction des rayons X sur monocristal.

- *Nous avons synthétisé avec le ligand 2-aminotéréphthalate (ATer) la famille de composés $Ln_2(ATer)_3 \cdot nH_2O$ avec $Ln = Pr, Sm, Nd$ et Eu qui cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace $P2_1/a$ ($N^\circ 14$).*
- *Nous avons aussi obtenu avec le ligand 2,5-diaminotéréphthalate (DTer) deux nouvelles familles de composés : $Ln_2(DTer)_3 \cdot (H_2O)_6 \cdot 4H_2O$ avec $Ln = Tb$ et Pr (Famille 1) qui cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace $C2$ ($N^\circ 5$) et $Ln_2(DTer)_3 \cdot (H_2O)_3 \cdot 6H_2O$ avec $Ln = Y, Dy$ et Ho (Famille 2) qui cristallise quant à lui dans le système triclinique, groupe d'espace $P-1$ ($N^\circ 2$).*
- *Enfin nous avons réussi à synthétiser un composé unique avec les ligands 2-aminotéréphthalate et 2,5-diaminotéréphthalate : $Y(ATer)(DTer)_{0,5}(H_2O)_3 \cdot 2H_2O$ qui cristallise dans le système triclinique, groupe d'espace $P-1$ ($N^\circ 2$). Il constitue donc le premier exemple de polymère de coordination tridimensionnel à base de terre rare avec simultanément les ligands ATer et DTer. Sa structure cristalline est construite par des canaux à sections losanges de diamètre de l'ordre de 11 \AA .*

Mots clés : *Lanthanide, Cristallogénèse, Caractérisation structurale, Aminotéréphthalate Matériaux moléculaires, Polymère de coordination.*

Table des matières

<i>Dédicace</i>	i
<i>Remerciement</i>	ii
<i>Résumé</i>	iii
Liste des figures.....	vi
Liste des Tableaux.....	vii
ABREVIATIONS.....	viii
INTRODUCTION.....	Erreur ! Signet non défini.
Chapitre I : Généralité sur les terres rares	Erreur ! Signet non défini.
I.1. Généralités	3
I.1.1. Terres rares.....	3
I.1.2. Propriétés chimiques des lanthanides.....	4
I.1.2.a. Configuration électronique et orbitales atomiques	4
I.1.2.b. Nombre de coordination et rayon ionique	4
I.2. Propriétés optiques des polymères de coordination à base de lanthanide	5
I.2.1. Définition.....	5
I.2.2. Fluorescence et Phosphorescence.....	6
I.2.3. Propriétés spécifiques de quelques terres rares.....	7
I.3. Propriétés magnétiques des ions terres rares	12
I.4. Domaines d'applications	13
Chapitre II : Les ligands Aminotéréphtalates.....	Erreur ! Signet non défini.
II.1. Modes de coordination	15
II.2. Choix du ligand	16
II.3. Le ligand ATer	17
II.4. Le ligand DTer	19
Chapitre III : Partie expérimentale.....	Erreur ! Signet non défini.
III.1. Synthèse des matériaux étudiés	23
III.1.a. Synthèse des produits de départ.....	23
III.1.b. Principe de la cristallogenèse	24
III.2. Étude cristallographique des composés Ln-ATer-DTer	26
III.2.1. Composés Ln ₂ (ATer) ₃ .nH ₂ O avec Ln = Pr, Sm, Nd et Eu	27
III.2.1.a. Conditions de cristallogenèse	27
III.2.1.b : Étude cristallographique.....	27
III.2.2. Composés Ln ₂ (DTer) ₃ .nH ₂ O avec Ln= Y, Tb, Pr, Dy, Ho.....	28
III.2.2.a. Conditions de cristallogenèse	28

III.2.2.b. Étude cristallographique	29
III.2.3 : Composé Y(A _{Ter})(D _{Ter}) _{0,5} (H ₂ O) ₃ ·2H ₂ O	30
III.2.3.a. Conditions de cristallisation	30
III.2.3.b. Étude cristallographique	31
CONCLUSION ET PERSPECTIVES	Erreur ! Signet non défini.
BIBLIOGRAPHIE.....	41
ANNEXES	44

Liste des figures

Figure I. 1 : Tableau périodique des éléments chimiques.....	3
Figure I. 2 : représentations des orbitales 4f.....	4
Figure I. 3 : Diagramme partiel d'énergies pour les ions Ln(III) aqueux : principaux niveaux luminescents (en couleur) et leurs niveaux fondamentaux.	6
Figure I. 4 : Diagramme de Jablonski. (S : état singulet, T : état triplet, v : niveaux vibrationnels associés).....	7
Figure II. 1 : Les ligands polycarboxylates utilisés par notre groupe.....	15
Figure II. 2 : Les modes de coordination les plus fréquents des fonctions carboxylates.....	16
Figure II. 3 : Les ligands (a) DTer et (b) ATer.....	16
Figure II. 4 : Le H ₂ (ATer) et ses formes monoanionique et dianionique.....	17
Figure II. 5 : Exemple de structure du composé [Na ₂ (ATer)(H ₂ O) ₅].H ₂ O.....	18
Figure II. 6 : Le H ₂ (DTer) et ses formes monoanionique et dianionique.....	20
Figure II. 7 : Deux exemples de structures de ce composé.....	20
Figure III. 1 : Synthèse du ligand Na ₂ ATer.....	24
Figure III. 2 : Synthèse du ligand Na ₂ DTer.....	24
Figure III. 3 : Diffusion lente dans un tube en U.....	25
Figure III. 4 : Diffusion lente dans un tube en H.....	25
Figure III. 5 : Un exemple de photographie des synthèses réalisées.....	26
Figure III. 6 : Photographie d'un monocristal du [Y(ATer)(DTer) _{0,5} (H ₂ O) ₃].2H ₂ O dans un capillaire.	31
Figure III. 7 : Projection de la structure de Y(ATer)(DTer) _{0,5} (H ₂ O) ₃ .2H ₂ O selon l'axe b montrant les canaux à section losange. Les molécules d'eau de cristallisation ont été omises dans un souci de clarté.....	34
Figure III. 8 : Vue en perspective selon l'axe c montrant la jonction des sections losanges ; les molécules d'eau de cristallisation ont été omises dans un souci de clarté.	34
Figure III. 9 : Unité asymétrique du composé Y(ATer)(DTer) _{0,5} (H ₂ O) ₃ .2H ₂ O.....	35
Figure III. 10 : Unité asymétrique étendue du composé Y(ATer)(DTer) _{0,5} (H ₂ O) ₃ .2H ₂ O.....	35
Figure III.11 : Polyèdre de coordination de l'ion Yttrium (III).....	36
Figure III. 12 : Mode de coordination ($\eta^1 : \eta^1$)- μ^2 - μ_1 bidentate pontant et monodentate.....	37
Figure III. 13 : Mode de coordination (η^1 - η^1)- μ_2 bis-bidentate pontant.....	37

Liste des Tableaux

Tableau I. 1 : Configurations électroniques des lanthanides et de leurs ions trivalents.	4
Tableau I. 2 : rayons ioniques (Å) des ions lanthanides en fonction du nombre de coordinations	5
Tableau I. 3 : L'élément lanthane	8
Tableau I. 4 : L'élément Europium.....	9
Tableau I. 5 : l'élément yttrium.....	10
Tableau I. 6 : L'élément dysprosium.....	11
Tableau I. 7 : L'élément holmium.....	11
Tableau I. 8 : L'élément ytterbium.....	12
Tableau I. 9 : Propriétés électroniques des ions Ln^{3+}	13
Tableau II. 1 : Paramètres de maille des composé $\text{Ln}_2\text{L}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ avec $\text{L}=\text{ATer}$	18
Tableau II. 2 : Les différentes modes de coordination	19
Tableau II. 3 : Mode de coordination du ligand avec les métaux de transition	21
Tableau III. 1: Conditions d'obtention des monocristaux du système $\text{Ln}_2(\text{ATer})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	27
Tableau III. 2: Paramètre de maille des composés $\text{Ln}_2(\text{ATer}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$	28
Tableau III. 3 : Conditions d'obtention des monocristaux du système $\text{Ln}_2(\text{Dter})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	28
Tableau III. 4: Paramètres de maille des composés $\text{Ln}_2(\text{Dter})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ avec $\text{Ln} = \text{Tb}$ et Pr	29
Tableau III. 5: Paramètres de maille des composés $\text{Ln}_2(\text{Dter})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ avec $\text{Ln} = \text{Y}$, Dy et Ho	29
Tableau III. 6: Conditions d'obtention des monocristaux du système $\text{Y}(\text{ATer})(\text{Dter})_{0,5} (\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	30
Tableau III. 7: Données cristallographiques relatives à l'enregistrement du composé $\text{Y}(\text{ATer})(\text{Dter})_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	32
Tableau III. 8: Position atomique dans le composé $[\text{Y}(\text{ATer})(\text{Dter})_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	33
Tableau III. 9 : Distances interatomiques dans le polyèdre de coordination de l'ion Yttrium (III)	36

ABBREVIATIONS

ATer: 2-aminotéraphthalate

BTA: Benzène 1,3,5-triacétate

BTEC: Benzène 1,2,4,5-tétracarboxylate

CC: Cubique centré

CFC: Cubique face centré

DMF: Diméthylformamide

DTer: 2,5-diaminotéraphthalate

HC: Hexagonal compact

MOF: Metal-organic Framework

NC: Nombre de coordination

NTC: 1,4,5,8-naphthalènetétracarboxylate

PDA: Phénylènediacétate

1D: Monodimensionnel

2D : Bidimensionnel

3D : Tridimensionnel

INTRODUCTION

Dans le domaine des composés de coordination cristallins, les solides à charpente ouverte, dénommés également « MOFs »^[1] occupent une place très importante. Ces solides sont construits à partir d'entités inorganiques (ions, oxo-clusters, chaînes, plans métalliques) et organiques (ligands organiques multidentés) qui interagissent entre eux à travers des liaisons ion-covalentes pour former des réseaux tridimensionnels potentiellement poreux^[2,3]. L'architecture de ces matériaux dépend d'une part de la nature de l'ion métallique et de celle du ligand organique (espaceur, nombre et nature des fonctions complexantes...), et d'autre part des conditions de synthèse. Ceci permet de faire varier la composition et la structure de ces matériaux selon l'application visée.

Les lanthanides sont devenus en quelques années des éléments importants par l'originalité de leurs propriétés et les applications spécifiques^[4] que l'on a pu en tirer dans les techniques de pointe. En effet, La synthèse et la caractérisation de nouveaux matériaux à structures ouvertes hybrides organique-inorganiques, a montré la diversité de tels matériaux en termes de structure, topologie et composition^[5].

Dans ce domaine des matériaux hybrides, l'incorporation des entités oxycarbonées, en l'occurrence les polycarboxylates, sont utilisées de plus en plus en donnant des exemples où la symétrie du ligand organique ainsi que la géométrie de l'environnement du métal peuvent être exploités dans le but de concevoir de nouvelles architectures. Par ailleurs, ces matériaux trouvent des applications diverses et intéressantes, en raison de leurs propriétés, tels que le magnétisme^[6,7], la porosité et la capacité d'échange ionique^[8].

L'introduction des atomes de lanthanides dans la charpente peut créer des structures ouvertes originales et peuvent donner de nouvelles propriétés dues à leurs interactions électroniques f-f, en l'occurrence, les propriétés optiques^[9,10].

Du fait, du contrôle difficile de la coordination des ions Ln (III), la chimie de ces derniers a longtemps été délaissée et les systèmes polymétalliques à base d'éléments f restent encore peu nombreux.

Ainsi, à l'exception des systèmes uniques Lanthanides – téréphtalates^[11] présentant une forte luminescence^[12,13], la découverte de nouvelles structures à base de ces ions métalliques reste donc à ce jour limitée.

A ce jour, il n'y a pas beaucoup d'applications industrielles pour les polymères de coordination à base de lanthanides et des ligands aminotéréphtalate et c'est justement autour de ce point que s'articule ce stage. Tout notre travail a été consacré à la synthèse et la caractérisation structural

du système ions lanthanides / ligands aminotéréphtalates très rarement relatés dans la littérature.

Pour cette étude, la méthode de la diffusion lente en milieu gel sera mise en œuvre. La présente étude visera donc à montrer l'impact de cette nouvelle méthode de synthèse sur la chimie de ces systèmes.

Les deux premiers chapitres de ce mémoire présenteront successivement les propriétés chimiques et physiques des ions lanthanides et une revue bibliographique des ligands 2-aminotéréphtalate (ATer²⁻) et 2,5 diaminotéréphtalate (DTer²⁻).

Ensuite nous reviendrons à l'étude de l'association ions lanthanides / ligands téréphtalates. Nous décrirons dans le chapitre 3 la cristallogénèse et l'étude structurale des différents systèmes obtenus.

En conclusion, nous ferons le bilan des résultats obtenus et dégagerons les perspectives de ce travail.

Chapitre I :
GÉNÉRALITES SUR LES
TERRES RARES

I.1. Généralités

I.1.1. Terres rares

Les terres rares sont un groupe de métaux aux propriétés voisines comprenant le scandium ^{21}Sc , l'yttrium ^{39}Y et les quinze lanthanides (**figure I.1**) ^[14]. Ces métaux sont, contrairement à ce que suggère leur appellation, assez répandus dans la croûte terrestre, à l'image de certains métaux usuels.

Elles tirent leur nom du lanthane, premier de la famille, en raison de leurs propriétés chimiques très semblables à ce dernier, du moins pour les plus légers d'entre eux. On les désigne parfois sous le symbole chimique collectif Ln, qui représente alors n'importe quel lanthanide. Ils forment tous des cations trivalents Ln^{3+} dont la chimie est très largement contrôlée par leur rayon ionique, qui décroît régulièrement du lanthane au lutécium ^[15].

1																	2
H																	He
3	4											5	6	7	8	9	10
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
11	12											13	14	15	16	17	18
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
55	56	*	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
87	88	**	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118
Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo
		* Lanthanides															
		57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
		** Actinides															
		89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

Figure I. 1 : Tableau périodique des éléments chimiques

Ces terres rares conçus à partir des minerais qui peuvent être de la monazite (le minerai de terres rares le plus abondant, et également le principal minerai de thorium) ^[16], de la bastnaésite (offre une forte teneur en terres rares cériques et en europium, présents sous forme de fluorocarbonate $\text{Ln}(\text{FCO}_3)$). Ce minerai est exploité en Chine et aux Etats-Unis, et est enrichi par flottation), de la xénotime (la production est plus restreinte, est constituée de phosphates de terres yttriques et provient du traitement d'un minerai d'étain exploité en Malaisie) ^[17].

La famille des lanthanides est subdivisée en deux catégories :

- le groupe cérique, du lanthane ^{57}La au samarium ^{62}Sm ;
- le groupe yttrique, du l'europium ^{63}Eu au lutécium ^{71}Lu .

I.1.2. Propriétés chimiques des lanthanides

I.1.2.a. Configuration électronique et orbitales atomiques

En parcourant la période allant du lanthane ^{57}La au lutétium ^{71}Lu , la configuration électronique de l'atome varie de $[\text{Xe}] 4f^0 5d^1 6s^2$ à $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^1 6s^2$ (**Tableau I.1**), cela conduit au remplissage progressif de la sous couche 4f (**Figure I.2**) ^[18].

Tableau I. 1: Configurations électroniques des lanthanides et de leurs ions trivalents.

Nom	Symbole	Numéro atomique Z	Configuration de l'atome	Configuration de l'ion
Scandium	Sc	21	$[\text{Ar}]3d^1 5s^2$	$[\text{Ar}]$
Yttrium	Y	39	$[\text{Kr}]4d^1 5s^2$	$[\text{Kr}]$
Lanthane	La	57	$[\text{Xe}]5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^0$
Cérium	Ce	58	$[\text{Xe}]4f^1 5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^1$
Praséodyme	Pr	59	$[\text{Xe}]4f^3 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^2$
Néodyme	Nd	60	$[\text{Xe}]4f^4 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^3$
Prométhéum	Pm	61	$[\text{Xe}]4f^5 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^4$
Samarium	Sm	62	$[\text{Xe}]4f^6 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^5$
Europium	Eu	63	$[\text{Xe}]4f^7 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^6$
Gadolinium	Gd	64	$[\text{Xe}]4f^7 5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^7$
Terbium	Tb	65	$[\text{Xe}]4f^9 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^8$
Dysprosium	Dy	66	$[\text{Xe}]4f^{10} 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^9$
Holmium	Ho	67	$[\text{Xe}]4f^{11} 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{10}$
Erbium	Er	68	$[\text{Xe}]4f^{12} 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{11}$
Thulium	Tm	69	$[\text{Xe}]4f^{13} 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{12}$
Ytterbium	Yb	70	$[\text{Xe}]4f^{14} 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{13}$
Lutécium	Lu	71	$[\text{Xe}]4f^{14} 5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{14}$

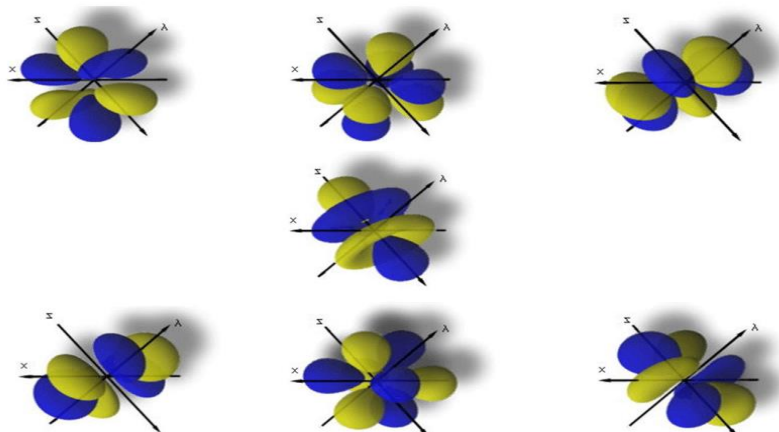


Figure I. 2 : représentations des orbitales 4f

I.1.2.b. Nombre de coordination et rayon ionique

Le caractère non directionnel de l'interaction métal-ligand se traduit par une faible préférence stéréochimique dans la coordination ^[19]. Par conséquent, les nombres de coordination ainsi que

leurs géométries associées sont essentiellement contrôlées par des facteurs stériques et électrostatiques. D'un point de vue électrostatique, ces ions très durs vont accommoder un grand nombre (6-12) d'atomes donneurs de façon à minimiser l'énergie électrostatique, mais les nombres de coordination les plus fréquents des ions lanthanides sont 8, 9 ou 10 ^[20].

La décroissance systématique du rayon ionique observée le long de la série (de Ln= La à Ln= Lu), liée à une contraction progressive des orbitales 5s et 5p appelée «contraction lanthanidique» ^[21] peut expliquer cette tendance. Mais cette variation reste très faible (contraction de 15% entre La et Lu et d'environ 1% entre deux ions successifs). Il devient par conséquent très difficile de concevoir un récepteur spécifique d'un ion Ln(III) donné. Par ailleurs, le rayon ionique dépend du nombre de coordination et augmente de 0,3Å ^[22] lorsqu'on passe d'une coordination de 6 à 12 (**tableau I.2**).

Tableau I. 2 : rayons ioniques (Å) des ions lanthanides en fonction du nombre de coordinations

Lanthanides	NC=6	NC=7	NC=8	NC=9	NC=10	NC=12
La	1,032	1,100	1,160	1,216	1,270	1,360
Ce	1,010	1,070	1,143	1,196	1,250	1,340
Pr	0,990		1,126	1,179		
Nd	0,983		1,109	1,163		1,240
Sm	0,958	1,020	1,079	1,132		1,270
Eu	0,947	1,010	1,066	1,120		
Gd	0,938	1,000	1,053	1,107		
Tb	0,923	0,980	1,040	1,095		
Dy	0,912	0,970	1,027	1,083		
Ho	0,901		1,015	1,072	1,120	
Er	0,890	0,945	1,004	1,062		
Tm	0,880		0,994	1,052		
Yb	0,868	0,925	0,985	1,042		
Lu	0,861		0,977	1,032		

I.2. Propriétés optiques des polymères de coordination à base de lanthanide

I.2.1. Définition

Tous les ions lanthanides, excepté le La(III) et le Lu(III) (de configurations respectives $4f^0$ et $4f^{14}$) sont luminescents. Les transitions p-p, d-d et f-f sont théoriquement interdites par les règles de sélection électrique dipolaire (règle de Laporte et règle du spin) ^[23]. En pratique, le couplage des états électroniques avec les états vibrationnels et les mélanges de fonctions d'onde de différents nombres quantiques J ou de différentes parités atténuent cette interdiction.

Il en résulte :

- ✓ un coefficient d'extinction molaire faible (entre 1 et 10 L.mol⁻¹.cm⁻¹).
- ✓ une durée de vie d'émission de luminescence longue pour certains lanthanides (de l'ordre de la milliseconde pour les ions Eu(III) et Tb(III) [24]).

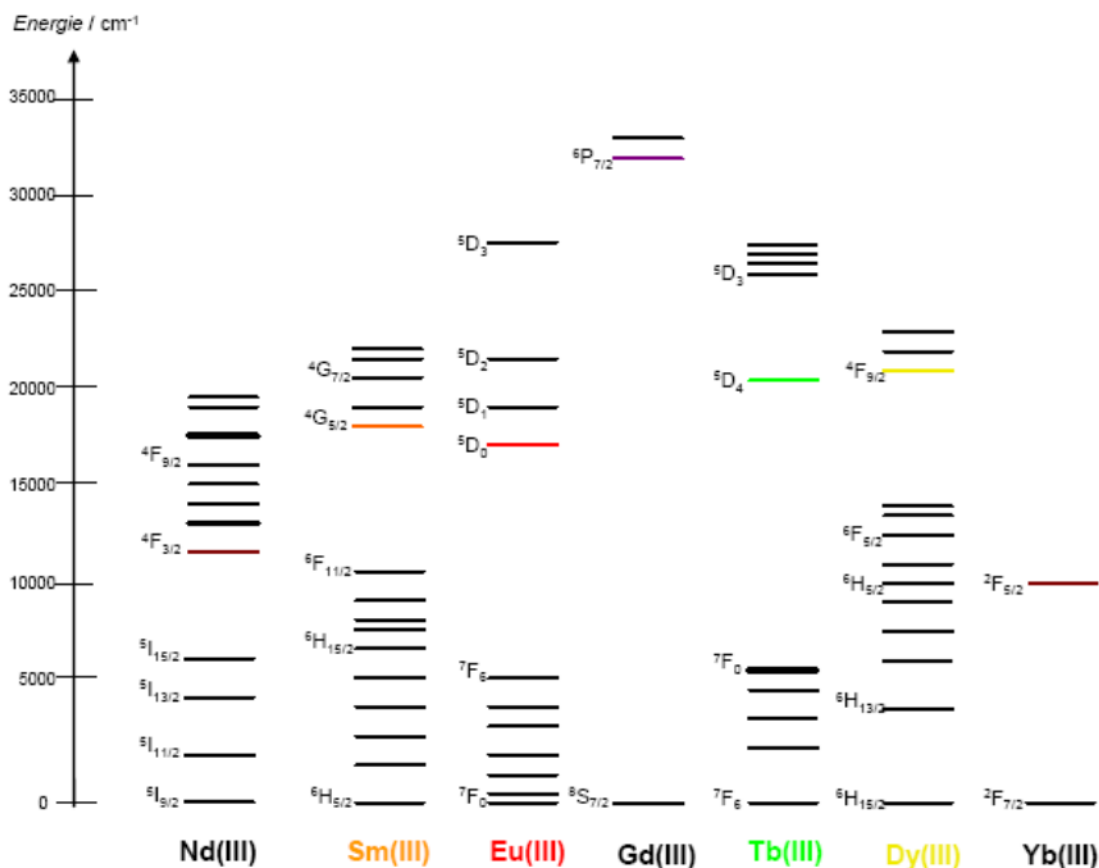


Figure I. 3 : Diagramme partiel d'énergies pour les ions Ln(III) aqueux : principaux niveaux luminescents (en couleur) et leurs niveaux fondamentaux.

I.2.2. Fluorescence et Phosphorescence

Lorsqu'une substance, initialement dans son état électronique singulet fondamental (S₀), absorbe un photon, il en résulte un état électronique d'énergie supérieure appelé « état excité ». Cet état est instable et sa désexcitation vers l'état S₀ peut se faire soit par des processus vibrationnels (10⁻¹²-10⁻¹⁴s), soit par émission d'un photon. L'émission de photon associée à la relaxation d'un état électroniquement excité est appelée luminescence [25]. L'énergie du photon correspond à la différence d'énergie entre l'état excité et le niveau accepteur de l'état fondamental. Les différents mécanismes de retour à l'équilibre S₁ → S₀ sont illustrés par le diagramme de Jablonski (Figure I.4).

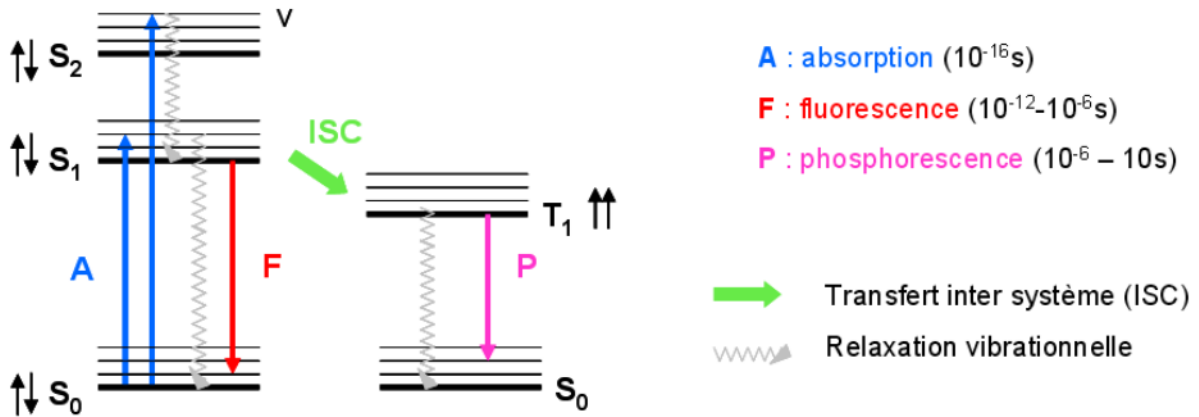


Figure I. 4 : Diagramme de Jablonski. (S : état singulet, T : état triplet, v : niveaux vibrationnels associés)

Après absorption, l'état excité est relaxé de l'état singulet S_1 jusqu'au niveau fondamental. Les processus non radiatifs mis en jeu peuvent impliquer soit des collisions avec les molécules de solvant, soit des échanges vibrationnels avec les molécules environnantes à l'état solide. Ensuite, deux types de mécanisme de luminescence peuvent avoir lieu. Ils sont principalement différenciés par leurs temps caractéristiques :

- **La fluorescence** ^[26] résulte de l'émission d'un photon en association avec le transfert de spin de l'état singulet S^0_1 vers un niveau vibrationnel excité de l'état fondamental (S_0^*). La durée de vie de l'état excité est comprise entre 10^{-12} et 10^{-6} s.
- **La phosphorescence** ^[27] implique une inversion de spin de l'un des électrons célibataires. Cette conversion, plus lente (10^{-8} s), est appelée transfert inter système. Elle est en théorie «interdite» mais favorisée par la présence d'atomes lourds comme les lanthanides. Ensuite, le transfert $T_1 \rightarrow S_0$ implique des états de multiplicité différente et est également interdit. La durée de vie d'un état phosphorescent est donc relativement longue : de 10^{-6} à 10 s.

I.2.3. Propriétés spécifiques de quelques terres rares

Parmi les lanthanides certains cations métalliques trivalents sont plus efficaces que d'autres en termes de rendement quantique luminescent :

➤ Lanthane

L'élément lanthane (La) donne son nom à la famille des lanthanides et c'est le premier élément de la série des lanthanides. Il est extrait à partir des minerais de bastnaésite et de monazite. C'est le second élément le plus abondant de la série après le Cérium. La chimie de l'espèce

La^{3+} est le prototype pour le comportement de tous les ions trivalents Ln^{3+} et il est en terme de basicité le plus basique^[28].

L'ion La^{3+} et la totalité des ions trivalents Ln^{3+} forment des complexes à partir des liaisons ioniques entre le cation métallique et les atomes donneurs du ligand, de préférence avec les atomes chargés négativement et dans l'ordre $\text{O} > \text{N} > \text{S}$. Cet élément forme des complexes très stables avec les ligands chélatants tels que le BTEC, PDA, NTC, BTA....

Cependant il est très électropositif (comme le sont tous les lanthanides) et ne forme donc pas facilement des complexes avec des ligands à liaisons π délocalisées

Tableau I. 3 : L'élément lanthane

Lanthane (La)	
Elément:	
Numéro Atomique	57
Masse molaire	138,91 g /mol
Configuration électronique	[Xe] 4f ⁰ 5d ¹ 6s ²
Valence	3
Rayon ionique 8-coord	116 pm
Moment magnétique	0 μ_B
Métal :	
Structure cristalline	HC
Température de fusion	918 °C
Température d'ébullition	3464 °C
Masse volumique	6,15 g/cm ³
Rayon métallique	188 pm

➤ **Europium**

L'euporium est le plus réactif des terres rares. Il réagit vivement lorsqu'on le met en contact avec l'oxygène et sa réaction avec l'eau est très similaire à celle du calcium. Il va s'enflammer quand les températures vont atteindre environ de 150 °C à 180 °C. Cet élément est caractérisé par deux états de valence (Eu^{2+} et Eu^{3+}). A l'état d'oxydation Eu^{2+} , l'euporium a une stabilité remarquable par rapport aux autres ions divalents Ln^{2+} . Ce métal est aussi utilisé pour produire une couleur rouge sur les écrans de télévision en le mélangeant avec du vanadate d'yttrium, et de l'oxyde d'yttrium^[29].

Tableau I. 4 : L'élément Europium

Europium (Eu) :	
Elément:	
Numéro Atomique	63
Masse molaire	151.96 g /mol
Configuration électronique	[Xe] 4f ⁷ 6s ²
Potentiel standard	- 2,41 V
Découverte	En 1890 par Lecoq de Boisbaudran
Valence	2 et 3
Rayon ionique 8-coord	(2+) 125 pm ; (3+) 107 pm
Moment magnétique	3.4 μ_B
Métal:	
Structure cristalline	CC
Température de fusion	826 °C
Température d'ébullition	1439 °C
Masse volumique	5,26 g/cm ³
Rayon métallique	208 pm

➤ Yttrium

L'yttrium a été découvert en 1794 par Johan Gadolin (chimiste finlandais). Il se trouve dans la majorité des minerais de terres rares, et plus particulièrement l'yttrantalite qui, tout en contenant de l'yttrium et du tantale (Ta), contient également du niobium (Nb), du cérium (Ce), de l'uranium (U), du fer (Fe) et du calcium (Ca) en quantités diverses. Le minerai est trouvé à Ytterby en Suède, la ville qui a donné son nom à plusieurs éléments. La quantité d'yttrium est de 30 ppm dans la croûte terrestre. Le métal est stable dans l'air du fait de la formation d'un film d'oxyde, mais il brûle facilement et réagit avec l'eau pour produire de l'hydrogène.

L'yttrium est utilisé comme phosphore d'yttrium pour produire la couleur rouge des écrans de télévisions et d'ordinateurs. Il trouve également des applications comme constituant de supraconducteurs ainsi que des filtres de rayons X et de superalliages ^[30].

Tableau I. 5 : l'élément yttrium

Yttrium (Y)	
Élément	
Numéro Atomique	39
Masse molaire	88,9059 g/mol
Configuration électronique	[Kr] 4d ¹ 5s ²
Valence	3
Atome	
Structure cristalline	HC
Température de fusion	1522 °C
Température d'ébullition	3338 °C
Masse volumique	4,478 g.cm ⁻³
Rayon métallique Goldschmidt	181 pm

➤ **Dysprosium**

L'appellation «dysprosium» dérive du mot grec signifiant « difficile à préparer ». On le trouve dans les minerais d'yttrium comme le Xénotime par exemple. Il est séparé des lanthanides adjacents par les routines standards d'extraction de solvant et est disponible dans le marché sous forme d'oxyde, de métal et d'autres sels.

Les électrons 4*f* de cet élément, écrantés par ceux des orbitales atomiques qui l'entoure lui permettent grâce à un couplage spin-orbite très fort d'avoir un moment magnétique élevé, environ 10,6 magnétons de Bohr. Ce qui lui permet avec son voisin l'holmium d'avoir les moments magnétiques les plus importants parmi les autres éléments.

Aussi ses électrons 4*f* fournissent au Dysprosium des niveaux d'énergies spectrales très spécifiques conduisant à certaines utilisations spécialisées en luminescence. Le spectre d'émission du Dy se compose de plusieurs raies tout au long du spectre, en particulier dans les régions 470 à 500 nm et de 570 à 600 nm^[31].

Tableau I. 6 : L'élément dysprosium

Dysprosium (Dy)	
Elément :	
Numéro Atomique	66
Masse molaire	162,50 g /mol
Configuration électronique	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²
Potentiel standard	- 2,35 V
Valence	3
Rayon ionique 8-coord	103 pm
Moment magnétique	10,6μ _B
Atome	
Structure cristalline	HC
Température de fusion	1412 °C
Température d'ébullition	2567 °C
Masse volumique	8,55 g/cm ³
Rayon métallique	177 pm

➤ **Holmium**

L'holmium est aussi un élément de la série des lanthanides extrait à partir des minerais contenant l'yttrium comme le Xénotime. Il est disponible commercialement sous forme d'oxyde et d'autres composés. C'est l'un des lanthanides le moins abondant et n'a que quelques utilisations commerciales.

Parmi tous les éléments naturels, l'holmium a le plus grand moment magnétique (10,6μ_B). C'est d'ailleurs pour cette raison qu'il est utilisé pour créer les champs magnétiques les plus élevés connus de nos jours, en le plaçant dans les aimants de haute résistance comme une pièce polaire ou concentrateur de flux magnétique

Tableau I. 7 : L'élément holmium

Holmium (Ho)	
Elément :	
Numéro Atomique	67
Masse molaire	164.93 g /mol
Configuration électronique	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²
Potentiel standard	- 2,32 V
Découverte	Découverte par le suédois Cleve.
Valence	3
Rayon ionique 8-coord	102 pm
Moment magnétique	10,6 μ _B
Métal :	
Structure cristalline	HC
Température de fusion	1474 °C
Température d'ébullition	2700 °C

➤ **Ytterbium**

Ytterbium est un élément métallique qui est mou de couleur argentée. Il a été découvert dans un petit village en Suède, Ytterby, près de Stockholm par Jean De Marignac. C'est pour cette raison qu'il s'appelle ytterbium. Cet élément est communément trouvé et extrait des minéraux suivants: la monazite, xénotime et gadolinite. Souvent il est associé à l'élément yttrium et est fréquemment utilisé dans différents types d'acier. Dans un comportement chimique large, cet élément ressemble à l'yttrium et aux lanthanides lourds.

Cet avant dernier élément de la série des lanthanides a un état bivalent Yb^{2+} peu stable et avec une configuration électronique à couche pleine $4f^{14}$. L'ion Yb^{2+} est moins stable que l'ion Eu^{2+} ; il est cependant comparable^[33] à l'ion Sm^{2+} en termes de comportement.

Tableau I. 8 : L'élément ytterbium

Ytterbium (Yb)	
Élément :	
Numéro Atomique	70
Masse molaire	173.04 g /mol
Configuration électronique	[Xe] $4f^{14}6s^2$
Potentiel standard	-1.33 V
Valence	3 (2)
Rayon ionique 8-coordination	98 pm
Moment magnétique	$4.54\mu_B$
Métal :	
Structure cristalline	CFC
Température de fusion	819°C
Température d'ébullition	1196°C
Masse volumique	6.97 g/cm^3
Rayon métallique	194 pm

I.3. Propriétés magnétiques des ions terres rares

Tous les ions lanthanides possédant des électrons 4f non appariés sont paramagnétiques. Seuls les cations La^{3+} ($4f^0$) et Lu^{3+} ($4f^{14}$) sont diamagnétiques ^[34,35].

Les ions lanthanides trivalents sont aussi caractérisés par un ensemble de trois nombres quantiques que sont : le moment de spin S, le moment angulaire orbitaire L et le moment cinétique J. Ces nombres sont liés par la relation suivante :

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

$$|L - S| \leq J \leq L + S$$

Les propriétés magnétiques sont décrites par le moment magnétique calculé par la formule :

$$\mu_J = g_J \sqrt{J(J+1)} \quad (1)$$

Avec g_J le facteur de Lande pour l'électron défini par :

$$g_J = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (2)$$

Les niveaux fondamentaux des Ln(III) ainsi que les moments magnétiques théoriques et expérimentaux [36] sont regroupés dans le **Tableau I.5** dont les valeurs ont été calculées à partir des équations (1) et (2).

Tableau I. 9 : Propriétés électroniques des ions Ln³⁺

Ion	Configuration	Terme Fondamental ^{2s+1} L _J	g _J	μ _J	μ _{Jexp}
Ce ³⁺	4f ¹	² F _{5/2}	6/7	2,54	2,46
Pr ³⁺	4f ²	³ H ₄	4/5	3,58	3,47
Nd ³⁺	4f ³	⁴ I _{9/2}	8/11	3,62	3,52
Pm ³⁺	4f ⁴	⁵ I ₄	3/5	2,68	-
Sm ³⁺	4f ⁵	⁶ H _{5/2}	2/7	0,84	1,58
Eu ³⁺	4f ⁶	⁷ F ₀	0	0	3,54
Gd ³⁺	4f ⁷	⁸ S _{7/2}	2	7,84	7,90
Tb ³⁺	4f ⁸	⁷ F ₆	3/2	9,72	9,60
Dy ³⁺	4f ⁹	⁶ H _{15/2}	4/3	10,65	10,30
Ho ³⁺	4f ¹⁰	⁵ I ₈	5/4	10,61	10,40
Er ³⁺	4f ¹¹	⁴ I _{15/2}	6/5	9,60	9,40
Tm ³⁺	4f ¹²	³ H ₆	7/6	7,56	7,00
Yb ³⁺	4f ¹³	² F _{7/2}	8/7	4,53	4,30

I.4. Domaines d'applications

Les terres rares présentent des propriétés très particulières qui les différencient des autres composés chimiques. On peut noter les propriétés spectroscopiques [37,38], électroniques [39] et magnétiques [7,40], permettant leur utilisation dans de nombreux domaines comme : la luminescence, le stockage de gaz, la catalyse.

En plus de ces applications, les lanthanides sont utilisés dans des domaines très variés tels que :

- ✓ L'imagerie médicale en tant qu'agent de contraste,
- ✓ La métallurgie pour la purification de métaux ou dans la pierre à briquet,
- ✓ La céramique en tant que colorant ou stabilisant de certaines phases,
- ✓ L'industrie verrière en tant que colorant et pour leurs propriétés électroniques
- ✓ La catalyse hétérogène pour la stabilisation des zéolithes et la postcombustion du gaz d'échappement.

Chapitre II :
LIGANDS
AMINOTÉRÉPHTALATES

Dans les polymères de coordination, le ligand joue le rôle de « pont » entre les ions métalliques et ses caractéristiques peuvent avoir des conséquences très importantes sur la structure ainsi que sur les propriétés du réseau final. Ainsi, par exemple, sa longueur va déterminer la distance entre les sites de coordination et sa flexibilité va favoriser la formation de réseaux plus ou moins flexibles, de dimensionnalités différentes. Ces dernières années, notre groupe de recherche s'est intéressé à la synthèse de polymères de coordination à base de terres rares impliquant des ligands polycarboxylates rigides.

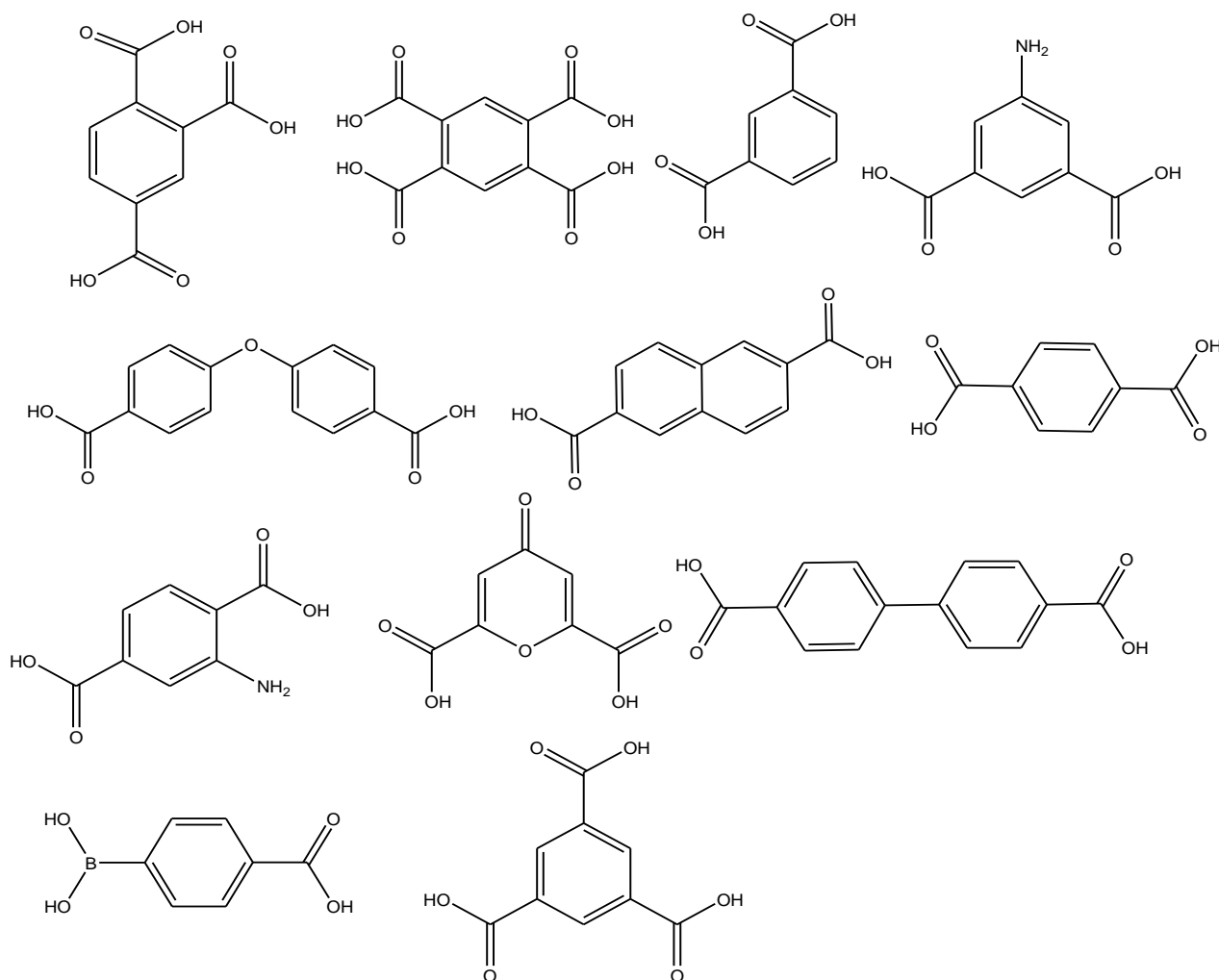


Figure II.1 : Les ligands polycarboxyliques utilisés par notre groupe de recherche

II.1. Modes de coordination

Dans l'étude scientifique consacrée aux terres rares différents modes de coordination ont été rencontrés, et représentés par :

η^a : L'oxygène 1 coordine « a » métal (aux).

η^b : L'oxygène 2 coordine « b » métal (aux).

μ^c : c, le nombre total de métaux coordonnés à la fonction carboxylate.

Les plus fréquents rencontrés dans nos recherches sont représentés dans la figure suivante.

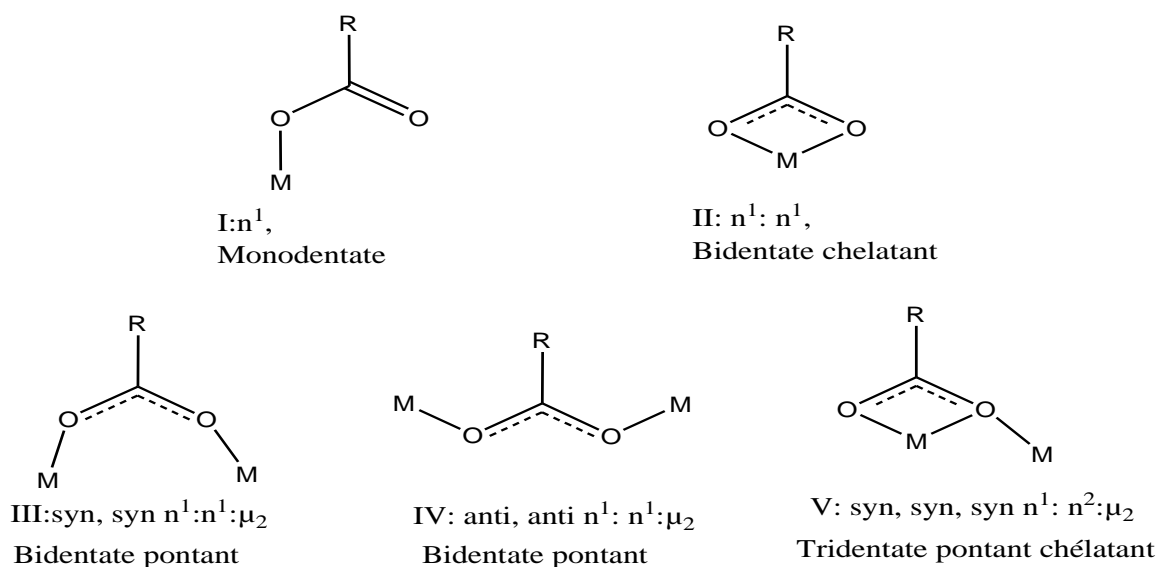


Figure II. 2 : Modes de coordination les plus fréquents des fonctions carboxylates.

II.2. Choix du ligand

En chimie de coordination des terres rares, les polycarboxylates sont plus utilisés comme ligands car les groupements carboxyles sont des acides durs au sens de Pearson [17]. Ils peuvent se coordonner de diverses manières pour donner de multiples structures cristallines.

Pour que le ligand soit efficace dans les mesures de la luminescence, il doit avoir :

- ✓ Un coefficient d'absorption molaire élevé,
- ✓ Un gap d'énergie singulet-triplet $> 5\,000\text{ cm}^{-1}$,
- ✓ Un gap d'énergie avec le ligand optimal

$$\text{Eu: } 2\,500\text{ cm}^{-1} < \Delta E (^3\pi\pi^* - ^5D_0) < 3\,500\text{ cm}^{-1}$$

$$\text{Tb: } 2\,500\text{ cm}^{-1} < \Delta E (^3\pi\pi^* - ^5D_4) < 4\,000\text{ cm}^{-1}$$

Durant notre stage nous avons porté notre choix sur les ligands ATer et DTer car les polymères de coordination à base d'ions terres rares et de ces ligands qui ont été très rarement relatés dans la littérature.

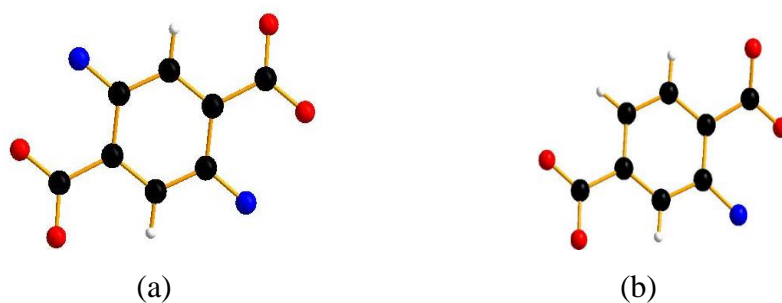


Figure II. 3: Les ligands (a) DTer et (b) ATer

Les ligands aminotéréphthalates sont des ligands organiques comportant deux groupements carboxylates. Les groupements carboxylates peuvent être complètement ou partiellement déprotonés et conduisant ainsi à plusieurs modes de coordination. Les ligands peuvent être à la fois donneurs et accepteurs de liaisons hydrogène grâce au groupement amine qui n'intervient pas à la coordination. Ils peuvent former des réseaux de grande dimension en se formant avec des ions métalliques dans différentes directions, donc ce composé peut présenter différentes propriétés physiques et chimiques intéressantes. Chaque groupe carboxylate formé peut présenter différents modes de coordination de denticité: monodentate, bidentate, bidentate-pontant, bidentate-chélatant, tridentates-pontant-chélatant. Ils ont des propriétés physico-chimiques semblables.

II.3. Le ligand ATer

L'acide 2-aminotéréphthalique ou (l'acide 2-aminobenzène1,4-dioïque) symbolisé par $H_2(ATer)$, a un potentiel de coordination métallique remarquable en raison de ses groupements carboxyles qui peuvent donner l' $ATer^-$ ou l' $ATer^{2-}$ en présence d'une base comme le NaOH :

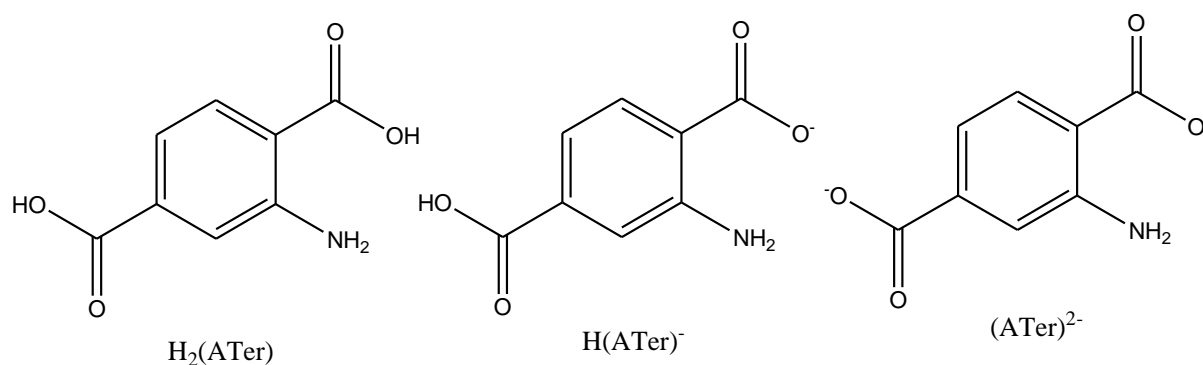
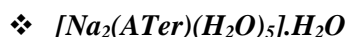


Figure II. 4: Le $H_2(ATer)$ et ses formes monoanionique et dianionique

Ce ligand a été déjà utilisé seul ou associé à d'autres ligands dans des polymères de coordination à base de métaux de transition.

Exemple de polymère de coordination à base de ce ligand.



Ce composé a été synthétisé par Justyna Sienkiewicz-Gromiuk et al ^[11] en utilisant la méthode hydrothermale. Ce polymère de coordination impliquant le ligand $(ATer)^{2-}$, cristallise dans un système triclinique, groupe d'espace P-1 avec les paramètres de maille suivants : $a= 7,983(3)$ Å, $b= 8,405(3)$ Å, $c= 11,311(5)$ Å, $\alpha= 70,74(3)^\circ$, $\beta= 76,57(3)^\circ$, $\gamma= 83,12(3)^\circ$, $V= 696,1(5)$ Å³, $Z= 2$. Dans ce polymère de coordination, il existe des interactions métal-métal relié entre eux par un atome oxygène, qui, en plus des liaisons métal-ligand organique, donnent une structure bidimensionnelle 2D.

Ce composé peut présenter différentes structures selon la direction ou le plan choisi (**Figure II.2**).

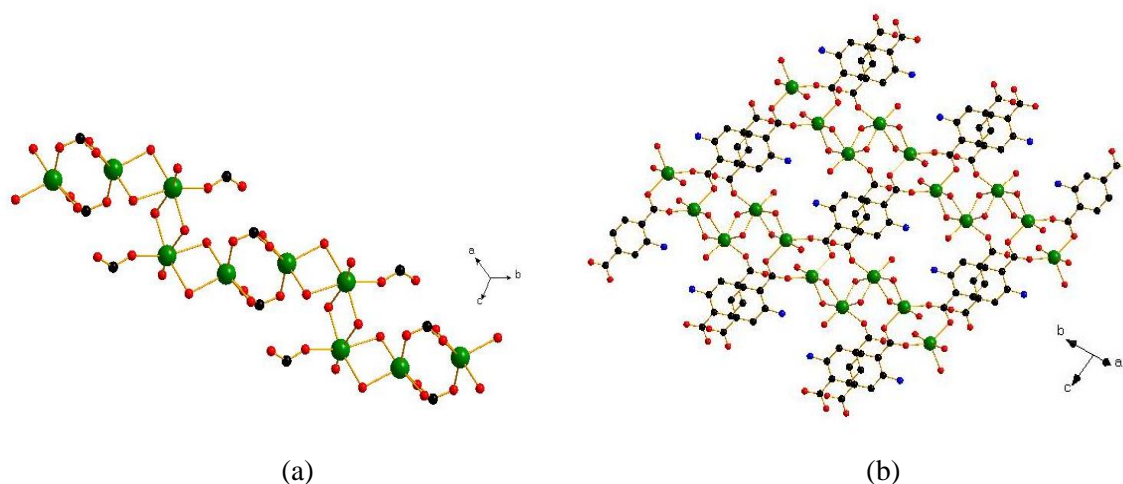


Figure II. 5 : Exemple de structure du composé $[Na_2(ATer)(H_2O)_5].H_2O$

La figure (a) montre que les deux ions Na^+ sont cristallographiquement indépendants liée entre eux d'une part des atomes d'oxygènes venant des molécules d'eaux de coordination et d'autre par des groupements carboxylates du ligand et la figure(b) montre un enchainement de la structure (a) relié par le ligand suivant les 3 directions.

Ils ont fait l'étude thermique et spectroscopique IR de ce composé.



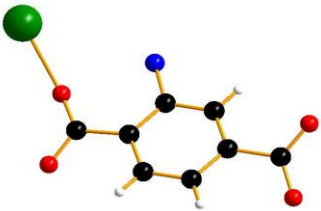
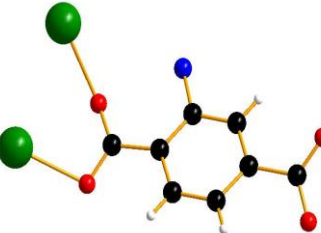
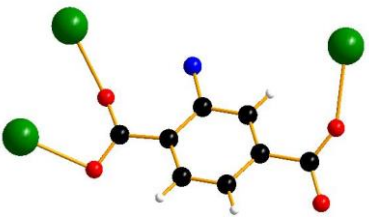
Ces composé publiés par l'équipe Z. Rzqczynska* et al ^[41] ont été obtenus avec la méthode hydrothermale. Ils cristallisent tous dans le système triclinique. Les paramètres des mailles sont donnés dans le tableau suivant.

Tableau II. 1 : Paramètres de maille des composé $Ln_2L_3 \cdot 8H_2O$ avec $L=ATer$

	$La_2L_3 \cdot 8H_2O$	$Gd_2L_3 \cdot 8H_2O$	$Tm_2L_3 \cdot 8H_2O$
Crystal system	triclinic	triclinic	triclinic
Space group	P-1	P-1	P-1
$a(\text{Å})$	9.43	9.54	9.35
$b(\text{Å})$	10.82	10.23	10.64
$c(\text{Å})$	10.87	10.40	10.83
$\alpha(^{\circ})$	117.26	110.70	119.70
$\beta(^{\circ})$	106.12	95.46	107.62
$\gamma(^{\circ})$	117.12	109.89	116.86
Volume (Å^3)	874	865	832

Des études thermique et spectroscopique ont été effectuées sur ces composés isostructuraux. Dans ces composés le ligand utilise des modes de coordination regroupés dans le tableau II.2

Tableau II. 2 : Les différentes modes de coordination

Mode de coordination	Interprétation
 <p data-bbox="256 544 695 613"><i>Mode1: mode de coordination μ-1 monodentate</i></p>	<p data-bbox="775 320 1390 434">L'un des groupements carboxyle adopte un mode de coordination monodentate. Le ligand est entouré d'un centre métallique.</p>
 <p data-bbox="256 875 695 945"><i>Mode2 : mode de coordination μ-2 bis-monodentate</i></p>	<p data-bbox="775 624 1390 779">Les deux groupements carboxyle adoptent un mode de coordination bis-monodentate en conformation cis. Le ligand est entouré de deux centres métalliques.</p>
 <p data-bbox="225 1220 730 1290"><i>Mode4 : mode de coordination μ-1 μ-2 monodentate et bidentate pontant</i></p>	<p data-bbox="775 969 1390 1205">Dans ce cas l'un des deux groupements carboxyle adopte un mode de coordination bidentate pontant et l'autre un mode de coordination monodentate. Le ligand est tridentate et est entouré de trois centres métalliques.</p>

II.4. Le ligand DTer

L'acide 2,5-diaminoterephthalique ou (l'acide 2,5-diaminobenzène-1,4-dioïque) symbolisé par H₂(DTer) présente aussi un potentiel de coordination métallique en raison de ses groupements carboxyles qui peuvent donner le DTer⁻ ou le DTer²⁻ en présence d'une base comme le NaOH:

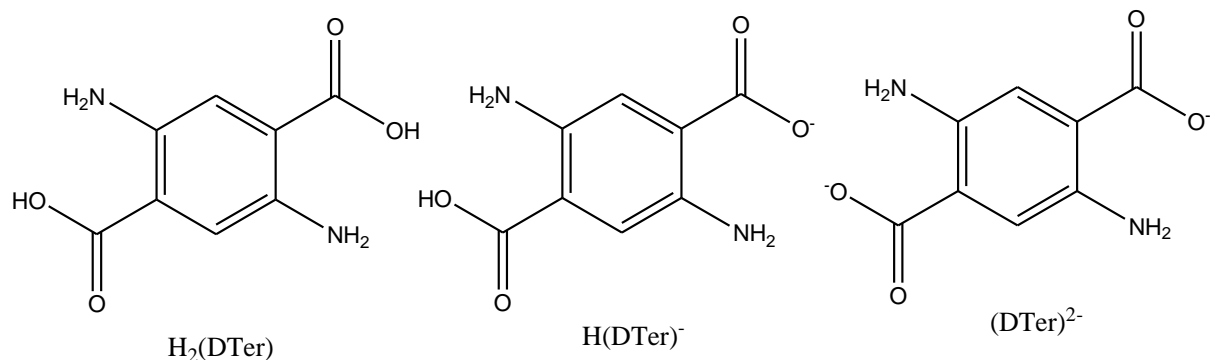


Figure II. 6 : Le H₂(D-Ter) et ses formes monoanionique et dianionique

Dans la littérature ce ligand a été utilisé dans les polymères de coordination avec un autre ligand.

❖ *Sr(DTer) (DMF)* avec DMF : diméthylformamide

Ce composé a été synthétisé par l'équipe de Ying Yang ^[42] en utilisant la méthode solvothermale. Il cristallise dans le système orthorhombique, de groupe d'espace Pmnb avec les paramètres de maille suivants : $a=18.267(1) \text{ \AA}$; $b=7.3169(3) \text{ \AA}$; $c=9.9574(6) \text{ \AA}$; $V=1330.9(1) \text{ \AA}^3$; $Z=4$. Une étude thermique a été effectuée sur ce composé.

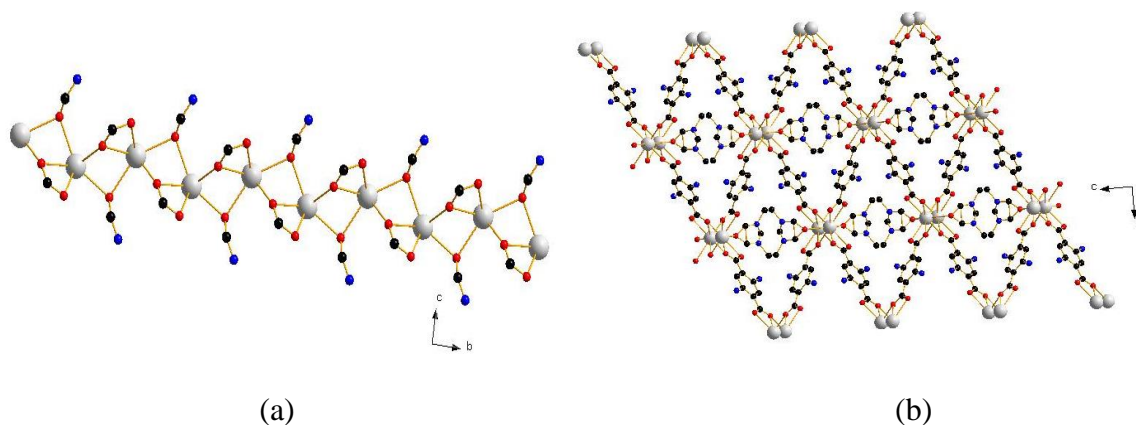
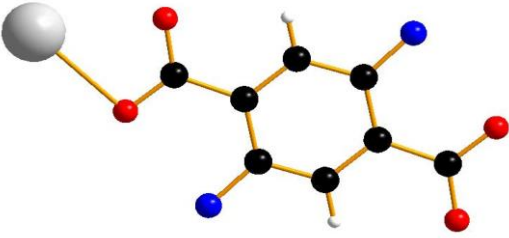
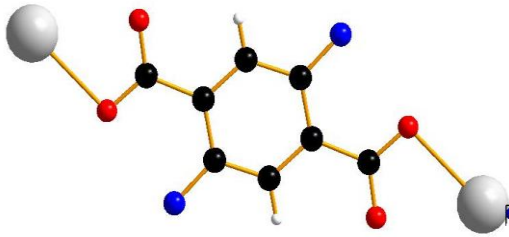
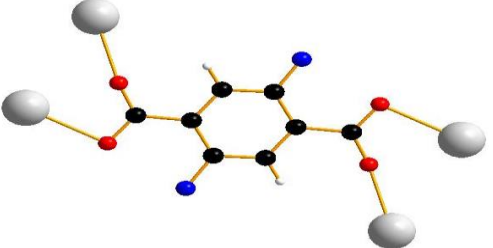
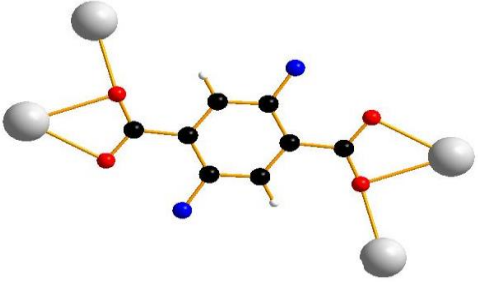


Figure II. 7: Deux exemples de structures de ce composé

La figure (a) montre que les ions Sr²⁺ sont cristallographiquement indépendants liés entre eux d'une part par les atomes d'oxygènes venant du ligand DMF et d'autre part du ligand D-Ter et la figure (b) montre une projection du métal coordonné entre eux par les ligands suivant la direction **(010)**.

Dans ce composé, le ligand adopte différents modes de coordination représentés dans le tableau III.3.

Tableau II. 3 : Mode de coordination du ligand avec les métaux de transition

Mode de coordination	Interprétation
 <p data-bbox="284 593 726 663"><i>Mode 1: mode de coordination $\mu-1$ monodentate</i></p>	<p data-bbox="834 304 1391 421">L'un des groupements carboxyle adopte un mode de coordination monodentate. Le ligand est entouré d'un centre métallique.</p>
 <p data-bbox="284 974 726 1043"><i>Mode 2 : mode de coordination $\mu-1$ bis-monodentate</i></p>	<p data-bbox="834 672 1391 831">Les deux groupements carboxylate adoptent un mode de coordination monodentate, Le ligand est bidentate et est entouré de deux centres métalliques.</p>
 <p data-bbox="231 1355 785 1424"><i>Mode 3 : mode de coordination $(\eta^1-\eta^1)-\mu-2$ Bis-bidentate</i></p>	<p data-bbox="834 1064 1391 1223">Les deux groupements ont un mode de coordination bidentate pontant. Le ligand est tétradentate et est entouré de quatre centres métalliques.</p>
 <p data-bbox="231 1747 785 1816"><i>Mode 4 : mode de coordination $(\eta^2-\eta^1-\mu^2)$ tridentate pontant chélatant</i></p>	<p data-bbox="834 1444 1391 1603">Le ligand est tétradentate et est entouré de quatre métaux. Les deux groupements carboxyliques adoptent un mode de coordination tridentate pontant chélatant.</p>

Chapitre III :
PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les lanthanides sont considérés comme des sphères dures chargées (3+) et les interactions lanthanides / ligands sont de types chimiques car on a la formation de liaison dative ou liaison de coordination. Contrairement aux complexes des éléments de transition pour lesquels les orbitales 3d sont très directionnelles, la géométrie des complexes de terre rare ne dépend pas de la géométrie des orbitales de valence mais dépend plutôt de la répulsion stérique entre les ligands [43].

III.1. Synthèse des matériaux étudiés

III.1.a. Synthèse des produits de départ

- ✓ Chlorure hydraté de terre rare

L'oxyde de terre rare commercial (Ln_2O_3) est mis dans un minimum d'eau. La solution obtenue est ensuite portée à 50°C environ et l'acide chlorhydrique de concentration 3N est ajouté, goutte à goutte et sous agitation magnétique, jusqu'à l'obtention d'une solution limpide qui est alors évaporée à sec. La dissolution du sel ainsi obtenu dans de l'éthanol absolu permet l'élimination de l'excès d'acide chlorhydrique. La cristallisation du sel est alors obtenue par ajout de diéthyl éther (Et_2O). Les poudres sont rincées avec du diéthyl éther puis séchées sous vide sur du silicagel.

Les produits formés sont $\text{LnCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ avec $\text{Ln}=\text{Pr-Gd-Y-Sm-Dy} \dots$ et le rendement est égal à 90 %.

- ✓ Monomère 2-aminotéréphtalate

L'acide 2-aminotéréphtalique (H_2ATer) a été déjà utilisé avec les métaux de transition 3d [44,45] mais aussi avec les terres rares. Notre groupe de recherche, via les travaux de thèse de la doctorante Ngara Diouf est la première à obtenir des polymères de coordination à base de terres rares avec ce ligand.

L'acide 2-aminotéréphtalique commercial (H_2ATer) est mis dans un minimum d'eau distillée, une solution d'hydroxyde de sodium est ajoutée très lentement à la solution aqueuse de l'acide sous agitation magnétique jusqu'à l'obtention d'une solution limpide. Après évaporation à sec, le produit est repris à l'éthanol absolu afin d'éliminer les impuretés. L'addition d'éther permet la précipitation du composé $\text{Na}_2\text{ATer} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ qui est alors filtré, rincé abondamment à l'éther puis séché sous vide.

Le rendement de cette synthèse est de l'ordre de 99%.

Le sel de l'acide 2-aminotéréphtalique est très hygroscopique et il convient de les conserver à l'abri de l'humidité.

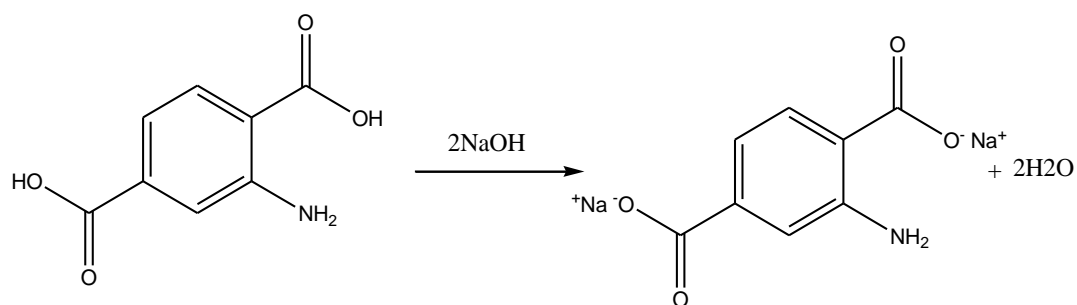


Figure III. 1 : Synthèse du ligand Na_2ATer

✓ Monomère 2,5-diaminotéraphtalate

Ce ligand a été utilisé pour la première fois dans notre équipe durant ce stage de recherche. Le protocole utilisé est le même que celui décrit précédemment pour l'acide 2-aminotéraphtalique.

Le rendement de cette synthèse est de l'ordre de 99%.

Le sel de l'acide 2,5-diaminotéraphtalate est très hygroscopique et il convient de les conserver à l'abri de l'humidité.

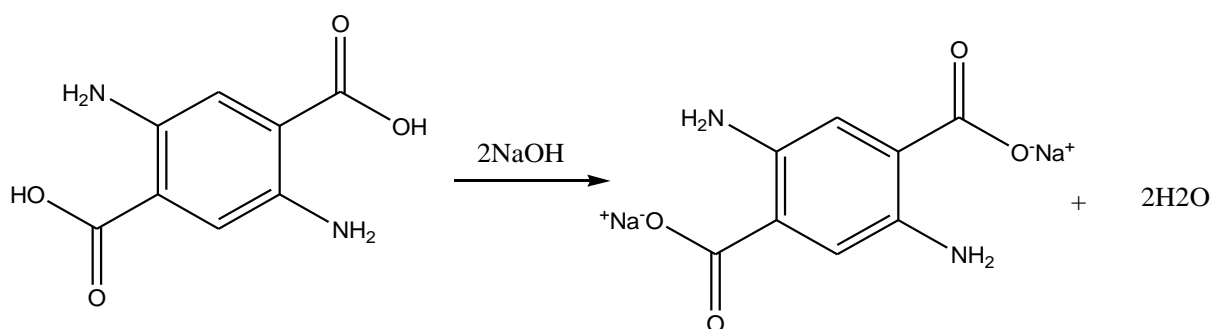


Figure III. 2 : Synthèse du ligand Na_2Dter

III.1.b. Principe de la cristallogenèse

Au cours des travaux réalisés lors de ce stage, deux modes de cristallogenèse ont été mis en application.

Quelle que soit la méthode utilisée, le but recherché a toujours été le même : éviter l'apparition du précipité microcristallin obtenu lors de la mise en présence directe des réactifs et ce, par une mise en présence progressive et contrôlée des réactifs.

Nous nous proposons à présent d'explicitier le fonctionnement de ces deux méthodes.

✓ Synthèse par diffusion lente dans un tube en U

Le tube en U est préalablement rempli d'un pont de gel neutre. Une addition lente des réactifs de part et d'autre du tube (**Figure III.3**) est ensuite réalisée. La migration lente des réactifs à l'intérieur du gel conduit à une cristallisation en leur point de rencontre.

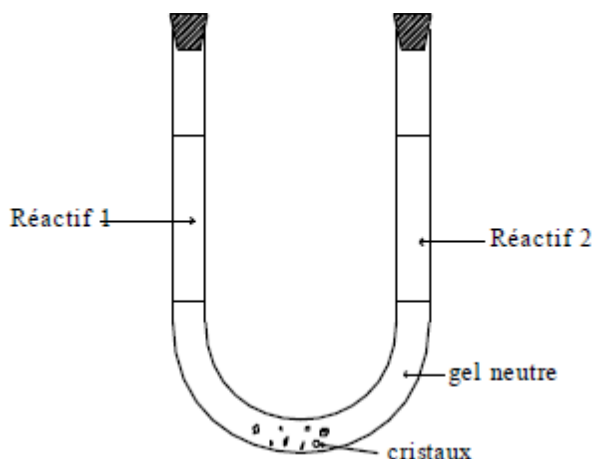


Figure III. 3: Diffusion lente dans un tube en U

✓ Synthèse par diffusion lente dans un tube en H

L'ajout progressif de solvant, l'eau dans notre cas, sur chacun des réactifs permet la formation d'un pont exempt d'espèces réactives. La migration lente par convection des réactifs l'un vers l'autre provoque ensuite une cristallisation en leur point de rencontre. L'ajout de solvant doit être réalisé avec le plus grand soin afin d'éviter toute diffusion prématurée des réactifs dans l'ensemble du tube en H (Figure III.4).

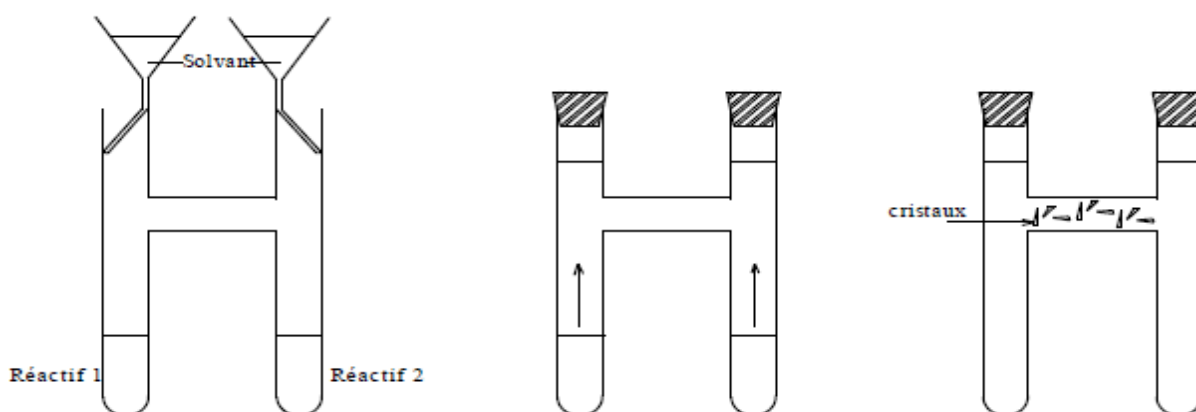


Figure III. 4 : Diffusion lente dans un tube en H

Le gel utilisé lors de nos synthèses est le gel physique agar-agar. Les études faites sur celui-ci sont disponibles en annexe 1.

✓ Facteurs influençant la cristallogenèse :

La cristallogenèse est influencée par différents facteurs :

- La température à laquelle est abandonnée la diffusion est importante puisqu'elle influe sur la vitesse de diffusion des réactifs et sur la réactivité des espèces. Elle doit, de façon générale, être aussi constante que possible.

- La concentration des solutions de réactifs a une influence sur la cristallisation. A l'inverse, le rapport des concentrations est sans influence puisque les réactifs diffusent lentement l'un vers l'autre. Ainsi, avons-nous, généralement, utilisé un rapport 1:1.
- La longueur du pont lorsqu'on réalise des diffusions lentes en tube en U s'est avérée, dans nos systèmes, sans conséquence sur la qualité et la morphologie des cristaux obtenus.

Dans tous les cas, les montages ont été laissés pour cristallisation pendant plusieurs semaines dans un endroit aussi exempt de vibrations que possible et à une température sensiblement constante.



Figure III. 5 : Un exemple de photographie des synthèses réalisées

III.2. Étude cristallographique des composé Ln-ATer-DTer

Les cristaux obtenus, fragiles, ont été scellés en capillaire de Lindemann pour leur étude par diffraction des rayons X sur monocristal.

Les données cristallographiques ont été enregistrées à l'aide d'un diffractomètre à quatre cercles équipé d'un détecteur bidimensionnel incluant un microprocesseur CCD (charge-coupled device), NONIUS Kappa CCD. Il opère avec la radiation $K\alpha$ du molybdène ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) sélectionnée à l'aide d'un monochromateur à lame de graphite. La distance du détecteur au cristal a été de 25,0 mm. L'indexation des réflexions et l'évaluation du fond continu sont réalisées à l'aide du programme DENZO [46].

Les données cristallographiques obtenues lors de ces enregistrements (h, k, l, F^2 et s^2) ont ensuite été traitées à l'aide des logiciels courants de cristallographie. Ainsi, nous avons utilisé les logiciels Olex² [47] pour la résolution structurale et le logiciel Diamond [48] et Mercury [49] pour les dessins cristallographiques.

III.2.1. Composés $\text{Ln}_2(\text{ATer})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ avec $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Nd}$ et Eu

III.2.1.a. Conditions de cristallogenèse

Les cristallogenèses des différents composés $\text{Ln}_2(\text{ATer})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ sont réalisées en tube en U selon les modes opératoires décrits précédemment. Le gel physique agar-agar a été utilisé au cours de ces travaux avec deux différentes concentrations massiques (0,3 % et 0,5 %).

Les réactifs utilisés au cours de nos essais de cristallogenèse ont été les chlorures de terres rares et les sels alcalins de l'acide 2-aminotéraphthalique (H_2ATer). Toutes les synthèses ont été réalisées avec un volume de gel de 35 ml et un volume de réactifs identique (20 mL).

Les conditions d'obtention des monocristaux de ces composés sont répertoriées dans le tableau III.1.

Tableau III. 1: Conditions d'obtention des monocristaux du système $\text{Ln}_2(\text{ATer})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Lanthanides	Type de tube	Gel	Densité du gel (%massique)	Nombre de mol de $\text{Ln}_2\text{Cl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Nombre de moles de $\text{Na}_2\text{ATer} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (mmol)	Morphologie des cristaux
Pr	U	Agar-agar	0,3	¼	¼	Pavés
			0,5	¼	¼	Fibres
Nd	U	Agar-agar	0,3	¼	¼	Fibres
			0,5	¼	¼	Aiguilles
Sm	U	Agar-agar	0,3	¼	¼	Bâtonnets
			0,5	¼	¼	Aiguilles fines
Eu	U	Agar-agar	0,3	¼	¼	Plaquettes
			0,5	¼	¼	Plaquettes

III.2.1.b : Étude cristallochimique

L'étude de ces systèmes nous a conduits à l'obtention d'une nouvelle famille. Tous les quatre composés $\text{Ln}_2(\text{ATer})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ sont isostructuraux et les paramètres de maille sont donnés dans le Tableau III.2.

Les composés $\text{Ln}_2(\text{ATer})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ cristallisent dans le système monoclinique, groupe d'espace $\text{P2}_1/\text{a}$ avec $a = 11,3590(2) \text{ \AA}$, $b = 9,6162(2) \text{ \AA}$, $c = 9,9401(2) \text{ \AA}$, $\beta = 118,723(9)^\circ$ et $Z = 4$.

Ces composés n'ont, à notre connaissance, jamais été structurellement caractérisés. Ils constituent donc les premiers exemples de complexes de coordination de terres rares à base du ligand ATer.

L'enregistrement des données de diffraction des Rayons X n'a pas pu se faire à cause de la mauvaise qualité des cristaux. Des synthèses ont été relancées et les monocristaux obtenus, de qualité suffisante pour une étude par diffraction des rayons X, ont été envoyés récemment pour enregistrement.

Tableau III. 2: Paramètre de maille des composés $Ln_2(ATer)_3 \cdot nH_2O$

Lanthanides	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V Å ³
Pr	11,3590(2)	9,6162(2)	9,9401(2)	118,723(9)	952,16(2)
Nd	11,2840(1)	9,6170(2)	9,9441(2)	118,530(5)	948,08(2)
Sm	11,2181(2)	9,6552(3)	9,9434(2)	118,654(4)	945,10(4)
Eu	11,2730(2)	9,7820(2)	9,9564(2)	118,553(4)	945,13(3)

III.2.2. Composés $Ln_2(DTer)_3 \cdot nH_2O$ avec Ln= Y, Tb, Pr, Dy, Ho

III.2.2.a. Conditions de cristallogenèse

Nous avons utilisé le même protocole expérimental que dans le cas des composés $Ln_2(ATer)_3 \cdot nH_2O$. Les réactifs utilisés au cours de ces essais de cristallogenèse sont aussi des chlorures hydratés de terres rares $Ln_2Cl_3 \cdot 6H_2O$ et le sel du ligand avec les mêmes proportions. Les conditions d'obtention des monocristaux de ces composés sont répertoriées dans le tableau III.3.

Tableau III. 3 : Conditions d'obtention des monocristaux du système $Ln_2(DTer)_3 \cdot nH_2O$

Lanthanes	Type de tube	Gel	Densité du gel (% massique)	Nombre de moles de $Ln_2Cl_3 \cdot nH_2O$ (mmol)	Nombre de moles de $Na_2DTer \cdot nH_2O$ (mmol)	Morphologie des cristaux
Y	U	Agar-agar	0,3	¼	¼	Microcristaux
			0,5	¼	¼	Plaquettes
Tb	U	Agar-agar	0,3	¼	¼	Aiguilles fines et plaquettes
			0,5	¼	¼	Plaquettes
Pr	U	Agar-agar	0,3	¼	¼	Bâtonnets
			0,5	¼	¼	Bâtonnets
Dy	U	Agar-agar	0,3	¼	¼	Microcristaux
			0,5	¼	¼	Pavés hexagonaux
Ho	U	Agar-agar	0,3	¼	¼	Aiguilles fines
			0,5	¼	¼	Plaquettes

III.2.2.b. Étude cristallographique

L'étude de ces systèmes nous a conduits à l'obtention de deux nouvelles familles sous forme de monocristaux de qualité suffisante pour une étude par diffraction des rayons X.

Les deux familles de composés sont les suivantes :

- $\text{Ln}_2(\text{DTer})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ avec $\text{Ln} = \text{Tb}$ et Pr (Famille 1)
- $\text{Ln}_2(\text{DTer})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ avec $\text{Ln} = \text{Y}$, Dy et Ho (Famille 2)

Les résolutions structurales en cours sont effectuées sur le composé du Terbium pour la famille 1 et sur celui de l'Yttrium pour la famille 2.

Le composé $\text{Tb}_2(\text{DTer})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace C2 avec $a = 13,9935(3) \text{ \AA}$, $b = 11,4245(4) \text{ \AA}$, $c = 10,0504(2)$, $\beta = 124,8264(17)^\circ$ et $Z = 4$.

Le composé $\text{Y}_2(\text{DTer})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ quant à lui cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace P-1 avec $a = 10,1419(10) \text{ \AA}$, $b = 8,9131(10) \text{ \AA}$, $c = 7,3971(10) \text{ \AA}$, $\alpha = 106,77(5)^\circ$, $\beta = 98,83(7)^\circ$, $\gamma = 107,26(12)^\circ$ et $Z = 2$.

Les paramètres de maille des composés formant ces familles sont donnés dans les Tableaux III.4 et III.5.

Ces composés n'ont également, à notre connaissance, jamais été structurellement caractérisés. Ils constituent donc les premiers exemples de complexes de coordination de terres rares à base du ligand DTer.

Tableau III. 4: Paramètres de maille des composés $\text{Ln}_2(\text{DTer})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ avec $\text{Ln} = \text{Tb}$ et Pr

Lanthanes	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)
Tb	13,9935(3)	11,4245(4)	10,0504(2)	124,8264(17) °	1318,95(7)
Pr	13,8723(2)	11,2389(4)	10,1234(1)	125,1145(17) °	1318,65(5)

Tableau III. 5: Paramètres de maille des composés $\text{Ln}_2(\text{DTer})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ avec $\text{Ln} = \text{Y}$, Dy et Ho

Lanthanes	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	V(Å ³)
Y	10,1419(10)	8,9131(10)	7,3971(10)	106,77(5)	98,83 (7)	107,26 (12)	590,10(12)
Dy	10,2312(10)	8,6456(11)	7,5422(11)	106,52(6)	99,530(5)	107,65 (11)	590,14(10)
Ho	10,6512(9)	8,7542(10)	9,3465(10)	106,45(7)	98,72(8)	107,96(12)	991,15(8)

III.2.3 : Composé $Y(ATer)(DTer)_{0,5} (H_2O)_3 \cdot 2H_2O$

Nos travaux consacrés à la synthèse et l'étude de nouveaux matériaux moléculaires à base de lanthanides et de ligands aminotéréphtalates, absents de la littérature, ont été motivés par une raison primordiale qui est de tester de nouvelles méthodes de cristallisation en milieu gel notamment la diffusion lente en tube en U.

Les résultats obtenus précédemment nous ont motivés à tenter l'utilisation simultanée des deux ligands avec plusieurs terres rares dans le but d'obtenir de nouveaux composés uniques afin d'étudier en détail leur structure cristalline et d'explorer les propriétés physiques.

Dans ce paragraphe nous allons ainsi exposer la synthèse et la caractérisation structurale d'un composé unique qui n'a, à notre connaissance, jamais été structuralement caractérisé.

III.2.3.a. Conditions de cristallogenèse

Les cristallogenèses des différents composés du système $Ln-(ATer)-(DTer) \cdot 2H_2O$ sont réalisées en tube en U selon les modes opératoires décrits précédemment.

Nous avons obtenu des cristaux pour l'ensemble des terres rares utilisées. Par contre l'enregistrement n'a été fait pour le moment que pour le composé de l'Yttrium.

Les conditions d'obtention des monocristaux de l'ensemble de cette étude sont regroupées dans le Tableau An 4-1 de l'annexe 4 et celles du composé $Y(ATer)(DTer)_{0,5} (H_2O)_3 \cdot 2H_2O$ sont répertoriées dans le Tableau III.6.

Tableau III. 6: Conditions d'obtention des monocristaux du système $Y(ATer)(DTer)_{0,5} (H_2O)_3 \cdot 2H_2O$

Lanthanes	Type de tube	Gel	Densité du gel (% massique)	Nombre de moles de $Ln_2Cl_3 \cdot nH_2O$ (mmol)	Nombre de moles de $Na_2ATer \cdot nH_2O + Na_2DTer \cdot nH_2O$ (mmol)	Morphologie des cristaux
Y	U	Agar-agar	0,3	1/4	1/4	Bâtonnets
			0,5	1/4	1/4	Bâtonnets

A l'issue de ces synthèses les cristaux obtenus avec le Y, de qualité suffisante, ont été pour une étude par diffraction des rayons X sur monocristal. L'enregistrement des autres cristaux se fera très prochainement.

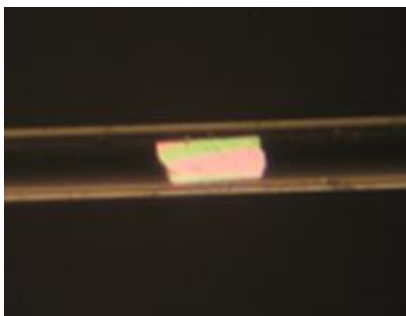


Figure III. 6 : Photographie d'un monocristal du $[Y(ATer)(DTer)_{0,5}(H_2O)_3].2H_2O$ dans un capillaire de Lindemann

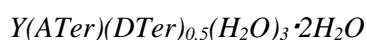
III.2.3.b. Étude cristallographique

L'étude de ces systèmes nous a conduit à l'obtention d'un composé unique qui n'a, à notre connaissance jamais été structuralement caractérisé.

Le composé $Y(ATer)(DTer)_{0,5}(H_2O)_3.2H_2O$ cristallise dans le système triclinique, groupe d'espace P-1 et $Z=2$ avec $a = 8,7546(8)\text{Å}$, $b = 9,7889(9)\text{Å}$, $c = 10,4438(10)\text{Å}$, $\alpha = 100,47(0)^\circ$, $\beta = 107,59(0)^\circ$, $\gamma = 105,34(0)^\circ$ et $Z = 2$. Les informations relatives à la résolution structurale aux positions atomiques font l'objet des tableaux III.7, III.8, respectivement. Les déplacements atomiques des atomes indépendants font l'objet du tableau en annexe 2 (**tableau An 2-1**).

Tous les atomes d'hydrogènes ont été affinés anisotropiquement.

Tableau III. 7: Données cristallographiques relatives à l'enregistrement du composé



Experimental data for the X-ray diffraction study of $Y(ATer)(DTer)_{0.5}(H_2O)_3 \cdot 2H_2O$	
Molecular formula	$YO_{11}H_{18}C_{12}N_2$
Formula weight ($g \cdot mol^{-1}$)	455.187
Crystal dimensions (mm)	0.07 x 0.08 x 0.10
Temperature (K)	293
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1 ($n^{\circ}2$)
a (Å)	8.7546(8)
b (Å)	9.7889(9)
c (Å)	10.4438(10)
α ($^{\circ}$)	100.47(0)
β ($^{\circ}$)	107.59(0)
γ ($^{\circ}$)	105.34(0)
V (Å ³)	788.69(160)
Z	2
D _{calc} ($g \cdot cm^{-3}$)	1.916
F(000)	391
μ (cm^{-1})	1.948
Radiation	Monochromated Mo K α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)
hkl Range	$-11 \leq h \leq 11$; $-12 \leq k \leq 12$; $-13 \leq l \leq 13$
θ Range ($^{\circ}$)	$2.134 \leq \theta \leq 27.48$
Data collected	15094
Observed data	3371
Parameters refined	245
R ^a (%)	4.88
R _w ^b (%)	17.25
Goodness of fit	1.520
Final shift/error	0.000
Cambridge data set number	199964

^aR₁ = $\Sigma[|F_o| - |F_c|] / \Sigma|F_o|$
^bR_w = $[\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2 / \Sigma w|F_o|^2]^{1/2}$
 $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0650 \times P)^2 + 42.0485 \times P]$ where $P = (F_o^2 + 2 \times F_c^2) / 3$

Tableau III. 8: Position atomique dans le composé $[Y(ATer)(DTer)_{0,5}(H_2O)_3] \cdot 2H_2O$

Atomes	x/a	y/b	z/c	Atomes	x/a	y/b	z/c
Y0AA	0.02454	0.76053	0.48913	C4AA	-0.48813	0.35504	-0.15077
O0AA	0.00906	1.06122	0.35971	C5AA	-0.43828	0.25677	0.04975
O1AA	-0.18766	0.29018	0.31770	C0AA	0.02332	0.96251	0.27377
O2AA	-0.74682	0.24484	-0.35112	C6AA	0.02332	0.96251	0.27377
O3AA	0.28393	0.96998	0.59259	H6AC	-0.13502	0.56577	0.10833
H3AA	0.37008	0.94076	0.62569	C1	-0.60385	0.35073	-0.29224
H3AB	0.28201	1.02717	0.66630	C7AA	-0.05781	1.08324	0.08452
O4AA	-0.08072	0.52988	0.34322	H7AC	-0.09748	1.13996	0.14251
O5AA	0.04855	0.84822	0.30117	C8AA	-0.33116	0.47349	-0.08097
O6AA	0.25012	0.69282	0.42312	H8AA	-0.29140	0.54323	-0.12629
H6AA	0.20911	0.60103	0.37188	N	-0.49166	0.14335	0.10539
H6AB	0.20911	0.60103	0.37188	HA	-0.42994	0.16974	0.19550
O7AA	-0.17772	0.62154	0.57694	HB	-0.59962	0.12625	0.09358
H7AA	-0.12809	0.63509	0.66644	N1	0.13451	0.79661	0.08809
H7AB	-0.20423	0.52723	0.53974	H1A	0.16956	0.74345	0.03333
O8AA	-0.55799	0.45057	-0.34678	H1B	0.14223	0.78367	0.17072
C9AA	0.01161	0.98090	0.13255	O2	-0.62007	0.26406	0.30132
C	0.07067	0.89529	0.04648	H2A	-0.60790	0.35661	0.30863
C1AA	-0.17936	0.40055	0.27111	H2B	-0.52251	0.25169	0.31263
C2AA	-0.28771	0.37826	0.12186	O3	0.43319	1.10100	0.40602
C3AA	-0.53807	0.25084	0.08598	H3A	0.37952	1.16424	0.40263
H3AC	-0.64359	0.17212	0.13457	H3B	0.52564	1.13519	0.38970

Comme précédemment cité, le composé $Y(ATer)(DTer)_{0,5}(H_2O)_3 \cdot 2H_2O$ n'a, à notre connaissance, jamais été structuralement caractérisé. Il constitue donc le premier exemple de polymère de coordination à base de terres rares contenant les ligands ATer et DTer tridimensionnel. Sa structure cristalline est construite par des canaux à sections losanges de diamètre de l'ordre de 11 Å se développant suivant l'axe \vec{b} (**Figure III.7**). Chaque section est formée de 4 ions Y^{3+} aux sommets et reliés d'une part par des groupements 2,5-diaminotéréphthalato et d'autre part par des groupements 2-aminotéréphthalato formant les côtés. Chaque côté de ces losanges est commun à deux d'entre eux.

Une projection de la structure selon l'axe cristallographique \vec{c} (**Figure III.8**) montre que ces canaux à section losange sont reliés entre eux par des ligands ATer assurant ainsi la tridimensionnalité de l'édifice.

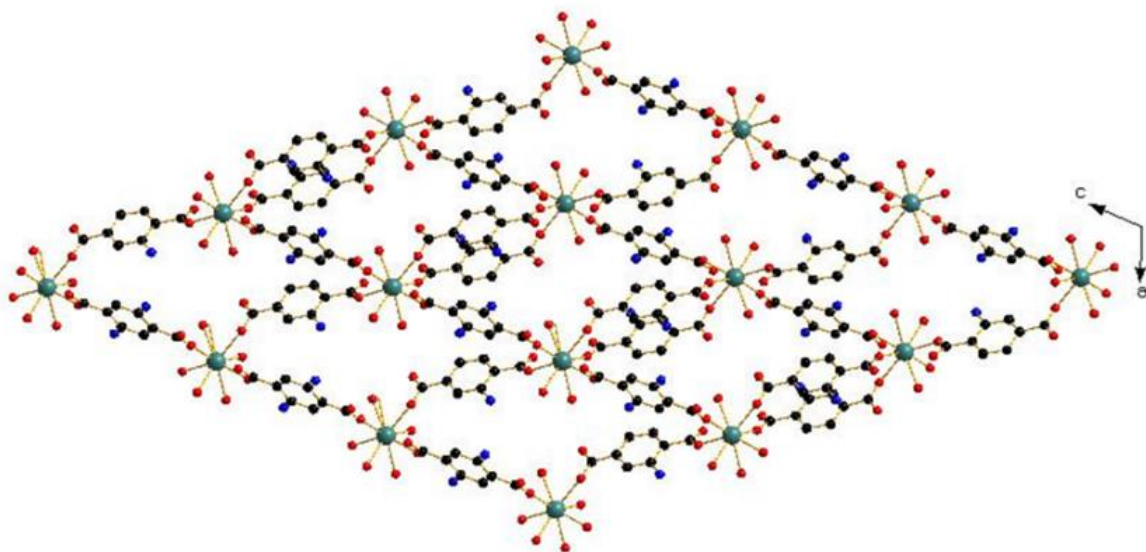


Figure III. 7 : Projection de la structure de $Y(ATer)(DTer)_{0,5}(H_2O)_3 \cdot 2H_2O$ selon l'axe \vec{b} montrant les canaux à section losange. Les molécules d'eau de cristallisation ont été omises dans un souci de clarté.

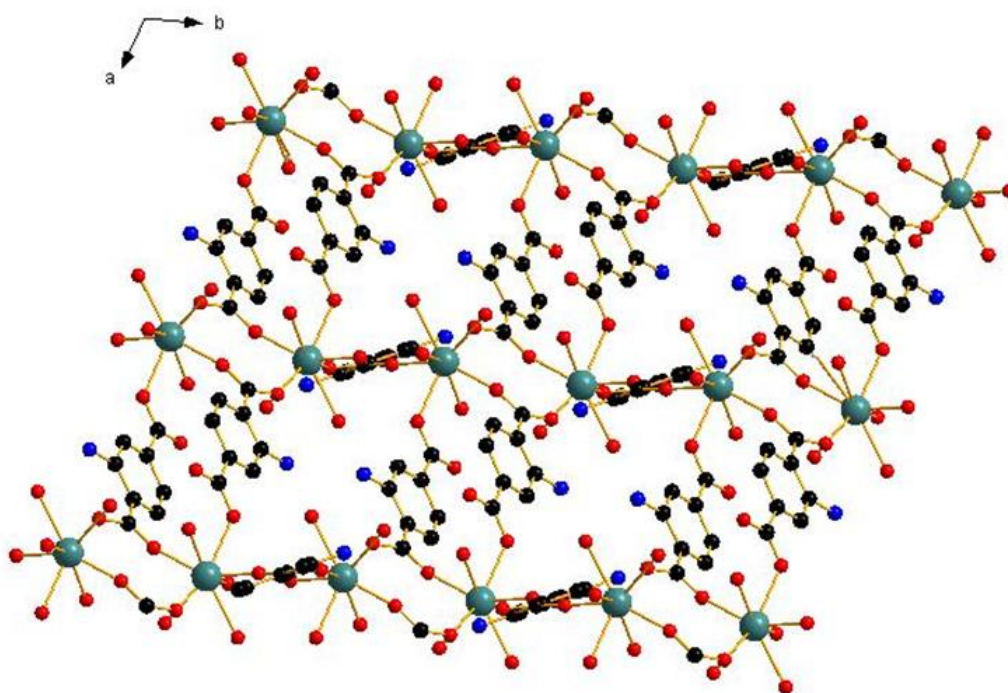


Figure III. 8 : Vue en perspective selon l'axe \vec{c} montrant la jonction des sections losanges ; les molécules d'eau de cristallisation ont été omises dans un souci de clarté.

L'originalité de cette structure ne réside donc pas dans son motif moléculaire en losange, mais la manière dont ces canaux sont reliés entre eux au sein du réseau cristallin assurant ainsi la tridimensionnalité de l'édifice. Notons que les molécules d'eau retenues par les canaux à section losange présentent des facteurs d'agitation thermique un peu élevés.

La représentation de l'unité asymétrique montre clairement que l'atome d'yttrium est octacoordiné (**Figure III.8**) par 5 atomes d'oxygène provenant de fonctions carboxylates dont 3 issues de ligands ATer²⁻ et 2 des ligands DTer²⁻ (**O0AA, O1AA, O2AA, O4AA, O5AA**) et de 3 atomes d'oxygène provenant de molécules d'eau de coordination (**O3AA, O6AA, O7AA**), le tout formant un dodécaèdre déformé (**Figure III.9**). Les distances Y-O varient entre 2,213 Å et 2,4828 Å.

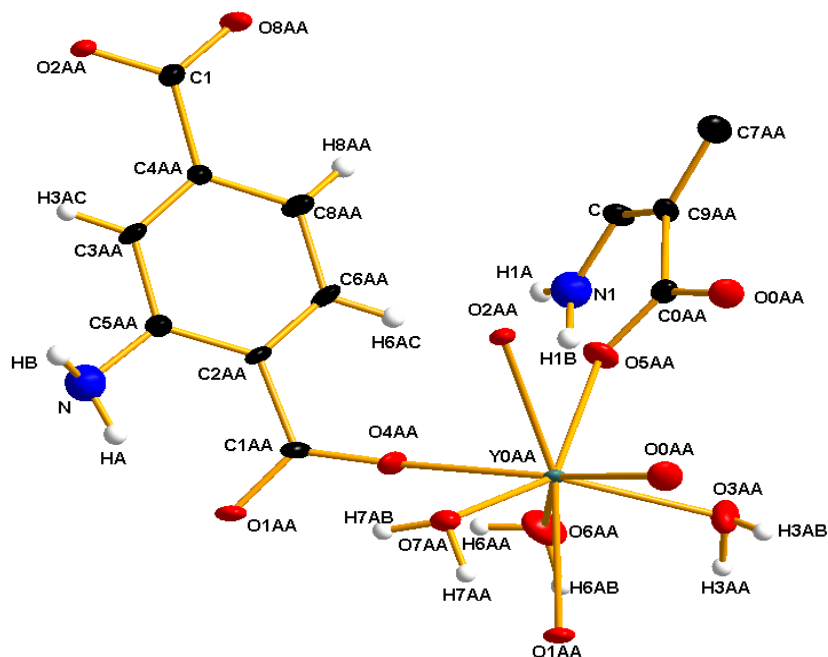


Figure III. 9: Unité asymétrique du composé $Y(ATer)(DTer)_{0,5}(H_2O)_3 \cdot 2H_2O$

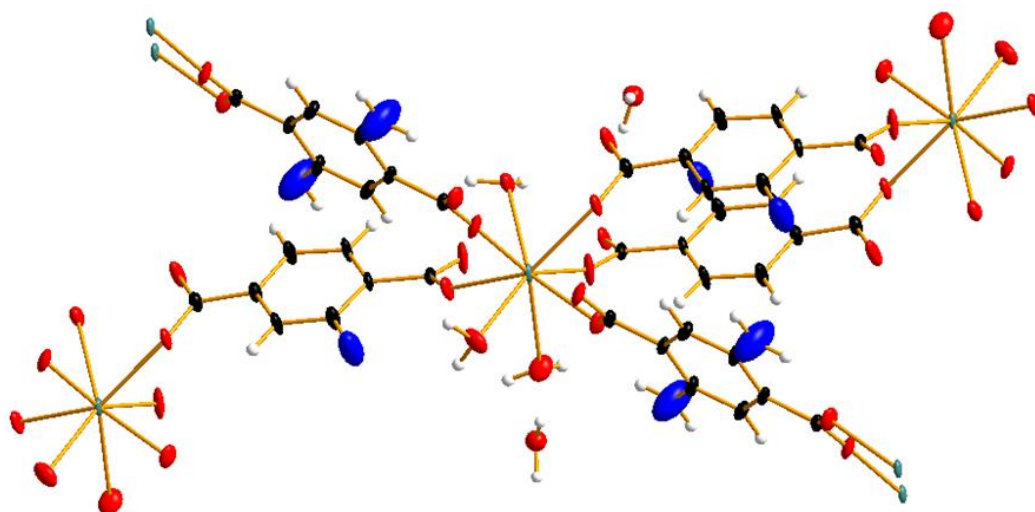


Figure III. 10 : Unité asymétrique étendue du composé $Y(ATer)(DTer)_{0,5}(H_2O)_3 \cdot 2H_2O$

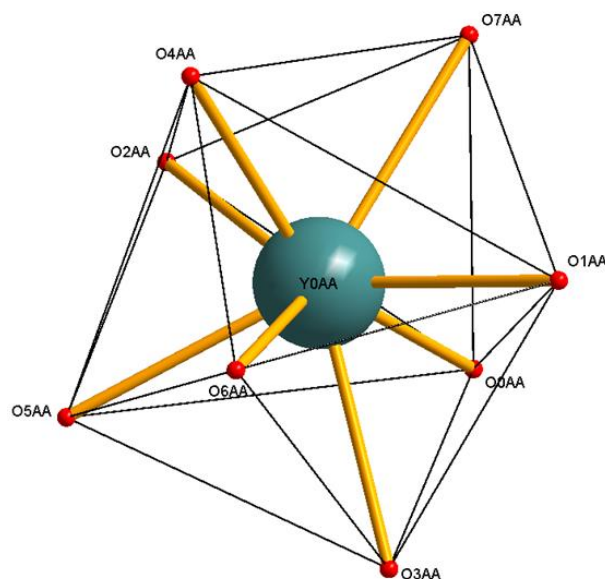


Figure III.11: Polyèdre de coordination de l'ion Yttrium (III)

Tableau III. 9 : Distances interatomiques dans le polyèdre de coordination de l'ion Yttrium (III)

Atomes	Distance(Å)
Y0AA-O4AA	2,2513
Y0AA-O0AA	2,2748
Y0AA-O1AA	2,3137
Y0AA-O5AA	2,3240
Y0AA-O3AA	2,4032
Y0AA-O2AA	2,4038
Y0AA-O7AA	2,4470
Y0AA-O6AA	2,4828

Modes de coordination des ligands dans la structure $Y(ATer)(DTer)_{0,5}(H_2O)_3 \cdot 2H_2O$

Les ions Ln^{3+} sont des acides durs et oxophiles donc ils ont une affinité avec les ligands contenant des atomes d'oxygène donneurs (eau (H_2O), carboxylates (COO^-), hydroxyle (OH^-)). Ces ligands comme nous l'avons déjà vu dans le chapitre II sont des bases durs et peuvent se coordiner de diverses manières pour donner de multiples structures cristallines.

Le ligand ATer (L1) :

Le ligand L1 adopte deux modes de coordination dont l'un des groupements carboxylates adopte un mode de coordination bidentate pontant (syn, syn ($\eta^1 : \eta^1$)- μ^2) et l'autre un mode de coordination monodentate μ_1 (**figure III.11**). Le ligand est tridentate et est entouré de trois centres métalliques.

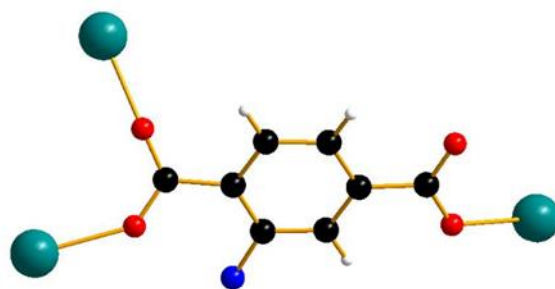


Figure III. 12: Mode de coordination $(\eta^1 : \eta^1)-\mu^2-\mu_1$ bidentate pontant et monodentate

Le ligand DTer (L2) :

Le ligand L2 quant à lui est centrosymétrique et adopte un mode de coordination bis-bidentate pontant $(\eta^1-\eta^1)-\mu_2$ (**figure III.12**). Le ligand est tétradentate et est entouré de quatre centres métalliques. Il présente des fonctions jouant le rôle de pont carboxylates conventionnels.

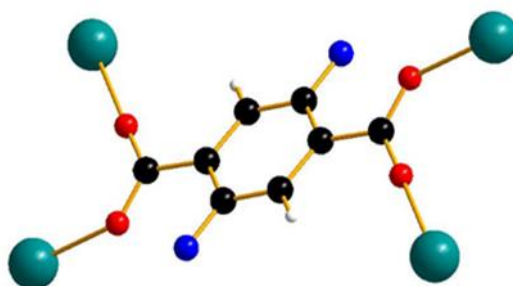


Figure III. 13 : Mode de coordination $(\eta^1-\eta^1)-\mu_2$ bis-bidentate pontant

Le mode de coordination du ligand $ATer^{2-}$ a été déjà rencontré dans la littérature. Par contre le mode de coordination bis-bidentate pontant du ligand DTer n'a jamais été relaté dans la structure.

Les distances et les angles valenciels autour des ligands sont donnés en annexe 3 (tableau An3-1 et tableau An3-2).

Pour conclure ce paragraphe, nous rappelons que nous avons synthétisé le premier exemple de polymères de coordination à base de lanthanide et des ligands 2-aminotéréphthalte et 2,5-diaminotéréphthalate présentant une structure tridimensionnelle. Cette présente étude a permis une interprétation détaillée de la structure cristalline du composé $Y(ATer)(DTer)_{0,5}(H_2O)_3 \cdot 2H_2O$. Cette nouvelle famille présente une structure cristalline en canaux losanges. La particularité de la structure est à trouver dans la manière dont ces motifs en losange sont reliés au sein du réseau cristallin assurant ainsi la tridimensionnalité de l'édifice.

**CONCLUSION ET
PERSPECTIVE**

L'objectif principal de ce présent travail repose sur la synthèse par diffusion lente en milieu gel et la caractérisation structurale de nouveaux matériaux moléculaires à base de lanthanides et de ligands aminotéréphtalates. L'étude structurale a été effectuée en utilisant les techniques de diffraction des rayons X sur monocristal.

Au cours de ce travail, nous avons obtenu :

- une nouvelle famille de composés avec le ligand 2-aminotéréphtalate $\text{Ln}_2(\text{ATer})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ avec $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Nd}$ et Eu qui cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace $\text{P}2_1/\text{a}$ ($\text{N}^\circ 14$). Ces composés n'ont, à notre connaissance, jamais été structurellement caractérisés. L'enregistrement des données de diffraction des Rayons X n'a pas pu se faire à cause de la mauvaise qualité des cristaux. Des synthèses ont été relancées et les monocristaux obtenus, de qualité suffisante pour une étude par diffraction des rayons X, ont été envoyés récemment pour enregistrement.
- deux nouvelles familles de composés isostructuraux avec le ligand 2,5-diaminotéréphtalate (DTer): $\text{Ln}_2(\text{DTer})_3(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ avec $\text{Ln} = \text{Tb}$ et Pr (Famille 1) qui cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace $\text{C}2$ ($\text{N}^\circ 5$) et $\text{Ln}_2(\text{DTer})_3(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ avec $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Dy}$ et Ho (Famille 2) qui cristallise quant à lui dans le système triclinique, groupe d'espace $\text{P}-1$ ($\text{N}^\circ 2$). Les résolutions structurales de ces différents composés sont en cours.
- un composé unique avec les ligands 2-aminotéréphtalate et 2,5-diaminotéréphtalate : $\text{Y}(\text{ATer})(\text{DTer})_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ qui cristallise dans le système triclinique, groupe d'espace $\text{P}-1$ ($\text{N}^\circ 2$). Il constitue donc le premier exemple de polymère de coordination tridimensionnel à base de terre rare et des ligands ATer et DTer. Sa structure cristalline est construite par des canaux à sections losanges de diamètre de l'ordre de 11 Å se développant suivant l'axe \vec{b} dans lesquels sont insérées les molécules d'eau de cristallisation. Ces canaux à section sont reliés entre eux par des ligands ATer assurant ainsi la tridimensionnalité de l'édifice. A l'issue de ce travail, les perspectives offertes par ces types de systèmes semblent extrêmement nombreuses. Il serait en effet intéressant :
 - ✓ de finir les résolutions structurales en cours et d'achever la caractérisation des composés $\text{Ln}_2(\text{ATer})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$;
 - ✓ De faire l'étude sur poudre de l'ensemble des familles obtenues avec toute la série des terres rares afin d'élargir ces dernières ;

- ✓ d'étudier la stabilité thermique des matériaux obtenus ;
- ✓ de faire des mesures de porosité ainsi que de luminescence pour exploiter l'ensemble des propriétés physiques offertes par ces matériaux ;
- ✓ et enfin de synthétiser des composés hétéro-polynucléaires avec ces différents ligands pour comprendre les phénomènes d'interactions intermétalliques qui bien que souvent invoqués, sont encore très mal compris. La flexibilité importante en termes de composition que peuvent offrir ces systèmes devrait être un atout majeur.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] C. Janiak. « Engineering coordination polymers towards applications ». *Dalton Trans*, 2781–2804, **2003**.
- [2] O.-M. Yaghi, H.-L. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 10401, **1995**.
- [3] S. Surblé, C. Serre, F. Millange, G. Férey, *Solid State Sci.*, 8, 413, **2006**.
- [4] A.Y. Robin and K. M. Fromm. « Coordination polymer networks with o- and n-donors: What they are, why and how they are made ». *Coord Chem Rev*, 250, 2127–2157, **2006**.
- [5] R. J. Hill, D. L. Long, P. Hubberstey, M. Schröder and N. R. Champness. « Lanthanide coordination frameworks: Opportunities and diversity ». *J Solid State Chem*, 178, 2414–2419, **2005**.
- [6] K. Bernot, F. Pointillart, P. Rosa, M. Etienne, R. Sessoli, D. Gatteschi, *Chem. Commun.*, 46, 6458, **2010**.
- [7] M. Andruh, J.-P. Costes, C. Diaz, S. Gao, *Inorg. Chem.*, 48, 3342, **2009**.
- [8] M.-G. Walter, E.-L. Warren, J.-R. Mckone, S.-W. Boettcher, Q. Mi, E.-A. Santori, N.-S. Lewis, *Chem. Rev.*, 110, 6446, **2010**.
- [9] X. Fan, S. Freslon, C. Daiguebonne, L. Le Polles, G. Calvez, K. Bernot, Y. Xi, G. Huang, O. Guillou, *Inorg. Chem.*, 54, 5534, **2015**.
- [10] F. Le Natur, G. Calvez, C. Daiguebonne, O. Guillou, K. Bernot, J. Ledoux, L. Le Pollés, C. Roiland, *Inorg. Chem.*, 52, 6720, **2013**.
- [11] J. Sienkiewicz-Gromiuk, L. Mazur, A. Bartyzel, Z. Rzaczyńska, *J Inorg Organomet Polym* 1325-1331, **2012**.
- [12] N. Kerbellec, D. Kustaryono, V. Haquin, M. Etienne, C. Daiguebonne, O. Guillou, *Inorg. Chem.*, 48, 2837, **2009**.
- [13] Q.-Y. Yang, M. Pan, S.-C. Wei, K. Li, B.-B. Du, C.-J. Su, *Inorg. Chem.*, 54, 5707, **2015**.
- [14] Mern.gouv.qc.na (mine, métaux) propriété terre rare.
- [15] www.sociétéchimiquedefrance.fr (consulté le 13/09/2020).
- [16] Nicolas WEIBEL, thèse de doctorat à l'université Louis Pasteur –Strasbourg¹, **2005**.
- [17] I. Badiane, thèse de doctorat à l'université Assane Seck de Ziguinchor, **2017**.
- [18] S. Siekierski, *Pol. J. Chem.*, 66, 215, **1992**.
- [19] D. Maurel, thèse de doctorat, Montpellier I, **2006**.
- [20] C. Marchal, thèse de doctorat à l'université Joseph Fourier, Grenoble¹ **2008**.
- [21] J.-C. Bunzli, *Rare Earths*. Madrid: Editorial Complutense, **1998**.
- [22] Shannon, R. D., Prewitt, C. T. *Acta Cryst. B*25, 925-945, **1969**.

- [23] Chapman, Hall, *Physics of Rare Earth Solids*, Taylor and Darby **1972**.
- [24] A. Nonat, thèse de doctorat à l'université Joseph Fourier, Grenoble ¹, **2007**.
- [25] W. C.-W. Chan, S.-M. Nie, *Science*, 281, 2016, **1998**.
- [26] F.-S. Richardson, *Chem. Rev.*, 82, 541, **1982**.
- [27] LR. Morss. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. North-Holland, 827. KA.Gschneidner and L.Eyring, **1976**.
- [28] J. B. Ainscough and al. « Europia Ceramics for use as Fast Reactor Neutron Absorbers ». *Ceramurg Intern*, 18, 3, **1977**.
- [29] Goodfellow. Tous les matériaux pour la Recherche, l'Industrie et la Protection. <http://www.goodfellow.com/F/Yttrium.html/> [page consultée le 10/10/2020].
- [30] J. L. Sommerdijk and A. Brill. « Efficiency of Dy³⁺ -Activated Phosphors ». *J. Electrochem.Soc*, 952, 122(7), **1975**.
- [31] L. G. Rubin and al., « T DC magnetic Field produced in a Hybrid Magnet with Holmium Pole Pieces ». *Appl.Phys.Lett*, 49, 49(1), **1986**.
- [32] LR. Morss. *Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earths*. North-Holland, vol. 6. KA.Gschneidner and L.Eyring, **1984**.
- [33] M.-P. Suh, H.-J. Park, T.-K. Prasad, D.-W. Lim, *Chem. Rev.*, 112, 782, **2012**.
- [34] O.-M. Yaghi, H.-L. Li, *J. Am. Soc.*, 117, 10401, **1995**.
- [35] F. Mu, Y. Huang, K.-S. Walton, *J Mater Chem*, 22, 10172, **2012**.
- [36] M.-G. Walter, E.-L. Warren, J.-R. Mckone, S.-W. Boettcher, Q. Mi, E.-A. Santori, N.-S. Lewis, *Chem. Rev.*, 110, 6446, **2010**.
- [37] K. Bru, P. Christmann, J. F. Labbe, G. Lefebvre, « Panorama mondial 2014 du marché des Terres Rares. Rapport public. BRGM/RP-65330-FR. 194, 58, 32 », **2015**.
- [38] S. Quici, M. Cavazzini, G. Marzanni, G. Accorsi, N. Armaroli, B. Ventura, F.Barigelletti, *Inorg. Chem.*, 44, 529, **2005**.
- [39] M. Shi, F. Li, T. Yi, D. Zhang, H. Hu, C.-H. Huang, *Inorg. Chem.*, 44, 8929, **2005**.
- [40] L. Prodi, M. Maestri, R. Ziessel, V. Balzani, *Inorg. Chem.*, 30, 3798, **1991**.
- [41] Z. Rzqczynska*, M. Wozniak, W.Wolodkiewicz, A.Ostasz and S. Pikus, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 913, 951–956, **2008**.
- [42] Ying Yang, Rijia Lin, Lei Ge, Lei Hou, Paul Bernhardt, Thomas E. Rufford, Shaobin Wang, Victor Rudolph, Yaoyu Wangb and Zhonghua Zhu *Journal of The Royal Society of Chemistry* **2015**.
- [43] Xiao Fan, thèse de doctorat à l'INSA de Rennes, **2014**.

- [44] M. Camara, thèse de doctorat à l'INSA de Rennes, **2004**.
- [45] K. Jiang, L. F. Ma, X.-Y. Sun and L.-Y. Wang, *Crystengcomm*, 13, 330-338, **2011**.
- [46] Otwinowski, Z. et Minor, W. *Methods in Enzymology*, Vol. 276, Macromolecular Crystalligraphy, Part A, edited by C. W. Carter Jr et R. M. Sweet, pp. 307-326. New York Academic Press, **1997**.
- [47] Burla, M. C., Camalli, M., Carrozini, B., Cascarano, G. L., Giacovazzo, C., Polidori, G & Spagna, R. *J. Appl. Cryst.* 36, 1103, **2003**.
- [48] Brandeng, K. [or Brandenburg, K. & Purtz, H., or Brandenburg, K. & Berndt, M.]. DIAMOND. Cryst Impact GbR, Bonn, Germany. [Avoid using the reference W. T. Pennington. *J. Appl. Cryst.* 32, 1028-1029 as this is just a software review], **1999**.
- [49] Macrae, C. F., Edgington, P. R., McCabe, P., Pidcock, E., Shields, G. P., Taylor, R., Towler, M. & van de Streek, J. *J. Appl. Cryst.* 39, 453-457, **2006**.

ANNEXES

Annexe 1 : Les gels

L'utilisation de gels dans la synthèse de monocristaux est apparue lorsque les chimistes ont eu besoin d'obtenir des monocristaux de produits difficiles à cristalliser par les méthodes conventionnelles.

Par définition un gel est un solide qui peut avoir des propriétés allant de mou et ductile à dur et cassant. Au niveau microscopique, ce sont des systèmes réticulés de longues chaînes moléculaires (macromolécules, souvent le type de polymères) diluées, ne présentant aucun écoulement lorsqu'ils sont à l'état stable. En masse, les gels sont principalement constitués de liquide, mais ont un comportement proche de celui des solides grâce à leur réseau tridimensionnel enchevêtré au sein du liquide. Ce sont ces enchevêtrements qui donnent aux gels leur structure et contribuent à leur adhérence.

Les gels sont répartis en deux familles :

- les gels chimiques qui sont le TEOS (tétraéthyleorthosilicate) et le TMOS (tétraméthyleorthosilicate)
- le gel physique qui est Agar-Agar.

Nous avons uniquement utilisé le gel agar-agar lors de nos synthèses.

Etude de celui-ci :

La gélification fait intervenir un paramètre physique du milieu, tel que la température.

Très souvent, la température est le facteur prépondérant, la gélification consiste alors en un refroidissement d'un sol. Néanmoins, l'influence du pH est loin d'être négligeable. La figure suivante montre que le temps requis pour la gélification est très sensible au pH et la gélification est très lente en milieu basique. Ceci du fait que la gélification étant un processus progressif, il n'y a donc pas une définition unique pour le temps de gélification. Plusieurs définitions ont été avancées en se basant surtout sur les propriétés mécaniques ou sur la mesure du taux de réaction. Le gel physique qui a été mis en application lors de nos travaux est l'agar-agar. Ce gel est issu d'algues rouges de la famille des rhodophycées, essentiellement des genres *Gelidium* et *Gracilaria*.

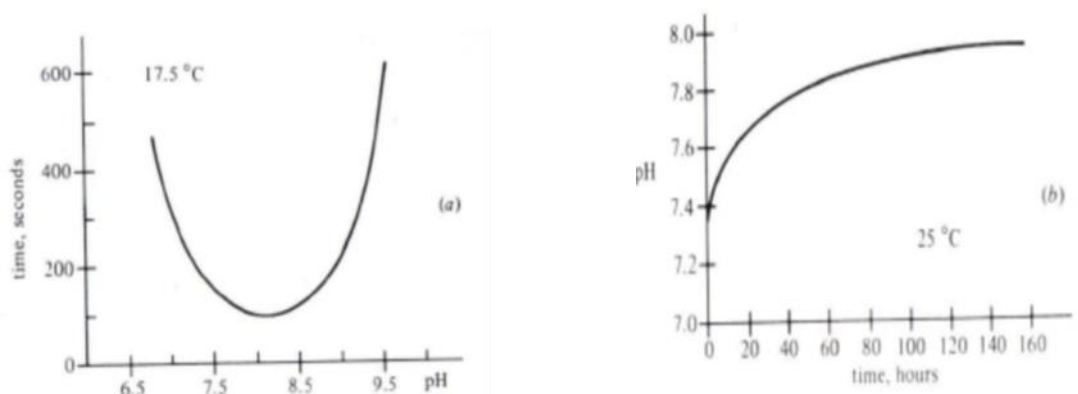


Figure An-1.1: Effet du pH sur le temps de gélification (a) et variation du pH d'un gel initialement neutre durant la synérèse (b).

L'agar-agar est un polymère de l'agarobiose, disaccharide constitué de D-galactose et de 3,6-anhydro-L-galactose liés en β -1, 4. La liaison entre 2 unités agarobiose est en α -1, 3 (figure suivante).

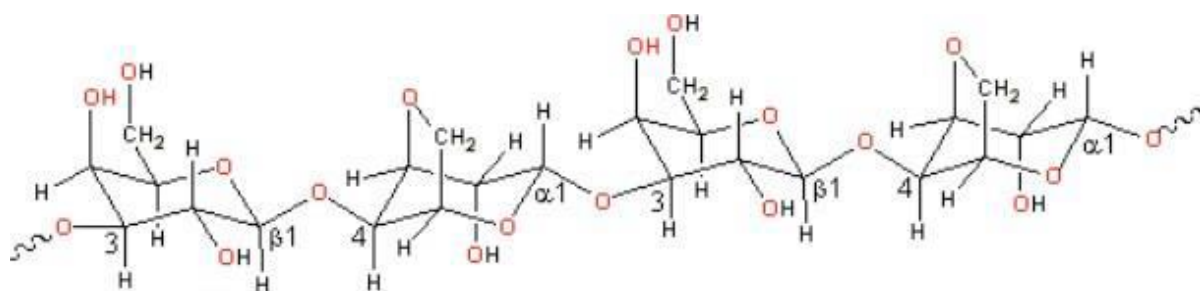


Figure An-1.2: Structure du gel agar-agar

La gélification de l'agar-agar en solution aqueuse est réversible. A chaud le polymère se configure en pelote. Lors du refroidissement de la solution, les chaînes se spiralisent et s'associent 2 à 2 par liaisons hydrogène pour former des doubles hélices, d'où la formation d'un réseau tridimensionnel d'autant plus solide que le nombre de liaisons hydrogène est grand.

Quelques propriétés du gel agar-agar :

Les propriétés fondamentales du gel agar-agar reposent sur son pouvoir gélifiant dont les caractéristiques sont uniques :

- ✓ Force de gel élevée, généralement 600 à 800 g/cm² mais pouvant atteindre 1100g/cm² pour une solution à 1.5%, et d'une résistance exceptionnelle.
- ✓ Gélification spontanée sans modification du milieu, sans ajout d'additif.
- ✓ Réversibilité : soluble dans l'eau chaude, l'agar-agar gélifie vers 35°C, d'où des avantages indéniables de mise en œuvre, d'autant que cette réversibilité n'altère en rien les propriétés du gel.

- ✓ Hystérésis importante :
 - point de gélification située entre 32 et 43°C,
 - point de fusion: environ 85°C.
- ✓ Stabilité et résistance :
 - température : peut subir des traitements au-delà de 100°C sans altération du gel,
 - pH : sur une gamme de 5 à 8, voire au-delà dans certaines conditions.

Synthèse du gel agar-agar

Pour la synthèse nous prenons l'exemple de gel agar-agar de densité 0,3%. Pour cela on ajoute 0,3g d'agar agar dans 100mL d'eau distillé. Le mélange est alors porté à ébullition pendant 5min puis versé dans le tube de cristallogénèse et la solution est alors laissée pour gélification par refroidissement.

Le temps de gélification est compris entre 1h et 24h selon la concentration du gel.

Les Différentes Concentrations Du Gel Agar-Agar

Le gel physique agar-agar a trois sortes de concentrations massiques : 0,1%, 0,3% et 0,5%.

- Gel 0,1% :

On pèse une masse de 20mg de la poudre bactériologique agar-agar qu'on dissout dans 20mL d'eau distillée.

$$M=20\text{mg en gramme on } m= 20 \cdot 10^{-3}\text{g}$$

$$V=20\text{mL en centimètre cube } 20\text{cm}^3$$

$$C_m = m/v \rightarrow C_m = 20 \cdot 10^{-3}/20 \text{ alors } C_m = 0,001 \rightarrow C_m = 0,1\%$$

- Gel 0,3% :

On pèse une masse de 60mg de la poudre bactériologique agar-agar qu'on dissout dans 20mL d'eau distillée.

$$M=60\text{mg en gramme on } m= 60 \cdot 10^{-3}\text{g}$$

$$V=20\text{mL en centimètre cube } 20\text{cm}^3$$

$$C_m = m/v \rightarrow C_m = 60 \cdot 10^{-3}/20 \text{ alors } C_m = 0,003 \rightarrow C_m = 0,3\%$$

- Gel 0,5% :

On pèse une masse de 100mg de la poudre bactériologique agar-agar qu'on dissout dans 20mL d'eau distillée.

$$M=100\text{mg en gramme on } m= 100 \cdot 10^{-3}\text{g}$$

$$V=20\text{mL en centimètre cube } 20\text{cm}^3$$

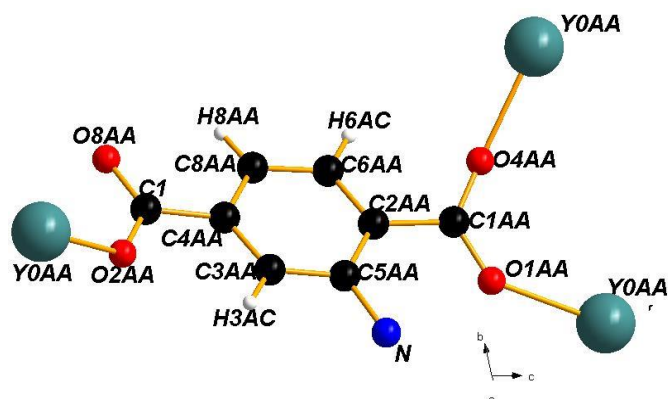
$$C_m = m/v \rightarrow C_m = 100 \cdot 10^{-3}/20 \text{ alors } C_m = 0,005 \rightarrow C_m = 0,5\%$$

Annexe 2 :

<i>Tableau An-2: Déplacement atomique</i>						
Atomes	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Y0AA	0.01508	0.00933	0.00544	0.00348	-0.00125	0.00303
O0AA	0.03621	0.02182	0.00917	0.00939	0.00916	0.00365
O1AA	0.02042	0.01960	0.01504	0.00413	-0.00410	0.01041
O2AA	0.01725	0.01463	0.01214	0.00162	-0.00466	0.00569
O3AA	0.02150	0.01516	0.03720	0.00451	-0.00159	0.00245
O4AA	0.04234	0.01464	0.01050	0.00733	-0.00886	-0.00194
O5AA	0.03479	0.02141	0.01586	0.00900	0.00976	0.01232
O6AA	0.04975	0.02807	0.03348	0.02586	0.01871	0.01200
O7AA	0.01761	0.01870	0.01594	0.00371	-0.00020	0.00835
O8AA	0.02252	0.02373	0.02256	-0.00296	-0.00706	0.01551
C9AA	0.02155	0.01145	0.00918	0.00290	0.00584	0.00454
C	0.02796	0.01640	0.00990	0.00968	0.00596	0.00605
C1AA	0.01660	0.01601	0.00886	0.01012	0.00192	0.00444
C2AA	0.01470	0.01380	0.00744	0.00466	-0.00314	0.00056
C3AA	0.01719	0.01895	0.01318	-0.00088	-0.00597	0.00470
C4AA	0.01787	0.01161	0.01316	0.00469	-0.00088	0.00382
C5AA	0.02201	0.01480	0.01647	0.00160	-0.00290	0.00622
C0AA	0.01760	0.01516	0.01040	0.00147	0.00350	0.00466
C6AA	0.02041	0.02161	0.01259	-0.00326	-0.00782	0.00431
C1	0.01678	0.01413	0.01376	0.00298	-0.00071	0.00320
C7AA	0.02843	0.01949	0.01269	0.01138	0.01070	0.00488
C8AA	0.02169	0.02450	0.01542	-0.00160	-0.00396	0.01004
N	0.04878	0.05533	0.04655	-0.00326	-0.00365	0.02702
N1	0.15198	0.11629	0.08349	0.09492	0.07775	0.06241
O2	0.25831	0.04607	0.41630	-0.00812	0.30025	-0.01191
O3	0.08496	0.58529	0.18697	-0.02133	0.09663	0.00834

Annexe 3 : Les distances et les angles autour des ligands

Le ligand L1 :

*Tableau An-3.1* : Pour le ligand L1

Atomes	Distances(Å)	Atomes	Angle valenciel(°)
C1-C4AA	1,5036(1)	O8AA-C1-O2AA	122,653(9)
C1-O8AA	1,2545(1)	C1-O2AA-Y0AA	131,207(6)
C1-O2AA	1,2789(1)	O8AA-C1-C4AA	119,299(7)
O2AA-Y0AA	2,4038(2)	O2AA-C1-C3AA	117,844(6)
C1-C2AA	1,5000(1)	C1-C4AA-C8AA	119,158(6)
C1-O4AA	1,2638(1)	C1-C4AA-C3AA	120,551(6)
C1-O1AA	1,2571(1)	C1-O1AA-Y0AA	131,860(6)
O1AA-Y0AA	2,3137(2)	C1-O4AA-Y0AA	162,249(7)
O4AA-Y0AA	2,2513(2)	O4AA-C1-O1AA	123,091(8)
		C1-C2AA-C5AA	121,730(6)
		C1-C2AA-C6AA	117,921(6)

Le ligand L2 :

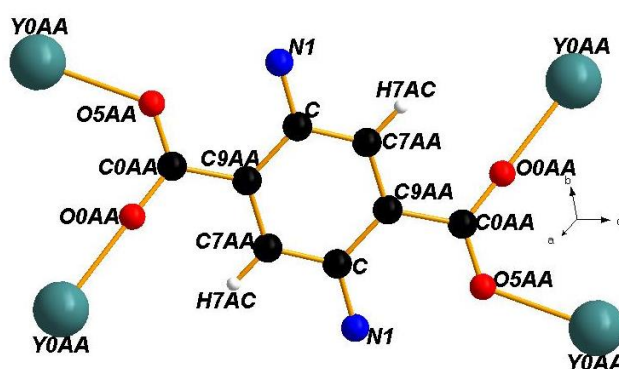
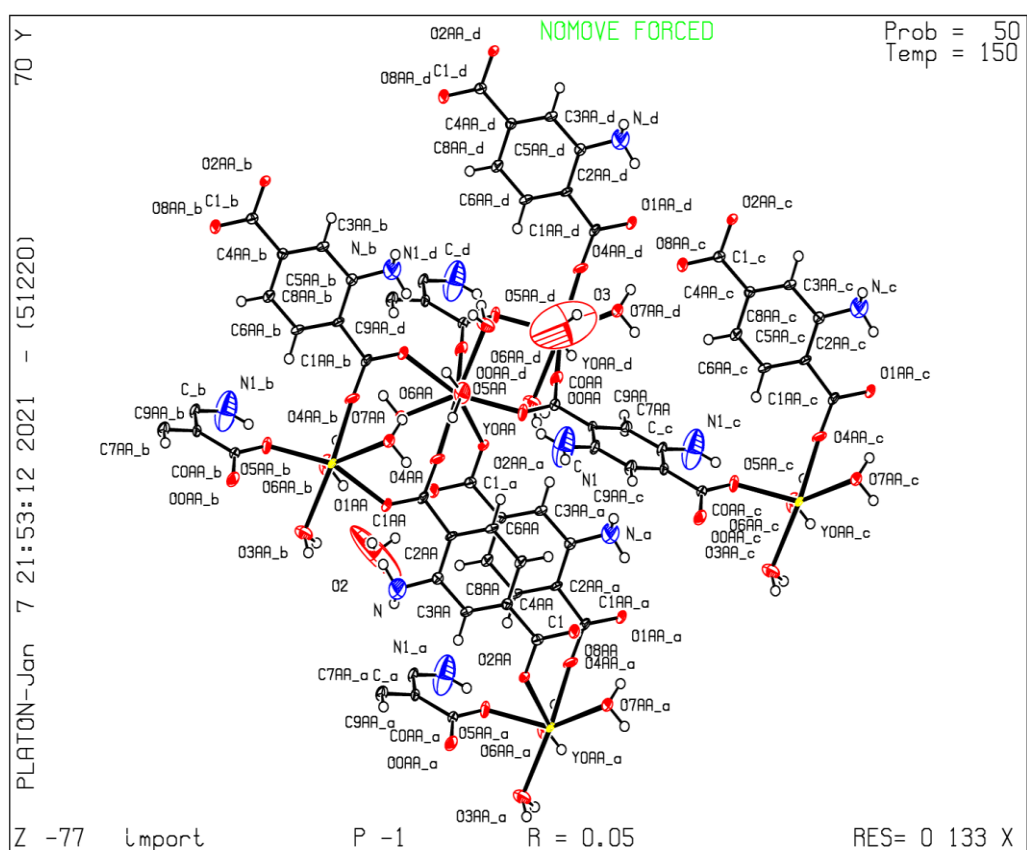


Tableau An-3.2 : Pour le ligand L2

Atomes	Distances(Å)	Atomes	Angles valenciels(°)
C0AA-C9AA	1,4943(1)	C0AA-O4AA-Y0AA	127,745(6)
C0AA-O5AA	1,2614(1)	C0AA-O0AA-Y0AA	178,281(7)
C0AA-O0AA	1,2534(1)	O0AA-C0AA-O5AA	123,039(8)
Y0AA-O0AA	2,2748(2)	O0AA-C0AA-C9AA	118,826(6)
Y0AA-O5AA	2,3240(2)	O5AA-C0AA-C9AA	118,133(7)
		C0AA-C9AA-C7AA	119,840(6)
		C0AA-C9AA-C	120,679(6)



Annexe 4 : Autre type de synthèse réalisé lors de ce stage

Tableau An 4-1 : Conditions d'obtention des monocristaux du système Y-(ATer)-(DTer)·nH₂O

Lanthanes	Type de tube	Gel	Densité du gel (% massique)	Nombre de moles de LnCl ₃ ·nH ₂ O (mmol)	Nombre de moles de Na ₂ ATer·nH ₂ O + Na ₂ DTer·nH ₂ O (mmol)	Morphologie des cristaux
Y	U	Agar-agar	0,3	¼	¼	Bâtonnets
			0,5	¼	¼	Bâtonnets
Pr	U	Agar-agar	0,3	¼	¼	Aiguilles fines et plaquettes
			0,5	¼	¼	Plaquettes
Nd	U	Agar-agar	0,3	¼	¼	Bâtonnets
			0,5	¼	¼	Bâtonnets
Sm	U	Agar-agar	0,3	¼	¼	Microcristaux
			0,5	¼	¼	Pavés hexagonaux
Eu	U	Agar-agar	0,3	¼	¼	Aiguilles fines
			0,5	¼	¼	Plaquettes
Gd	U	Agar-agar	0,3	¼	¼	Microcristaux
			0,5	¼	¼	Bâtonnets
Tb	U	Agar-agar	0,3	¼	1/4	Microcristaux
			0,5	¼	1/4	Plaquettes
Dy	U	Agar-agar	0,3	¼	1/4	Microcristaux
			0,5	¼	1/4	Bâtonnets
Ho	U	Agar-agar	0,3	¼	1/4	Microcristaux
			0,5	¼	1/4	Aiguilles fines

Durant notre stage nous avons aussi synthétisé d'autres composés avec le ligand Imidazole utilisé par le Dr Mamoudou DIALLO lors de ces travaux de thèse. Ces composés ont été synthétisés par la méthode de diffusion lente dans les tubes en U mais aussi dans les tubes à essai.

1^{ère} synthèse : diffusion dans les tubes en U avec le ligand imidazole ou IM^{2-}

Métaux	GdCl ₃ ·6H ₂ O	YCl ₃ ·6H ₂ O	PrCl ₃ ·6H ₂ O	GdCl ₃ ·6H ₂ O	YCl ₃ ·6H ₂ O	PrCl ₃ ·6H ₂ O
Ligands	IM^{2-}	IM^{2-}	IM^{2-}	IM^{2-}	IM^{2-}	IM^{2-}
Pourcentage du gel	0,5	0,5	0,5	0,3	0,3	0,3
Cristaux	-	-	-	-	-	-

2^{ième} synthèse diffusion lente dans les tubes à essai avec le ligand IM^{2-}

❖ Avec les lanthanides

Métaux	$GdCl_3 \cdot 6H_2O$	$YCl_3 \cdot 6H_2O$	$PrCl_3 \cdot 6H_2O$	$SmCl_3 \cdot 6H_2O$	$DyCl_3 \cdot 6H_2O$
Ligand	IM^{2-}	IM^{2-}	IM^{2-}	IM^{2-}	IM^{2-}
Pourcentage du gel	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Cristaux	-	-	-	-	-

❖ Avec les métaux de transition

Métaux	$Ni(O_3)_3$	$Cu(O_3)_3$	$MnCl_2$	$CoCl_2$
Ligand	IM^{2-}	IM^{2-}	IM^{2-}	IM^{2-}
Pourcentage du gel	0,5	0,5	0,5	0,5
Cristaux	-	-	-	-