

Université Assane Seck de Ziguinchor (UASZ)



UFR Sciences et Technologies

Laboratoire de Chimie et Physique des Matériaux

Département de CHIMIE



Mémoire de Master

Spécialité : Chimie du Solide et des Matériaux

SYNTHÈSE ET ÉTUDE STRUCTURALE D'UNE NOUVELLE FAMILLE DE POLYMÈRES DE COORDINATION À BASE DE TERRES RARES ET DU LIGAND 4,5-DICHLOROPHTALATE

Présenté par : **Mr Landing BADJI**

Soutenu publiquement le 15 Mars 2019 devant le jury composé de :

PRÉSIDENT :

Pr Abdoulaye GASSAMA

Enseignant-Chercheur, UASZ

RAPPORTEUR :

Dr Saïdou Nourou DIOP

Enseignant-Chercheur, UASZ

EXAMINATEURS :

Dr Abdou MBAYE

Enseignant-Chercheur, UASZ

Dr Papa Aly GAYE

Enseignant-Chercheur, UASZ

DIRECTEUR DE STAGE :

Pr Magatte CAMARA

Enseignant-Chercheur, UASZ

DÉDICACES

A mes chers parents,

Pour tous les efforts qu'ils ont consentis pour ma réussite

Et mon épanouissement ;

Pour la bonne éducation, le sens des valeurs et du travail

bien fait qu'ils m'ont inculqués ;

Pour avoir fait de moi ce que je suis aujourd'hui,

Je leur dis merci. Qu'ils voient là l'expression de mon amour

et reconnaissance.

A mes frères et sœurs Dieynaba, Salimata, Fofona Ousmane

Yoro, Aliou et Mame Awa Fall pour leur soutien et

accompagnement.

A tous mes tuteurs qui, quoi qu'il advienne, auront

contribué à ma bonne éducation.

A ma nièce Yacine DIENG que j'adore énormément.

Remerciements

*Au terme de ce travail, je saisis cette occasion pour adresser mes plus sincères remerciements à toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont participé à l'aboutissement de ce projet. Tout d'abord, j'adresse mes sincères remerciements et l'expression de ma plus haute considération à mon encadreur **Mr Magatte Camara**, Professeur Assimilé au Département de Chimie, Laboratoire de Chimie et Physique des Matériaux (LCPM), qui n'a ménagé aucun effort pour mettre à ma disposition les explications et suggestions nécessaires. Mais aussi pour sa patience, sa compréhension et sa disponibilité. Qu'il voit là l'expression de ma gratitude.*

*Je remercie le Président du jury **Mr Abdoulaye GASSAMA**, Professeur Assimilé au Département de Chimie, Laboratoire de Chimie et Physique des Matériaux (LCPM) d'avoir accepté de présider cette soutenance.*

*J'exprime également ma gratitude à **Dr Saïdou Nourou DIOP**, **Dr Abdou MBAYE** et **Dr Papa Aly GAYE** pour l'honneur qu'ils m'ont fait de juger ce travail.*

Je remercie chaleureusement l'ensemble du corps professoral du Laboratoire de Chimie et Physique des Matériaux de l'Université Assane Seck de Ziguinchor, grâce à qui j'ai bénéficié de cette bonne formation qui a permis ce présent travail.

*J'adresse mes sincères remerciements à **Albert Manga BADIANE** pour avoir accepté d'être mon tuteur de stage et à tous les doctorants du département de chimie. Merci pour vos conseils et remarques pertinentes. Enfin, ma reconnaissance va à l'endroit de mes amis et promotionnaires **Diara DIATTA**, **Éliane Adelaïde MANGA**, **Aminata THIAM**, **Moussa TOURÉ**, **Ibrahima Paka MANGA**, etc. pour leur soutien, leur encouragement et plus que tout pour leur présence. Un grand merci leur revient de droit.*

Résumé

Les réactions dans l'eau du 4,5-dichlorophthalate de sodium avec les ions terres rares les plus lourds conduisent à une famille de composés de formule chimique générale $\{[\text{Ln}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5].3\text{H}_2\text{O}\}_\infty$ où $\text{Ln} = \text{Tb-Lu}$, plus Y. Cette famille de composés constitue le premier exemple de polymères de coordination à base de terres rares impliquant le sel de l'acide 4,5-dichlorophthalique comme ligand. Ainsi, la synthèse, la structure cristalline et le comportement thermique du composé $\{[\text{Er}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5].3\text{H}_2\text{O}\}_\infty$ sont décrits. Les caractérisations structurales de ce composé ont été assurées par diffraction des rayons X sur poudre et par monocristal. Les monocristaux de ce composé ont été obtenus par diffusion lente en tube en U à travers du gel chimique TEOS. Cette famille de composés isostructuraux à $\{[\text{Er}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5].3\text{H}_2\text{O}\}_\infty$ a été obtenue après synthèses de poudres microcristallines qui ont été classées en deux familles sur la base de leurs diagrammes de DRX et comparées avec le diagramme simulé à partir de la structure cristalline de notre composé.

Mots clés : Terres rares, Polymères de coordination, Structure cristalline.

Abstract

Reactions in water of 4,5-dichlorophthalate of sodium with the heaviest rare earth ions lead to a family of compounds of general chemical formula $\{[\text{Ln}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5].3\text{H}_2\text{O}\}_\infty$ where $\text{Ln} = \text{Tb-Lu}$, Y. This family of compounds is the first example of rare earth-based coordination polymers involving 4,5-dichlorophthalic acid salt as a ligand. Thus, the synthesis, crystal structure and thermal behavior of the compound $\{[\text{Er}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5].3\text{H}_2\text{O}\}_\infty$ are described. The structural characterizations of this compound were performed by X-ray diffraction on powder and single crystal. The single crystals of this compound were obtained by slow diffusion in U-tube through chemical gel TEOS. This family of isostructural compounds with $\{[\text{Er}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5].3\text{H}_2\text{O}\}_\infty$ was obtained after synthesis of microcrystalline powders that were classified into two families on the basis of their XRD diagrams and compared with the simulated diagram from the crystal structure of our compound.

Keywords: Rare earths, Coordination polymers, Crystal structure.

Sommaire

DÉDICACES.....	i
Remerciements.....	ii
Résumé.....	iii
ABRÉVIATIONS.....	vi
Liste des Figures.....	vii
Liste des Tableaux.....	ix
Introduction Générale.....	1
Références Bibliographiques de l'introduction.....	3
Chapitre I :	4
Généralités	4
I. Les terres rares	5
<i>I.1. La chimie de coordination</i>	5
<i>I.2. Propriétés magnétiques</i>	7
<i>I.3. Propriétés spectroscopiques</i>	8
<i>I.4. Fluorescence et Phosphorescence</i>	9
<i>I.5. Propriétés spécifiques de quelques terres rares</i>	10
II. Intérêt du ligand	13
<i>II.1. Le ligand 4,5-dichlorophtalate</i>	14
<i>II.2. Les modes de coordination du ligand (dcpa)²⁻</i>	17
Références bibliographiques du chapitre I	20
Chapitre II :	22
Gels et cristallogenèse	22
I. Généralités sur les gels	23
<i>I.1. Synthèse du gel chimique</i>	24
<i>I.2. Synthèse du gel physique</i>	24
II. Cristallogenèse	26
<i>II.1. Synthèse par diffusion lente dans un tube en H</i>	26
<i>II.2. Synthèse par diffusion lente dans un tube en U</i>	26
<i>II.3. Évaporation lente</i>	27
Références bibliographiques du chapitre II	28
Chapitre III :	29
Polymères de coordination à base de terres rares et du ligand (dcpa)²⁻	29
I. Cristallogenèse	30

<i>I.1. Synthèse des produits de départ</i>	30
<i>I.1.1. Chlorures hydratés de terres rares</i>	30
<i>I.1.2. Monomère Na₂(dcpa).4H₂O</i>	30
<i>I.2. Cristallogenèse</i>	31
II. Étude sur poudre	31
III. Étude des systèmes {[Ln₂(dcpa)₃(H₂O)₅].3H₂O}_∞	34
<i>III.1. Conditions de cristallogenèse</i>	34
<i>III.2. Description structurale de {[Er₂(dcpa)₃(H₂O)₅].3H₂O}_∞</i>	35
<i>III.3. Étude thermique</i>	46
Références bibliographiques du chapitre III	49
Conclusion et Perspectives	50
Annexes	51

ABRÉVIATIONS

ADN : Acide Désoxyribose-Nucléique

ATD : Analyse Thermodifférentielle

ATG : Analyse Thermogravimétrique

CC : Cubique centré

(dcpa)²⁻ : 4,5-dichlorophtalate

DRX : Diffraction aux Rayons X

HC : Hexagonale compact

IRM : Imagerie par Résonance Magnétique

Ln³⁺ ou **Ln(III)** : Ion terre rare trivalent

NC : Nombre de coordination

REE : Rare Earth Elements

TDXD : Temperature-Dependent X-ray powder Diffraction (Analyse thermodiffractométrique)

TEOS : TétraEthylOrthoSilicate

TMOS : TétraMéthylOrthoSilicate

Liste des Figures

Figure 1 : Polyèdres de coordination usuels des ions terres rares Ln(III).....	6
Figure 2 : Diagramme partiel d'énergies pour les ions Ln(III) aqueux : principaux niveaux luminescents (en couleur) et leurs niveaux fondamentaux.	9
Figure 3 : Diagramme de Jablonski (S : état singulet, T : état triplet, v : niveaux vibrationnels associés).	10
Figure 4 : Le H ₂ (dcpa) et ses formes monoanionique et dianionique.	14
Figure 5 : En haut, unité asymétrique de [Ag ₂ (dcpa)] _n et en bas, sa structure à 2D sous forme sandwich.	15
Figure 6 : Unité asymétrique de [Cu(H ₂ O) ₄ (Hdcpa)(H ₂ dcpa)].Hdcpa.	16
Figure 7 : Unité asymétrique de C ₈ H ₂ Cl ₂ O ₄ Zn.	16
Figure 8 : Unité asymétrique de C ₈ H ₂ Cl ₂ O ₄ Cd.	16
Figure 9 : Structure moléculaire de l'agar-agar.	25
Figure 10 : Méthode de cristallisation en tube en H.	26
Figure 11 : Méthode de cristallisation en tube en U.	26
Figure 12 : Méthode de cristallisation par évaporation lente.	27
Figure 13 : Unité asymétrique de Na ₂ (dcpa).4H ₂ O.	31
Figure 14 : Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre des terres rares avec le ligand (dcpa) ²⁻ (à l'exception du scandium, du prométhium et du thulium).	32
Figure 15 : Superposition des diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre des composés de la famille 1.	33
Figure 16 : Superposition des diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre des composés de la famille 2.	33
Figure 17 : Diagrammes comparatifs de diffraction des rayons X sur poudre et de monocristal d'Er-dcpa.	34
Figure 18 : Image d'un monocristal en forme d'aiguille de {[Er ₂ (dcpa) ₃ (H ₂ O) ₅].3H ₂ O} _∞	35
Figure 19 : Unité asymétrique étendue du composé {[Er ₂ (dcpa) ₃ (H ₂ O) ₅].3H ₂ O} _∞	38
Figure 20 : Polyèdre de coordination prisme trigonal tricappé distordu.	39
Figure 21 : Polyèdre de coordination dodécaèdre distordu.	39
Figure 22 : Modes de coordination de dcpa ₁ : μ-2 monodentate et bidentate chélatant (η ¹ -η ⁰ -μ ₁)(η ¹ -η ¹ -μ ₁)-μ ₂	40
Figure 23 : Modes de coordination de dcpa ₂ : μ-3 bidentate chélatant et tridentate chélatant pontant (η ¹ -η ¹ -μ ₁)(η ² -η ¹ -μ ₂)-μ ₃	40
Figure 24 : Modes de coordination du dcpa ₃ : μ-3 bidentate pontant et bidentate chélatant (η ¹ -η ¹ -μ ₂)(η ¹ -η ¹ -μ ₁)-μ ₃	41
Figure 25 : (a) Chaîne hélicoïdale suivant la direction [001]. (b) Enchaînement des polyèdres d'(Er1) ³⁺ et d'(Er2) ³⁺ sur cette direction.	42
Figure 26 : Enchaînement des polyèdres vu selon les plans (110), (011) et (101).	43
Figure 27 : (a) Représentation des polyèdres d'(Er1) ³⁺ et d'(Er2) ³⁺ selon le plan (110). (b) Distances intermétalliques entre les ions terres rares appartenant au même plan moléculaire.	43
Figure 28 : Distances intermétalliques entre les ions terres rares appartenant à des plans adjacents dans {[Er ₂ (dcpa) ₃ (H ₂ O) ₅].3H ₂ O} _∞	44

Figure 29 : Vue en projection d'une cellule unitaire étendue de $\{[\text{Er}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5].3\text{H}_2\text{O}\}_\infty$. Les liaisons hydrogène et les liaisons halogènes sont symbolisées par des traits interrompus rouges et bleus, respectivement.	45
Figure 30 : Chaîne quasi-linéaire suivant la direction $[010]$	45
Figure 31 : (a) Représentation de la structure 3D du composé selon le plan (110) . (b) Représentation suivant un angle dévié ; les atomes d'hydrogène sont omises pour plus de clarté.....	46
Figure 32 : ATG/ATD de $\{[\text{Er}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5].3\text{H}_2\text{O}\}_\infty$ entre la température ambiante et 970 °C sous atmosphère d'azote. À 950 °C, l'azote est remplacé par de l'air afin d'assurer une décomposition complète.	47
Figure 33 : Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre dépendant de la température (TDXD) du composé $\{[\text{Er}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5].3\text{H}_2\text{O}\}_\infty$	48

Liste des Tableaux

Tableau 1 : Configurations électroniques des terres rares et de leurs ions trivalents.	5
Tableau 2 : Rayons ioniques (Å) des ions Ln(III) en fonction du nombre de coordination.	7
Tableau 3 : Propriétés de l'élément yttrium.....	11
Tableau 4 : Propriétés des éléments néodyme, europium et terbium.	12
Tableau 5 : Propriétés des éléments dysprosium, holmium et erbium.	13
Tableau 6 : Modes de coordination du ligand (dcpa) ²⁻ avec les métaux de transition.....	17
Tableau 7 : Familles structurales des poudres microcristallines Ln-dcpa.	34
Tableau 8 : Conditions d'obtention et résultats des synthèses des monocristaux du système {[Ln ₂ (dcpa) ₃ (H ₂ O) ₅].3H ₂ O} _∞	34
Tableau 9 : Paramètres de maille des composés {[Ln ₂ (dcpa) ₃ (H ₂ O) ₅].3H ₂ O} _∞	36
Tableau 10 : Données cristallographiques et d'affinement de la structure finale de {[Er ₂ (dcpa) ₃ (H ₂ O) ₅].3H ₂ O} _∞	36
Tableau 11 : Positions atomiques dans le composé {[Er ₂ (dcpa) ₃ (H ₂ O) ₅].3H ₂ O} _∞	37
Tableau 12 : Distances et angles de valence autour du ligand dcpa ₁	40
Tableau 13 : Distances et angles de valence autour du ligand dcpa ₂	41
Tableau 14 : Distances et angles de valence autour du ligand dcpa ₃	41

Introduction Générale

Depuis plus d'une décennie, l'étude des polymères de coordination a connu un regain considérable grâce notamment, à leurs propriétés physico-chimiques et à leurs nombreuses applications potentielles^[1]. Les complexes de coordination sont une classe établie des matériaux solides connus pour leur mutabilité chimique et leur flexibilité structurale. Remarquablement, beaucoup de travaux ont été effectués sur les aryles bicarboxylates, parce que le groupement carboxylate a une habileté efficiente pour se lier avec les ions métalliques, et offre ainsi une nouvelle perspective d'adaptation architecturale^[2-5].

Les métaux de transition sont les plus utilisés dans la synthèse des polymères de coordination. Cependant, on s'intéresse de plus en plus aux composés de coordination à base de terres rares, notamment en raison de leurs propriétés optiques intéressantes^[6-11]. Évidemment, les applications technologiques étant ciblées, les ligands doivent être peu coûteux, thermiquement stables, non toxiques et disponibles dans le commerce. De plus, le processus de production doit être respectueux de l'environnement.

La plupart de ces complexes de coordination sont jusqu'à présent synthétisés par des méthodes solvothermales et hydrothermales classiques, nécessitant beaucoup d'énergie. Les méthodes de synthèses cristallines comme la diffusion lente à travers des gels, ont été peu ou pas du tout utilisées par rapport aux méthodes classiques.

Dans le cadre de ce projet, nous avons étudié des polymères de coordination à base d'ions terres rares et du sel de l'acide 4,5-dichlorophtalique comme ligand.

À notre connaissance, aucun polymère de coordination à base de terres rares et de ce ligand n'a encore été synthétisé jusqu'ici^[12, 13]. De plus, il a été démontré que la présence d'un substituant sur le cycle phénylique affecte peu les propriétés luminescentes des polymères de coordination à base de terres rares^[14, 15]. Enfin, les ligands chlorés sont bien connus pour leur efficacité en tant que retardateurs de flamme, ce qui pourrait constituer un atout pour les applications technologiques^[16].

L'objectif principal de ce travail est la synthèse et l'étude cristallographique de nouveaux polymères de coordination à base d'ions terres rares et du ligand 4,5-dichlorophtalate (dcpa)²⁻. Pour cela, nous avons procédé en plusieurs étapes : dans un premier temps, nous avons synthétisé des poudres microcristallines et elles ont été classées en différentes familles structurales par rapport à leurs diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre. Et dans un

second temps, nous avons synthétisé des monocristaux en utilisant la méthode de diffusion lente en tube en U (méthode de synthèse simple et peu coûteuse et qui n'implique pas l'utilisation d'équipements sophistiqués à haute température pour la croissance des cristaux). La présente étude visera donc à montrer l'impact de cette méthode de synthèse sur la chimie de ces systèmes. Naturellement, une préoccupation sous-jacente à l'intérêt chimique sera la recherche de propriétés thermiques permettant de comprendre les possibilités d'applications par ces systèmes.

Le mémoire s'articule sur trois axes principaux :

- Le premier chapitre est consacré à une généralité des terres rares et du ligand (dcpa)²⁻.
- Le deuxième chapitre expose nos travaux consacrés à la cristallogénèse.
- Le troisième et dernier chapitre concerne la croissance des cristaux et à l'étude des nouvelles familles de composés du système $\text{Ln}_2(\text{dcpa})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

En somme, nous aurons à faire une brève synthèse de nos travaux suivie de perspectives.

Références Bibliographiques de l'introduction

- [1] Janiak, C. (2003). *Dalton Trans.* 2781-2804.
- [2] Huang, F. P., Yang, Z. M., Yao, P. F., Yu, Q., Tian, J. L., Bian, H. D., Yan, S. P., Liao, D. Z., Cheng, P. (2013). *CrystEngComm.* **15**, 2657.
- [3] Xu, L., Liu, B., Liu, S. X., Jiao, H., de Castro, B., Cunha-Silva, L. (2014). *CrystEngComm.* **16**, 10649-10657.
- [4] Ge, Y., Li, N. Y., Ma, W., Liu, D., Tang, X. Y. (2014). *CrystEngComm.* **16**, 10949-10958.
- [5] Li, M., Li, D., Keeffe, M. O., Yaghi, O. M. (2014). *Chem. Rev.* **114**, 1343-1370.
- [6] Cui, Y., Li, B., He, H., Zhou, W., Chen, B., Qian, G. (2016). *Acc. Chem. Res.* **49**, 483-493.
- [7] Cui, Y., Yue, Y., Qian, G., Chen, B. (2012). *Chem. Rev.* **112**, 1126-1162.
- [8] Bünzli, J. C. G. (2015). *Coord. Chem. Rev.* **293-294**, 19-47.
- [9] Eliseeva, S. V., Bünzli, J. C. G. (2011). *New J. Chem.* **35**, 1165-1176.
- [10] Bünzli, J. C. G. (2010). *Chem. Rev.* **110**, 2729-2755.
- [11] Bünzli, J. C. G. (2017). *Eur. J. Inorg. Chem.*, 5058-5063.
- [12] Cui, H. W., Xia, Y. F., Xiang, X. X., Qin, S. H., Yang, E. C. (2015). *Chin. J. Struct. Chem.* **34** (12), 1862-1868.
- [13] Zorlu, Y., Can, H. (2014). *J. Mol. Struct.* **1076**, 629-638.
- [14] Freslon, S., Luo, Y., Calvez, G., Daiguebonne, C., Guillou, O., Bernot, K., Michel, V., Fan, X. (2014). *Inorg. Chem.* **53**, 1217-1228.
- [15] Fan, X., Freslon, S., Daiguebonne, C., Calvez, G., Le Polles, L., Bernot, K., Guillou, O. (2014). *J. Mater. Chem. C.* **2**, 5510-5525.
- [16] Shaw, S. D., Blum, A., Weber, R., Kannan, K., Rich, D., Lucas, D., Koshland, C. P., Dobraca, D., Hanson, S., Birnbaum, L. S. (2010). *Rev. Environ. Health.* **25** (4), 261-305.

Chapitre I :

Généralités

I. Les terres rares

Les terres rares forment une famille de 15 éléments de la première période du bloc f, allant du lanthane ($Z = 57$) au lutécium ($Z = 71$), auxquels on ajoute le scandium ($Z = 21$) et l'yttrium ($Z = 39$). En parcourant la période, la configuration électronique des atomes varie de $[\text{Xe}]4f^05d^16s^2$ pour le lanthane à $[\text{Xe}]4f^{14}5d^16s^2$ pour le lutécium (Tableau 1), conduisant ainsi au remplissage progressif de la sous-couche 4f. Le nom de cette famille provient du fait qu'elles soient dispersées dans la planète mais à l'origine (fin du 18^{ème} siècle) elles étaient découvertes à Ytterby^[1].

Tableau 1 : Configurations électroniques des terres rares et de leurs ions trivalents^[2].

Numéro atomique Z	Nom	Symbole	Configuration électronique Ln	Configuration électronique Ln ³⁺
21	Scandium	Sc	$[\text{Ar}]3d^15s^2$	$[\text{Ar}]$
39	Yttrium	Y	$[\text{Xe}]4d^15s^2$	$[\text{Kr}]$
57	Lanthane	La	$[\text{Xe}]4f^05d^16s^2$	$[\text{Xe}]4f^0$
58	Cérium	Ce	$[\text{Xe}]4f^15d^16s^2$	$[\text{Xe}]4f^1$
59	Praséodyme	Pr	$[\text{Xe}]4f^36s^2$	$[\text{Xe}]4f^2$
60	Néodyme	Nd	$[\text{Xe}]4f^46s^2$	$[\text{Xe}]4f^3$
61	Prométhéum	Pm	$[\text{Xe}]4f^56s^2$	$[\text{Xe}]4f^4$
62	Samarium	Sm	$[\text{Xe}]4f^66s^2$	$[\text{Xe}]4f^5$
63	Europium	Eu	$[\text{Xe}]4f^76s^2$	$[\text{Xe}]4f^6$
64	Gadolinium	Gd	$[\text{Xe}]4f^75d^16s^2$	$[\text{Xe}]4f^7$
65	Terbium	Tb	$[\text{Xe}]4f^96s^2$	$[\text{Xe}]4f^8$
66	Dysprosium	Dy	$[\text{Xe}]4f^{10}6s^2$	$[\text{Xe}]4f^9$
67	Holmium	Ho	$[\text{Xe}]4f^{11}6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{10}$
68	Erbium	Er	$[\text{Xe}]4f^{12}6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{11}$
69	Thulium	Tm	$[\text{Xe}]4f^{13}6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{12}$
70	Ytterbium	Yb	$[\text{Xe}]4f^{14}6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{13}$
71	Lutécium	Lu	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^16s^2$	$[\text{Xe}]4f^{14}$

En règle générale, la perte d'un électron 4f et des deux électrons 6s conduit à l'ion terre rare trivalent qui est le degré d'oxydation le plus stable pour toute la série^[3] (sauf exception, par exemple l'euprium qui existe sous la forme Eu^{2+}). C'est à ces ions terres rares (notés Ln(III) ou Ln³⁺) que nous nous intéresserons par la suite.

1.1. La chimie de coordination

Les orbitales 4f des terres rares présentent une extension radiale plus faible que les orbitales pleines 5s² et 5p⁶ et sont ainsi protégées des perturbations externes^[4] : effet de "blindage". Ainsi, les électrons de valence 4f sont peu sensibles à leur environnement chimique et la formation d'une liaison chimique par une interaction covalente impliquant des électrons 4f est

impossible. L'interaction métal-ligand dans les complexes de Ln(III) est ainsi décrite par un modèle purement ionique.

Les ions terres rares sont des acides durs dans la classification de Pearson (chimiste américain)^[5]. De ce fait, ils ont plus d'affinité pour les ligands à atomes donneurs « durs » (eau, carboxylates, phosphinates $[\text{PO}_2\text{R}_{(1)}\text{R}_{(2)}\text{R}_{(3)}]$, phosphonates $[\text{PO}_3\text{R}_{(1)}\text{R}_{(2)}\text{R}_{(3)}]$,...) que pour les ligands à atomes donneurs plus « mous » (soufre, phosphore, azote aromatique). On parle ainsi de leur caractère « oxophile ».

A cause du caractère oxophile des ions terres rares, seuls les ligands durs peuvent déplacer les molécules d'eau fortement liées à l'ion Ln(III) pour donner lieu à la formation de complexes stables en solution aqueuse^[2] d'où le choix du ligand bicarboxylate : le 4,5-dichlorophthalate.

A l'état solide, les nombres de coordination varient entre 6 et 12 mais les plus fréquents se situent entre 8 et 10. Les polyèdres de coordination associés sont souvent déformés par rapport aux polyèdres classiques. Pour une coordination de 8, les polyèdres les plus courants sont l'antiprisme à base carrée et le dodécaèdre. Pour une coordination de 9, le prisme trigonal tricappé et l'antiprisme à base carrée et le dodécaèdre. Pour une coordination de 9, le prisme trigonal tricappé et l'antiprisme carré cappé sont à noter. Et enfin pour une coordination de 10, on a l'antiprisme carré bicappé et le dodécaèdre bicappé (Figure 1)^[2].

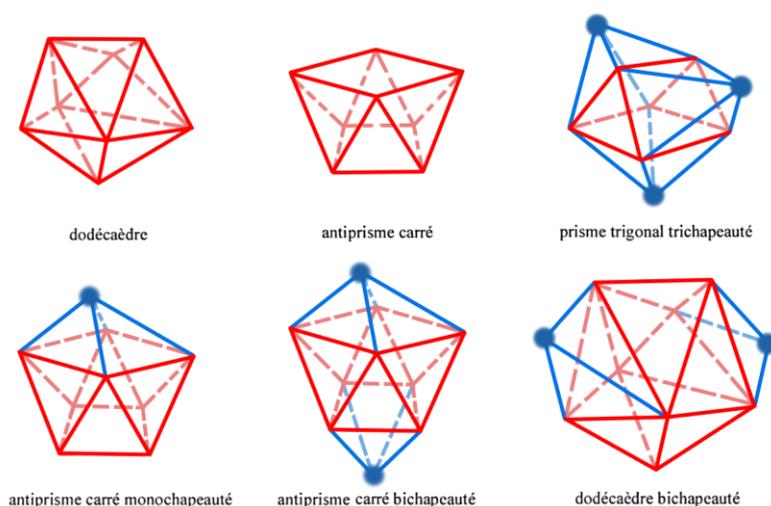


Figure 1 : Polyèdres de coordination usuels des ions terres rares Ln(III).

Très souvent, on observe une décroissance globale du nombre de coordination avec le rayon ionique. En particulier, de nombreuses études ont montré que dans l'eau, les ions terres rares du début de la série (Ln = La-Nd) adoptent un nombre de coordination de 9, alors que les ions métalliques les plus lourds (Ln = Tb-Lu) présentent préférentiellement une coordination de 8 et un équilibre entre des nombres de coordination de 8 et de 9 est observé pour Ln = Nd-Tb^[6].

La décroissance systématique du rayon ionique observée le long de la série (Ln = La-Lu), liée à une contraction progressive des orbitales 5s et 5p (appelée « *contraction lanthanidique* »)^[7], 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 0,3 Å lorsque l'on passe d'une coordination de 6 à 12 (Tableau 2)^[8].

Tableau 2 : Rayons ioniques (Å) des ions Ln(III) en fonction du nombre de coordination.

Terre rare	NC=6	NC=7	NC=8	NC=9	NC=10	NC=12
La	1,032	1,100	1,160	1,216	1,27	1,360
Ce	1,010	1,070	1,143	1,196	1,25	1,340
Pr	0,990		1,126	1,179		
Nd	0,983		1,109	1,163		1,270
Sm	0,958	1,020	1,079	1,132		1,240
Eu	0,947	1,010	1,066	1,12		
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		

En résumé, les ions terres rares s'adaptent à différents environnements. Par conséquent, le contrôle de leurs polyèdres de coordination est difficile et l'étude de leur chimie de coordination a longtemps été délaissée. Cependant, depuis les vingt dernières années, elle connaît un véritable essor motivé par les nombreuses applications en imagerie médicale^[9, 10] mais aussi en médecine (traitement antalgique par des isotopes radioactifs)^[11] en biologie (catalyse de l'hydrolyse de l'ADN)^[12, 13] en chimie des matériaux (convertisseurs de lumière)^[14, 15] et dans le retraitement du combustible nucléaire (séparation actinide/lanthanide)^[16, 17].

1.2. Propriétés magnétiques

Tous les ions terres rares, à l'exception du La(III) et du Lu(III), sont paramagnétiques. Parmi eux, l'ion Gd(III) est particulièrement intéressant :

- ✓ ses sept électrons non appariés ($S = 7/2$) lui confèrent un moment magnétique élevé ;

- ✓ son temps de relaxation électronique est long ($T_{1e} > 10^{-9}$ s) par rapport aux autres ions Ln(III) paramagnétiques ($\sim 10^{-13}$ s pour Eu^{3+} , Yb^{3+} et Dy^{3+}) du fait de son état orbital S symétrique^[18].

Ces deux propriétés sont à l'origine d'un couplage dipolaire efficace entre le moment magnétique du Gd(III) et le moment magnétique des protons à proximité qui induit une augmentation de la vitesse de relaxation des protons. De ce fait, les complexes de Gd(III) sont largement utilisés comme agents de contraste pour l'Imagerie par Résonance Magnétique (IRM).

1.3. Propriétés spectroscopiques

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

Il en résulte :

- un coefficient d'extinction molaire faible (entre 1 et $10 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) ;
- une durée de vie d'émission de luminescence longue pour certaines terres rares (de l'ordre de la milliseconde pour les ions Eu(III) et Tb(III)).

Au cours de la série, différentes efficacités de luminescence des ions Ln(III) sont observées en fonction de la différence d'énergie entre les niveaux excités et le niveau fondamental. Plus la différence d'énergie est faible, plus les processus de désexcitation non radiatifs sont probables. Le diagramme partiel d'énergies des ions Ln(III) aqueux est représenté (figure 2). Le Tb(III) et l'Eu(III) ont des temps de vie raisonnables et émettent dans le visible (vert $\lambda_{em} = 550$ nm et rouge $\lambda_{em} = 620$ nm, respectivement). Ce sont les ions les plus utilisés pour leur application comme sondes luminescentes pour l'analyse et le diagnostic biomédical. Dans une moindre mesure, le Sm(III) (orange $\lambda_{em} = 590$ nm) et le Dy(III) (jaune-orange $\lambda_{em} = 570$ nm) sont également employés. L'utilisation des ions émettant dans l'infrarouge (Nd(III) : $\lambda_{em} = 1065$ nm, Er(III) : $\lambda_{em} = 1509$ nm et Yb(III) : $\lambda_{em} = 978$ nm) est en plein essor. Initialement utilisés dans le développement de fibres optiques, de lasers et d'amplificateurs pour les télécommunications^[19, 20], ils suscitent aujourd'hui un intérêt remarquable pour le développement de sondes luminescentes pour l'analyse biomédicale. En effet, une émission

déplacée vers le rouge permet de s'affranchir de l'absorption des molécules présentes dans le milieu biologique (comme l'hémoglobine par exemple) qui deviennent transparentes aux longueurs d'ondes supérieures à 720 nm. Idéalement, des longueurs d'ondes d'émission comprises dans la fenêtre spectrale 720-920 nm sont à rechercher puisqu'elles permettent également de s'affranchir de l'absorption de l'eau rendant ainsi possible l'exploration de tissus situés plus en profondeur (20 cm au lieu de quelques millimètres). L'ion Gd(III), en revanche, est peu utilisé car son émission, dans l'ultraviolet, interfère avec les processus d'absorption ou d'émission des composés organiques et biologiques.

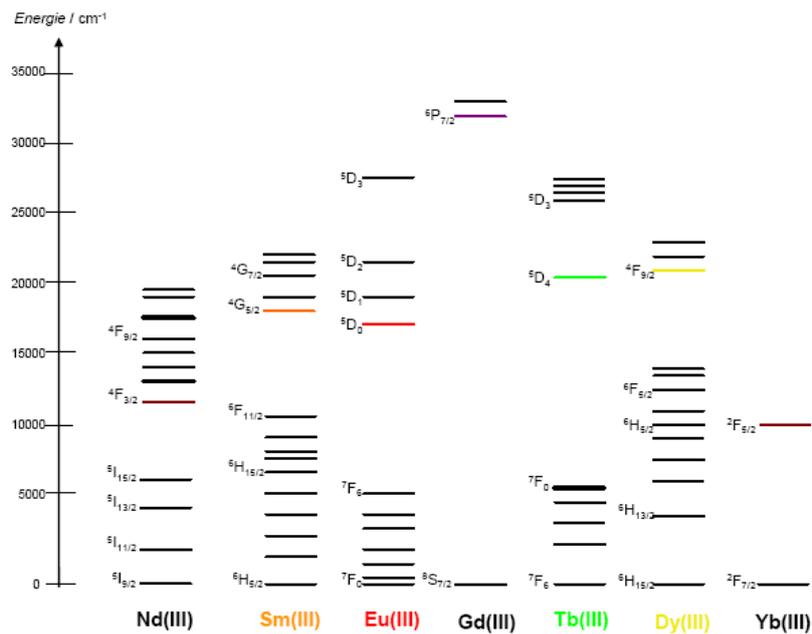


Figure 2 : Diagramme partiel d'énergies pour les ions Ln(III) aqueux : principaux niveaux luminescents (en couleur) et leurs niveaux fondamentaux^[15].

1.4. Fluorescence et Phosphorescence

Lorsqu'une substance, initialement dans son état électronique singulet fondamental (S_0), 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 S_0 peut se faire soit par des processus vibrationnels (10^{-14} - 10^{-12} s), soit par émission d'un photon. L'émission de photon associée à la relaxation d'un état électroniquement excité est appelée luminescence. 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 $S_1 \rightarrow S_0$ sont illustrés par le diagramme de Jablonski (figure 3).

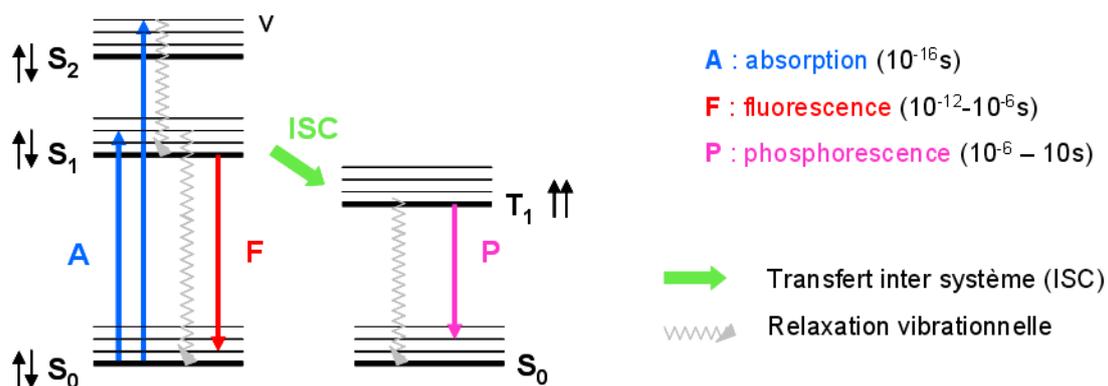


Figure 3 : Diagramme de Jablonski (S : état singulet, T : état triplet, v : niveaux vibrationnels associés).

Après absorption, l'état excité est relaxé de l'état singulet S_1 jusqu'au niveau fondamental. Deux types de mécanisme de luminescence peuvent avoir lieu. Ils sont principalement différenciés par leurs temps caractéristiques :

- La **fluorescence** résulte de l'émission d'un photon en association avec le transfert de spin de l'état singulet S_1^0 vers un niveau vibrationnel excité de l'état fondamental S_0^* . La durée de vie de l'état fluorescent est comprise entre 10^{-12} et 10^{-6} s.
- La **phosphorescence** 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 terres rares. Ensuite, le transfert $T_1 \rightarrow S_0$ implique des états de multiplicité différents et est également « interdit ». La durée de vie d'un état phosphorescent est donc relativement longue : de 10^{-6} à 10 s^[21].

1.5. Propriétés spécifiques de quelques terres rares

Yttrium

L'yttrium a été découvert en 1794 par Johan Gadolin (chimiste finlandais). Il est retrouvé dans la majorité des minerais de terres rares, et plus particulièrement l'yttrantite 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 télévision et d'ordinateur. Il trouve également des applications comme constituant de supraconducteurs ainsi que des filtres de rayons X et de superalliages^[22].

<i>Tableau 3 : Propriétés de l'élément yttrium.</i>	
Numéro Atomique	39
Masse molaire	88,9059 g/mol
Configuration électronique	[Kr] 4d ¹ 5s ²
Valence	3
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

Néodyme

Le néodyme, qui est l'un des éléments les plus réactifs du groupe des terres rares, a été découvert en 1885 par Carl Auer von Welsbach (chimiste autrichien). Il réagit rapidement dans l'air pour former un oxyde qui se désintègre aussitôt pour révéler un nouveau métal. On le trouve dans la monazite ((Ce, La, Th, Nd, Y)PO₄, principale source de terres rares et de thorium) et dans l'orthite (Ce, Ca, Y, La)₂(Al, Fe³⁺)₃(SiO₄)₃H. Il a une abondance de 38 ppm dans la croûte terrestre.

Les applications pour le néodyme pur sont limitées, mais il est utilisé dans les alliages pour produire des aimants permanents et des silex. Il est également utilisé comme additif aux verres utilisés dans les lasers à solide et les amplificateurs de lumière^[23].

Europium

Découvert en 1890 par le chimiste français Paul-Émile Lecoq de Boisbaudran, l'euporium est le plus réactif des métaux rares sur la terre. 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 s'enflamme lorsque les températures atteignent environ 150 à 180 °C. Il a un potentiel standard de -2,41 V, un rayon ionique de 125 pm (pour le degré d'oxydation +II), 107 pm (+III) et un moment magnétique égal à 3,4 μB^[24].

Cet élément est caractérisé par deux états de valence (Eu²⁺ et Eu³⁺). A l'état d'oxydation Eu²⁺, l'euporium a une stabilité remarquable par rapport aux autres ions divalents Ln²⁺.

Ce métal est aussi utilisé pour produire une couleur rouge sur les écrans de télévision en le mélangeant avec du vanadate d'yttrium (YVO₄) et de l'oxyde d'yttrium (Y₂O₃)^[25].

Terbium

Le terbium a été découvert en 1843 par le chimiste suédois Carl Gustav Mosander à Stockholm et a été nommé d'après la ville suédoise d'Ytterby. C'est un métal tendre, malléable et ductile. Le terbium a une abondance de 1,1 ppm dans la croûte terrestre et se trouve dans les minéraux en combinaison avec d'autres éléments de terres rares. Il s'oxyde lentement à l'air libre et la vitesse de la réaction augmente s'il est utilisé sous forme de poudre.

Le terbium est utilisé dans l'industrie des semi-conducteurs en tant que dopant^[26].

Tableau 4 : Propriétés des éléments néodyme, europium et terbium.

Élément	Néodyme	Europium	Terbium
Numéro Atomique	60	63	65
Masse molaire	144,24 g/mol	151,96 g/mol	158,9254 g/mol
Configuration électronique	[Xe] 4f ⁴ 6s ²	[Xe] 4f ⁷ 6s ²	[Xe] 4f ⁹ 6s ²
Valence	3	2 et 3	3 et 4
Structure cristalline	HC	CC	HC
Température de fusion	1021 °C	822 °C	1356 °C
Température d'ébullition	3068 °C	1597 °C	3123 °C
Masse volumique	7,004 g.cm ⁻³	5,243 g.cm ⁻³	8,272 g.cm ⁻³
Rayon métallique	182 pm	204 pm	177 pm

Dysprosium

Le dysprosium, découvert en 1886 par Lecoq de Boisbaudran, est un métal argenté du groupe des terres rares. L'appellation *dysprosium* dérive du mot grec signifiant « difficile à préparer ». On le trouve dans les minerais d'yttrium comme le xénotime (YPO₄) par exemple. Il est relativement stable dans l'air, réagit violemment avec l'eau et se dissout dans les acides. Les applications de cet élément sont limitées, mais il est utilisé en tant qu'élément d'alliage pour la fabrication d'aimants (moment magnétique élevé, environ 10,6 magnétons de Bohr) et pour le contrôle des réacteurs nucléaires (il assure la stabilité de la réaction). L'abondance de dysprosium dans la croûte terrestre est de 6 ppm. Il a un potentiel standard de -2,35 V et un rayon ionique de 103 pm^[27].

Holmium

Le mot *holmium* dérive de Holmia, nom latin de la ville suédoise de Stockholm.

Les propriétés de cet élément des terres rares ressemblent beaucoup à celles de l'erbium et du dysprosium. Il a été découvert par le Suédois Per Teodor Cleve et a une abondance de 1,4 ppm dans la croûte terrestre. Il a un potentiel standard de -2,32 V, un rayon ionique de 102 pm et un moment magnétique égal à celui du dysprosium. Il est doux et malléable et est lentement attaqué par l'oxygène et l'eau. Il est soluble dans les acides.

Les applications de l'holmium sont limitées, mais il est utilisé en tant que concentrateur de flux dans les champs magnétiques et également en tant que poison dans les réacteurs nucléaires, où il contribue à maintenir la réaction en chaîne sous contrôle^[28].

Erbium

L'erbium a été découvert en 1842 par Gustav Mosander sous forme d'oxyde, mais c'est en 1843 que le métal a pu être isolé. Il est un métal gris argenté. Il possède une résistivité électrique élevée. On le trouve toujours en combinaison avec d'autres terres rares, en petites quantités dans les mêmes minéraux que le dysprosium (gadolinite (Ce, La, Nd, Y)₂FeBe₂SiO₄, fergusonite (Y, REE)NbO₄ (REE : Rare Earth Elements) et xénotime) ; son abondance dans la croûte terrestre est de 3,8 ppm. Il se ternit lentement dans l'air, réagit lentement avec l'eau et se dissout dans les acides.

Il a des applications limitées en tant que métal pur, mais est utilisé en tant qu'élément d'alliage avec du titane et également pour produire du verre absorbant les infrarouges. L'oxyde d'erbium est employé dans l'industrie de la céramique pour produire un vernis rose^[29].

Tableau 5 : Propriétés des éléments dysprosium, holmium et erbium.

Élément	Dysprosium	Holmium	Erbium
Numéro Atomique	66	67	68
Masse molaire	162,50 g/mol	164,9304 g/mol	167,26 g/mol
Configuration électronique	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹² 6s ²
Valence	3	3	3
Structure cristalline	HC	HC	HC
Température de fusion	1412 °C	1474 °C	1529 °C
Température d'ébullition	2567 °C	2695 °C	2868 °C
Masse volumique	8,536 g.cm ⁻³	8,803 g.cm ⁻³	9,066 g.cm ⁻³
Rayon métallique	177 pm	176 pm	175 pm

II. Intérêt du ligand

La complexation des ions terres rares Ln(III) par les ligands carboxylates est d'un grand intérêt d'un point de vue théorique et pratique de par leurs différents modes de coordination et l'environnement des ions terres rares.

L'acide dichlorophtalique (acide dichlorobenzène-1,2-dicarboxylique) est le nom donné à trois isomères de formule brute C₈H₄O₄Cl₂. Ces isomères sont l'acide 3,5-dichlorophtalique, l'acide 3,6-dichlorophtalique et l'acide 4,5-dichlorophtalique. La différence entre ces isomères est la position des deux atomes de chlore autour du cycle aromatique.

II.1. Le ligand 4,5-dichlorophthalate

L'acide 4,5-dichlorophthalique (acide 4,5-dichlorobenzène-1,2-dicarboxylique), symbolisé par $H_2(dcpa)$, a un potentiel de coordination métallique en raison de ses groupements carboxylates stéréochimiquement flexibles qui peuvent donner simultanément les deux espèces du ligand : $H(dcpa)^-$ monoanionique et $(dcpa)^{2-}$ dianionique^[30].

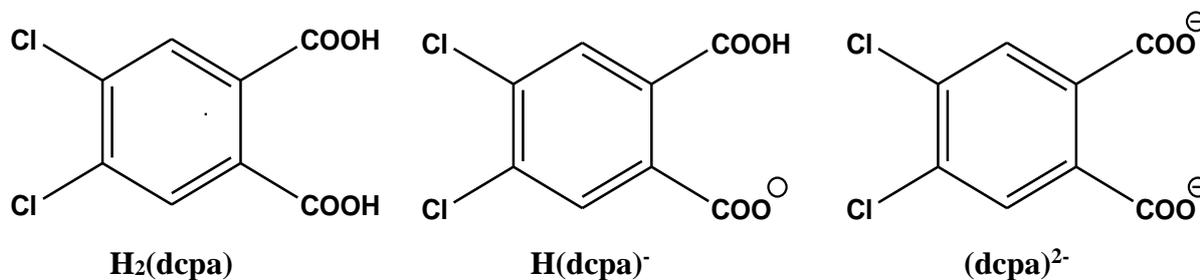


Figure 4 : Le $H_2(dcpa)$ et ses formes monoanionique et dianionique.

Comme nous l'avons déjà noté (voir introduction), ce ligand a été uniquement utilisé seul^[30-32] ou associé^[33, 34] à d'autres ligands dans des polymères de coordination à base de métaux de transition.

On peut ainsi citer quelques polymères de coordination à base du ligand 4,5-dichlorophthalate (utilisé seul) avec les métaux de transition.

➤ $[Ag_2(dcpa)]_n$ ^[31]

Ce composé a été synthétisé par Yunus Zorlu et Hatice Can, dans leurs travaux publiés par *Journal of Molecular Structure*. Ils ont utilisé la méthode solvothermale. Ce complexe de coordination dans lequel le ligand $(dcpa)^{2-}$ a été utilisé cristallise dans un système monoclinique, groupe d'espace $P2_1/c$ avec les paramètres de mailles suivants : $a = 14,7066(3)$ Å, $b = 6,30520(10)$ Å, $c = 10,8906(2)$ Å, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 91,6130(10)^\circ$, $V = 1009,46(3)$ Å³ et $Z = 4$. Dans ce polymère de coordination, il existe des interactions argentophiles Ag-Ag courtes qui, en plus des liaisons métal-ligand organique, donnent une structure bidimensionnelle 2D sous forme sandwich. Ces couches à 2D s'étendent plus loin vers un réseau tridimensionnel 3D par des liaisons faibles Cl...Cl.

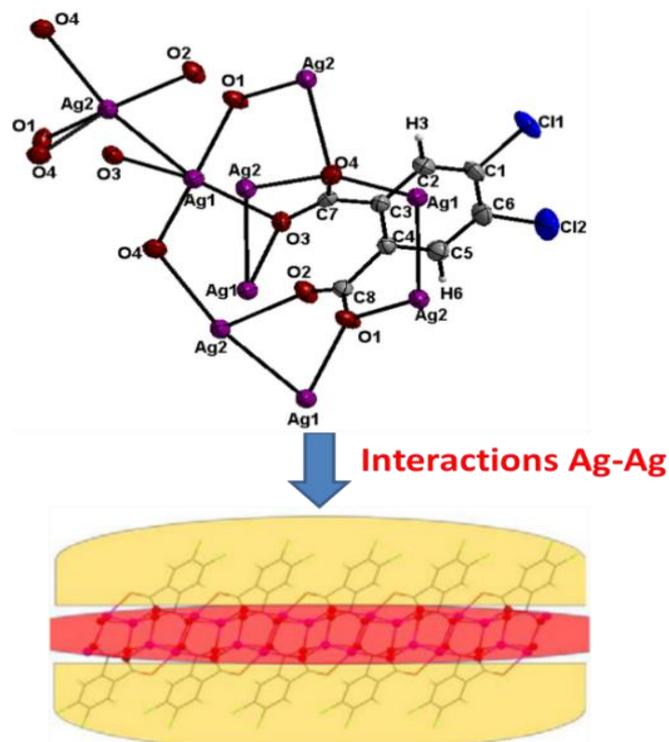


Figure 5 : En haut, unité asymétrique de $[Ag_2(dcpa)]_n$ et en bas, sa structure à 2D sous forme sandwich.

➤ $[Cu(H_2O)_4(Hdcpa)(H_2dcpa)].Hdcpa$ ^[30]

Le complexe de coordination $[Cu(H_2O)_4(Hdcpa)(H_2dcpa)].Hdcpa$ a été synthétisé par Graham Smith et Urs D. Wermuth dans leur article publié par le journal *Chemistry Crystallography*. On retrouve dans ce composé l'espèce monoanionique $(Hdcpa)^-$ de l'acide 4,5-dichlorophtalique (H_2dcpa). Le complexe cristallise dans un système monoclinique, groupe d'espace $P2_1/c$ avec les paramètres de maille suivants : $a = 20,1376(7) \text{ \AA}$, $b = 12,8408(4) \text{ \AA}$, $c = 12,1910(4) \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 105,509(4)^\circ$, $V = 3037,60(17) \text{ \AA}^3$ et $Z = 4$.

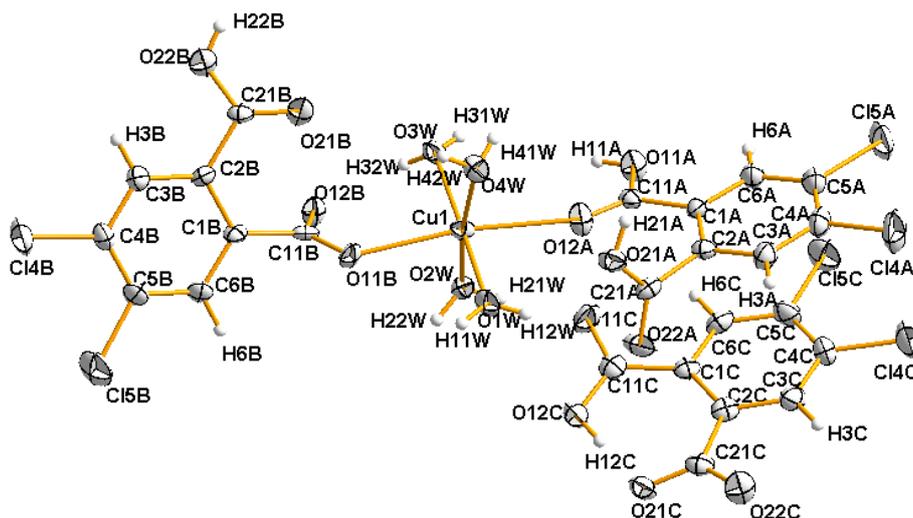


Figure 6 : Unité asymétrique de $[Cu(H_2O)_4(Hdcpa)(H_2dcpa)].Hdcpa$.

➤ $C_8H_2Cl_2O_4Zn$ et $C_8H_2Cl_2O_4Cd$ ^[32]

Les polymères de coordination $C_8H_2Cl_2O_4Zn$ et $C_8H_2Cl_2O_4Cd$ ont été synthétisés par Gabriel C. O. Silva et *al.*, dans leur article publié par *Royal Society of Chemistry*. Ils ont été utilisés comme catalyseurs dans des réactions de Biginelli. Les deux complexes cristallisent dans un système monoclinique avec des groupes d'espace respectifs $P2_1/c$ et $P2_1/a$.

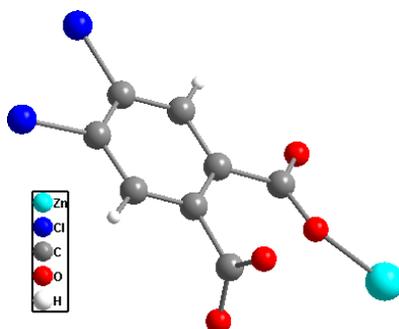


Figure 7 : Unité asymétrique de $C_8H_2Cl_2O_4Zn$.

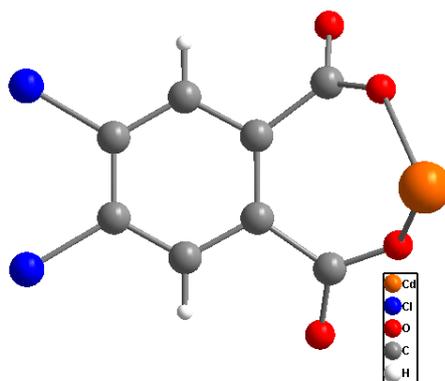


Figure 8 : Unité asymétrique de $C_8H_2Cl_2O_4Cd$.

Dans les différents articles qu'on a eu à consulter, on note que chaque groupement carboxylate formé peut avoir un caractère différent de denticité : monodentate, bidentate, bidentate-pontant, bidentate-chélatant, tridentate-pontant-chélatant, etc.

II.2. Les modes de coordination du ligand (dcpa)²⁻

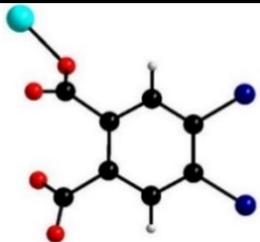
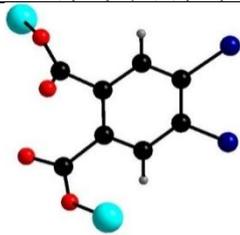
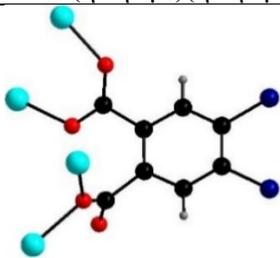
Comme il n'existe pas de polymère de coordination à base d'ion terre rare Ln³⁺ connu à ce jour, plusieurs modes de coordination ont été rencontrés avec les métaux de transition. On en a répertorié plus d'une dizaine (tableau 6) dont on peut citer certains :

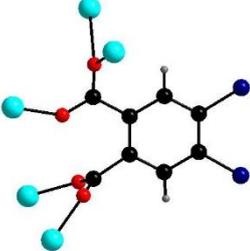
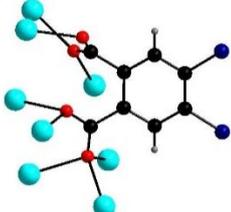
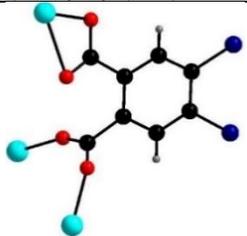
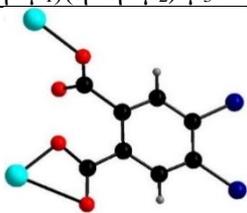
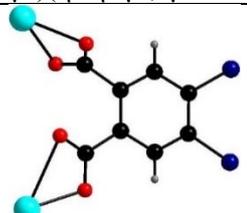
Les symboles utilisés pour désigner la coordination des atomes d'oxygène et des métaux centraux sont respectivement η et μ .

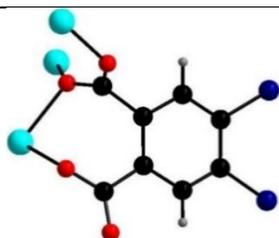
η^a : l'oxygène 1 coordine « a » métal (aux).

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

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

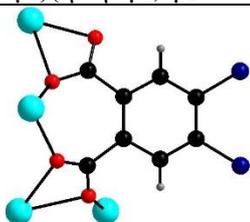
<i>Tableau 6 : Modes de coordination du ligand (dcpa)²⁻ avec les métaux de transition.</i>	
Modes de coordination	Interprétation
 <p>Mode 1 : Modes de coordination μ-1 monodentate $(\eta^1-\eta^0-\mu_1)(\eta^0-\eta^0-\mu_0)-\mu_1$.^[30]</p>	L'un des groupements carboxylates adopte un mode de coordination monodentate. Le ligand est monodentate et est entouré d'un seul centre métallique.
 <p>Mode 2 : Modes de coordination μ-2 bis-monodentate $(\eta^1-\eta^0-\mu_1)(\eta^0-\eta^1-\mu_1)-\mu_2$.^[33]</p>	Les deux groupements carboxylates adoptent un mode de coordination bis-monodentate en conformation <i>anti-anti</i> . Le ligand est bidentate et est entouré de deux centres métalliques.
 <p>Mode 3 : Modes de coordination μ-4 bidentate pontant et bidentate $(\eta^1-\eta^1-\mu_2)(\eta^2-\eta^0-\mu_2)-\mu_4$.^[33]</p>	Les deux groupements carboxylates ont respectivement des modes de coordination bidentate pontant et bidentate. Le ligand est tétradentate et est entouré de quatre centres métalliques.

 <p>Mode 4 : Modes de coordination μ-5 tridentate et bidentate pontants $(\eta^2-\eta^1-\mu_3)(\eta^1-\eta^1-\mu_2)-\mu_5$.^[32]</p>	<p>Les deux groupements carboxylates ont respectivement des modes de coordination tridentate et bidentate pontants. Le ligand est pentadentate et est entouré de cinq centres métalliques.</p>
 <p>Mode 5 : Modes de coordination μ-8 tridentate et pentadentate pontants $(\eta^1-\eta^2-\mu_3)(\eta^2-\eta^3-\mu_5)-\mu_8$.^[31]</p>	<p>Les deux groupements carboxylates adoptent respectivement des modes de coordination tridentate et pentadentate pontants. Le ligand est octadentate et est entouré de huit centres métalliques.</p>
 <p>Mode 6 : Modes de coordination μ-3 bidentate chélatant et bidentate pontant $(\eta^1-\eta^1-\mu_1)(\eta^1-\eta^1-\mu_2)-\mu_3$.^[33]</p>	<p>Les deux groupements carboxylates adoptent respectivement des modes de coordination bidentate chélatant et bidentate pontant. Le ligand est tétradentate et est entouré de trois centres métalliques.</p>
 <p>Mode 7 : Modes de coordination μ-2 monodentate et bidentate chélatant $(\eta^1-\eta^0-\mu_1)(\eta^1-\eta^1-\mu_1)-\mu_2$.^[33]</p>	<p>Les deux groupements carboxylates adoptent respectivement des modes de coordination monodentate et bidentate chélatant. Le ligand est tridentate et est entouré de deux centres métalliques.</p>
 <p>Mode 8 : Modes de coordination μ-2 bis-bidentate chélatant $(\eta^1-\eta^1-\mu_1)(\eta^1-\eta^1-\mu_1)-\mu_2$.^[33]</p>	<p>Les deux groupements carboxylates ont respectivement un mode de coordination bis-bidentate chélatant. Le ligand est tétradentate et est entouré de deux centres métalliques.</p>



Mode 9 : Modes de coordination μ -3
tridentate pontant et monodentate $(\eta^1-\eta^2-$
 $\mu_3)(\eta^1-\eta^0-\mu_1)-\mu_3$.^[33]

Les deux groupements carboxylates ont respectivement des modes de coordination tridentate pontant et monodentate. Cependant, les deux fonctions déjà en position ortho chélatent l'un des métaux. Le ligand est tétradentate et est entouré de trois centres métalliques.



Mode 10 : Modes de coordination μ -4
tridentate et tétradentate chélatants pontants
 $(\eta^1-\eta^2-\mu_2)(\eta^2-\eta^2-\mu_3)-\mu_4$.^[32]

Les deux groupements carboxylates adoptent respectivement des modes de coordination tridentate et tétradentate pontants chélatants. Comme précédemment les deux fonctions chélatent l'un des métaux. Le ligand est heptadentate et est entouré de quatre centres métalliques.

Références bibliographiques du chapitre I

- [1] Marino, R. Propriétés magnétiques et optiques de monocristaux dopés terres rares pour l'information quantique. [Document électronique]. Chimie théorique et/ou physique. Université Lille 1-Sciences et Technologies, 2011, <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00712947/document.pdf>.
- [2] Marchal, C. COMPLEXES POLYMÉTALLIQUES DE LANTHANIDES (III) POUR LE DÉVELOPPEMENT DE NOUVEAUX MATÉRIAUX LUMINESCENTS. [Document électronique]. Chimie. Université Joseph-Fourier-Grenoble I, 2008, <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00414350/document.pdf>.
- [3] Kaltsoyannis, N. and Scott, P. (1999). The f Elements. *Oxford University Press* : New York.
- [4] Cotton, S. (1991). Lanthanides and Actinides. *McMillan Education* : London.
- [5] Lehn, J. M. (1995). Supramolecular Chemistry, Concepts and Perspectives. *VCH*, Weinheim, Germany.
- [6] Rizkalla, E. N. and Choppin, G. R. (1991). In Gschneidner Jr., K. A., Eyring, L. (Eds.), Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, **15**. *Elsevier Science Publ. B.V.* : Amsterdam, 393-442.
- [7] Choppin, G. R. (1989). *Elsevier* : Amsterdam.
- [8] Shannon, R. D., Prewitt, C. T. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 925-945.
- [9] Yam, V. W. W., Lo, K. K. W. (1999). *Coord. Chem. Rev.* **184**, 157.
- [10] Parker, D., Williams, J. A. (1996). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3613.
- [11] Turner, J. H., Claringbold, P. G., Hetherington, E. L., Sorby, P., Martindale, A. A. (1989). *J. Clin. Oncol.* **7**, 1926.
- [12] Hegg, E. L., Burstyn, J. N. (1998). *Coord. Chem. Rev.* **173**, 133.
- [13] Schneider, H. J., Rammo, J., Hettich, R. (1993). *Angew. Chem.-Int. Edit.* **32**, 1716.
- [14] Sabbatini, N., Guardigli, M., Lehn, J. M. (1993). *Coord. Chem. Rev.* **123**, 201.
- [15] Bünzli, J. C. G., Piguet, C. (2005). *Chem. Soc. Rev.* **34**, 1048.
- [16] Dam, H. H., Reinhoudt, D. N., Verboom, W. (2007). *Chem. Soc. Rev.* **36**, 367.
- [17] Wietzke, R., Mazzanti, M., Latour, J. M., Pecaut, J., Cordier, P. Y. (1998). *C. Madic, Inorg. Chem.* **37**, 6690.
- [18] Caravan, P., Ellison, J. J., McMurry, T. J., Lauffer, R. B. (1999). *Chem. Rev.* **99**, 2293.
- [19] Kuriki, K., Koike, Y., Okamoto, Y. (2002). *Chem. Rev.* **102**, 2347.
- [20] Kido, J., Okamoto, Y. (2002). *Chem. Rev.* **102**, 2357.

- [21] Marchal, C. COMPLEXES POLYMÉTALLIQUES DE LANTHANIDES (III) POUR LE DÉVELOPPEMENT DE NOUVEAUX MATÉRIAUX LUMINESCENTS. [Document électronique]. Chimie. Université Joseph-Fourier-Grenoble I, 2008, 26 <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00414350/document.pdf>.
- [22] Goodfellow. Tous les matériaux pour la Recherche, l'Industrie et la Protection. [En ligne]. <http://www.goodfellow.com/F/Yttrium.html/> [page consultée le 05/10/2018].
- [23] Goodfellow. Tous les matériaux pour la Recherche, l'Industrie et la Protection. [En ligne]. <http://www.goodfellow.com/F/Neodyme.html/> [page consultée le 05/10/2018].
- [24] Goodfellow. Tous les matériaux pour la Recherche, l'Industrie et la Protection. [En ligne]. <http://www.goodfellow.com/F/Europium.html/> [page consultée le 05/10/2018].
- [25] Ainscough, J. B. and *al.* (1977). *Ceramurg Intern.* **18**, 3.
- [26] Goodfellow. Tous les matériaux pour la Recherche, l'Industrie et la Protection. [En ligne]. <http://www.goodfellow.com/F/Terbium.html/> [page consultée le 05/10/2018].
- [27] Goodfellow. Tous les matériaux pour la Recherche, l'Industrie et la Protection. [En ligne]. <http://www.goodfellow.com/F/Dysprosium.html/> [page consultée le 05/10/2018].
- [28] Goodfellow. Tous les matériaux pour la Recherche, l'Industrie et la Protection. [En ligne]. <http://www.goodfellow.com/F/Holmium.html/> [page consultée le 05/10/2018].
- [29] Goodfellow. Tous les matériaux pour la Recherche, l'Industrie et la Protection. [En ligne]. <http://www.goodfellow.com/F/Erbium.html/> [page consultée le 05/10/2018].
- [30] Smith, G., Wermuth, U. D. (2010). *J. Chem. Crystallogr.* **40**, 151-155.
- [31] Zorlu, Y., Can, H. (2014). *Journal of Molecular Structure* **1076**, 629-638.
- [32] Neto, B. A. D., Silva, G. C. O., Corrêa, J., Rodrigues, M. O., Alvim, H. G. O., Guido, B. C., Gatto, C. C., Wanderley, K., Fioramonte, M., Gozzo, F. C., de Souza, R. O. M. A. (2015). *RSC Adv.*
- [33] Han, Y., Li, H., Li, Y., Sun, J., Sun, Y., Sun, L., Wang, H. H., Wang, L. (2017). *Inorganica Chimica Acta* **467**, 136-146.
- [34] Martínez-Vargas, S., Hernández-Ortega, S., Toscano, R. A., Salazar-Mendoza, D., Valdés-Martínez, J. (2008). *CrystEngComm.* **10**, 86-94.

Chapitre II :

Gels et cristallogenèse

I. Généralités sur les gels

La connaissance de l'état solide dépend essentiellement de la disponibilité de monocristaux de taille, de pureté et de qualité cristalline suffisante. Un défi s'est alors posé aux chimistes : obtenir des monocristaux convenables de produits difficiles, voire impossibles à faire cristalliser par les méthodes chimiques conventionnelles. Ce problème est à l'origine de l'introduction des gels comme nouvelle technique de croissance^[1, 2]. Les premières études des gels relataient l'observation d'anneaux dits de Liesegang, en 1903^[3]. Ces anneaux, élaborés par ajout de nitrate d'argent (AgNO_3) à du chromate de potassium (K_2CrO_4), présentaient l'intérêt d'être réminiscents de certaines structures trouvées dans la nature. La définition d'un gel, établie par Alexander et Johnson en 1949^[4], est décrite comme « un système à deux composants de nature semi-solide, riche en liquide ». La structure des gels est constituée de suspensions ou solutions formant un réseau tridimensionnel.

Leur intérêt est triple :

- ✓ il s'agit de milieux perméables qui ne permettent qu'un transport par diffusion, exempt de toute convection, et qui préviennent ainsi un ajustement trop rapide des concentrations ;
- ✓ ils possèdent une isotropie mécanique qui conduit à une meilleure isotropie de croissance et par conséquent à des cristaux réguliers ;
- ✓ ils autorisent un contrôle de la morphologie des cristaux obtenus par contrôle de la taille de leurs pores, qui dépend essentiellement de la concentration du gel.

Deux méthodes de synthèse principales peuvent être répertoriées dans la littérature pour l'obtention de monocristaux pouvant être analysés par diffraction des rayons X, à savoir :

- la méthode hydrothermale ou solvothermale ;
- et la méthode de diffusion lente.

La deuxième méthode qui est la diffusion à travers des gels est celle utilisée par notre équipe de recherches au laboratoire. Cette méthode de synthèse permet un plus grand contrôle des conditions de cristallisation (en jouant, par exemple, sur la température, le pH ou le solvant).

Les gels chimiques sont issus d'une suite de réactions chimiques irréversibles, par conséquent leur gélification est de nature irréversible et dépend surtout du pH.

Les gels physiques comme l'agar-agar sont obtenus par modification d'un paramètre physique du milieu comme la température ou la pression. Contrairement aux gels chimiques, leur gélification est réversible.

Dans notre équipe, pour la croissance de nos monocristaux, les deux types de gels sont utilisés :

- ✓ Gel chimique :
 - Le TétraEthylOrthoSilicate (TEOS) ;
 - Le TétraMéthylOrthoSilicate (TMOS).
- ✓ Gel physique : Agar-agar.

1.1. Synthèse du gel chimique

Cas d'un gel TEOS à 7,5%

Pour chaque tube de TEOS à 7,5% il faut prélever 3 mL de TEOS et y ajouter, sous agitation magnétique, 37 mL d'eau distillée. Le mélange (au départ trouble) est ainsi laissé sous agitation magnétique jusqu'à l'obtention d'une solution homogène et limpide qui peut prendre 19 à 72 h. La solution est aussitôt versée dans le tube de cristallogenèse car le processus de gélification commence dès l'homogénéisation complète du mélange.

N.B : Le gel TEOS à 7,5% est calculé pour 40 mL de solution en prélevant 3 mL de TEOS et en complétant par 37 mL d'eau distillée (solvant). On opère de la même manière pour le TMOS à 7,5%.

1.2. Synthèse du gel physique

Dans ce cas, la gélification fait intervenir un paramètre physique du milieu, tel que la température ou la pression. La gélification est alors réversible. Très souvent, la température est le facteur prépondérant, la gélification consiste alors en un refroidissement de la solution.

Néanmoins, l'influence du pH est loin d'être négligeable. Plusieurs définitions ont été avancées en se basant surtout sur les propriétés mécaniques^[5] ou sur la mesure du taux de réaction^[6].

Le gel physique qui a été mis en application dans nos travaux est l'agar-agar (mot d'origine indo-malaisienne, appelé E406 dans la liste des additifs alimentaires). Ce gel est issu d'algues rouges de la famille des rhodophycées, essentiellement des genres *Gelidium* et *Gracilaria*^[7].

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 se fait en α -1,3.

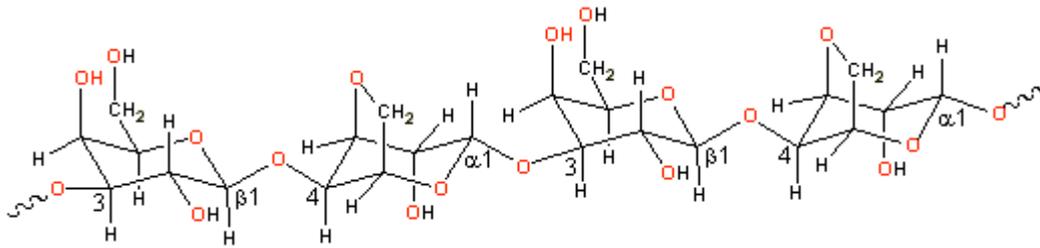


Figure 9 : Structure moléculaire de l'agar-agar.

Ce polymère est constitué de deux fractions : disaccharide pur (agarose) et disaccharide plus ou moins méthylé, sulfaté et pyruvaté (agaropectine). La proportion d'agaropectine et son taux de substitution sont importants quant à la charge portée par la molécule, d'où son comportement et son affinité, et quant aux caractéristiques du gel en terme de solidité, d'élasticité, de température de fusion et de gélification. De manière générale, un taux de substitution élevé donne un gel souple, tendre, élastique.

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 deux à deux par liaison hydrogène pour former des double hélices, d'où la formation d'un réseau tridimensionnel d'autant plus solide que le nombre de liaisons hydrogène est grand.

Cas d'un gel agar-agar à 0,5%

Nous avons travaillé avec un gel agar-agar à 0,5% en masse. Nous avons réalisé une suspension de 200 mg de poudre d'agar-agar dans 40 mL d'eau distillée pour un grand tube en U (100 mg pour 20 mL pour un petit tube en U). Nous portons à ébullition les 40 mL d'eau distillée, ensuite nous ajoutons les 200 mg de poudre bactériologique d'agar-agar et laissons agiter jusqu'à l'obtention d'une solution limpide. La solution est versée dans un tube de cristallogénèse en U et est abandonnée pour gélification (celle-ci se faisant par refroidissement). La durée de gélification dépend de la concentration du gel et est comprise entre 1h et 24h. Pour le cas présenté ici, elle est d'environ 18h.

N.B : La concentration 0,5% de l'agar-agar est calculée de la manière suivante : $(m_{\text{agar}}/m_{\text{eau}}) = (m_{\text{agar}}/\rho_{\text{eau}} \cdot V_{\text{eau}}) = (0,1 \text{ g}/20 \text{ g}) \times 100=0,5\%$. Pour les autres concentrations 0,1%, 0,3%, 0,9% le même genre de calcul est fait.

II. Cristallogenèse

II.1. Synthèse par diffusion lente dans un tube en H

Une autre méthode de synthèse n'utilisant pas de gel est la diffusion lente en tube en **H**.

Les réactifs sont disposés de part et d'autre du tube en **H**, le solvant (de l'eau distillée) est alors ajouté progressivement et avec le plus grand soin afin d'éviter la diffusion prématurée des réactifs dans le tube. Les réactifs migrent par convection l'un vers l'autre et la cristallisation s'effectue en leur point de rencontre au niveau du pont.

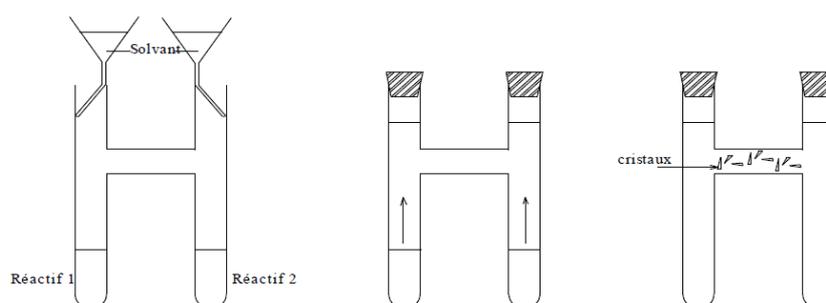


Figure 10 : Méthode de cristallisation en tube en H.

II.2. Synthèse par diffusion lente dans un tube en U

La méthode de cristallogenèse que nous avons utilisée est celle en tube en **U**. Une fois la gélification terminée, nous ajoutons lentement à l'aide de pipettes Pasteur les réactifs de part et d'autre des parois du tube. La solution de chlorure de terre rare est mise dans la partie gauche du tube et la solution contenant le ligand $(dcpa)^{2-}$ dans la partie droite ou vice-versa.

La migration lente des réactifs à l'intérieur du gel conduit ainsi à une cristallisation en leur point de rencontre. L'obtention des cristaux dépend de la vitesse de diffusion des réactifs dans le pont du gel et aussi de la concentration de ceux-ci. Il est à noter que la croissance des cristaux dans le gel agar-agar est extrêmement lente. La croissance peut prendre environ 3 à 4 semaines.



Figure 11 : Méthode de cristallisation en tube en U.

II.3. Évaporation lente

Contrairement aux deux précédentes méthodes, nous utilisons les filtrats des synthèses de poudres microcristallines pour obtenir d'éventuels cristaux. La solution est alors laissée à évaporer lentement et l'augmentation progressive en concentration des réactifs conduit à la cristallisation. La solution initiale (le filtrat) ne doit pas être trop concentrée afin d'éviter toute précipitation.

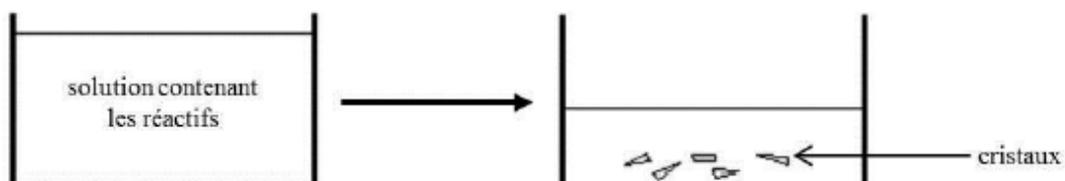


Figure 12 : Méthode de cristallisation par évaporation lente.

Références bibliographiques du chapitre II

- [1] Henrich, H. K. (1970). *The Pennsylvania State University Press*.
- [2] Henrich, H. K. (1988). *Cambridge University Press*.
- [3] Morse, H. W., Pierce, G. W. (1903). *J. Phys. Chem.* **45**, 589.
- [4] Alexander, A. E., Johnson, P. (1949). *Clarendon Press, Oxford*, **2**.
- [5] Hurd, C. B., Letteron, H. A. (1932). *J. Phys. Chem.* **36**, 604.
- [6] Alexander, G. B. (1953). *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 5655.
- [7] Gel agar-agar, www.seltmc.com [page consultée le 07/10/2018].

Chapitre III :
**Polymères de coordination à base de
terres rares et du ligand (dcpa)²⁻**

I. Cristallogénèse

I.1. Synthèse des produits de départ

I.1.1. Chlorures hydratés de terres rares

L'oxyde de terre rare commercial (Ln_2O_3) est suspendu dans un minimum d'eau. Le mélange est ensuite chauffé à environ 50 °C et de l'acide chlorhydrique concentré 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 se fait par ajout de diéthyl éther ($(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$). Les poudres sont rincées avec du diéthyl éther puis séchées sous vide sur du silicagel.

Les produits formés sont $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ pour $\text{Ln} = \text{Pr-Lu}$ et $\text{LnCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ pour $\text{Ln} = \text{La, Ce}$. Le rendement de cette synthèse est de l'ordre de 90%.

Les chlorures de terres rares sont très hygroscopiques et il convient alors de les conserver à l'abri de l'humidité sur du silicagel.

I.1.2. Monomère $\text{Na}_2(\text{dcpa}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

L'acide 4,5-dichlorophtalique à 98% commercial a été utilisé sans purification. Deux équivalents d'hydroxyde de sodium ont été ajoutés à une solution aqueuse d'acide 4,5-dichlorophtalique et le mélange est porté sous agitation magnétique. La solution limpide résultante a été évaporée à sec et le résidu solide a été dissous dans de l'éthanol et chauffé à reflux pendant une heure. La précipitation a été provoquée par l'addition de diéthyl éther.

Le sel obtenu a été filtré et séché à température ambiante. Le rendement est d'environ 90%. La recristallisation dans l'eau a permis l'obtention de monocristaux de $\text{Na}_2(\text{dcpa}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ de qualité suffisante pour une étude par diffraction des rayons X. Ce ligand n'a jamais été étudié structuralement. Ainsi, nous nous sommes proposés de le caractériser par diffraction des rayons X. L'unité asymétrique est représentée sur la figure 13.

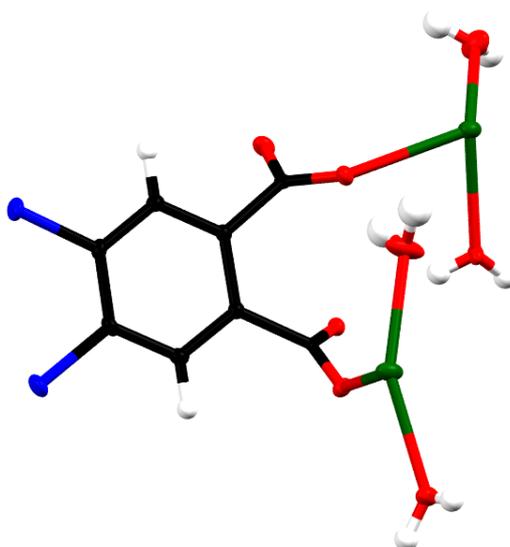


Figure 13 : Unité asymétrique de $\text{Na}_2(\text{dcpa}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Le diagramme de diffraction des rayons X sur poudre et celui simulé à partir de la structure cristalline du sel de ligand $\text{Na}_2(\text{dcpa}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sont donnés dans l'**annexe 1**. L'analyse thermique et le spectre d'infrarouge de $\text{Na}_2(\text{dcpa}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sont notés dans les **annexes 2 et 3**.

1.2. Cristallogenèse

Les poudres étudiées ont été obtenues par la mise en présence directe des réactifs qui sera détaillée plus loin.

Les cristallogenèses des systèmes $\text{Ln}_2(\text{dcpa})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ont été réalisées à température ambiante par diffusion lente en tube en U selon les modes opératoires décrits au chapitre II. Les gels physiques agar-agar et chimiques TEOS ont été utilisés au cours de ces études.

Les réactifs utilisés au cours de ces essais de cristallogenèse ont été les chlorures de terres rares et les sels alcalins de l'acide 4,5-dichlorophtalique.

II. Étude sur poudre

Dans ce travail, les poudres ont été obtenues par mise en présence directe des réactifs. On dissout séparément 0,5 mmol de $\text{LnCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ et 0,75 mmol du sel de sodium de l'acide 4,5-dichlorophtalique dans 20 mL d'eau distillée chacun. Les deux solutions sont laissées sous agitation magnétique jusqu'à homogénéisation.

Toujours sous agitation magnétique, nous versons ensuite la solution contenant le $\text{LnCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ dans la solution contenant le ligand. Il se forme aussitôt (dans la plupart des cas) un précipité. La solution est maintenue sous agitation pendant 24 à 72 h (dans notre cas elle dure 72 h). Le précipité obtenu est filtré et séché à l'air libre. Le rendement est de l'ordre de 90%.

Les poudres obtenues ont été caractérisées par diffraction des rayons X sur poudre.

Les diagrammes expérimentaux ont été collectés avec un diffractomètre Panalytical X'pert Pro équipé d'un détecteur X'Celerator. Une analyse TDXD, qui donne la DRX du composé obtenu à différentes températures, a été réalisée avec le même diffractomètre équipé d'un four Anton Parr HTK 1200 (entre la température ambiante et 1000 °C sous atmosphère d'azote). Les diagrammes simulés à partir de structures cristallines ont été produits avec les logiciels PowderCell^[1] et WinPLOTR^[2]. L'indexation des motifs a été réalisée par les programmes McMaille^[3] et Checkcell^[4].

Les résultats sont répertoriés sur les figures 14, 15, 16 et 17.

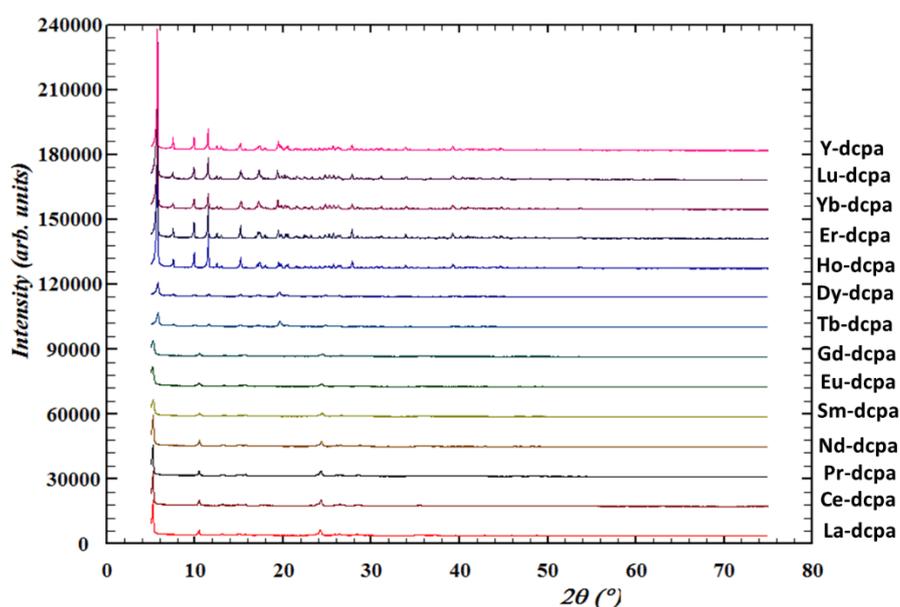


Figure 14 : Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre des terres rares avec le ligand $(dcpa)^{2-}$ (à l'exception du scandium, du prométhium et du thulium).

La superposition des diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre montre l'existence de deux familles structurales :

(i) La première famille constitue les polymères de coordination à base d'ions terres rares plus légers (La^{3+} - Gd^{3+} sauf Pm^{3+}) (voir figure 15). Malgré d'énormes efforts, il n'a pas été possible, à ce jour, d'obtenir des monocristaux convenables à la diffraction des rayons X par monocristal pour cette famille.

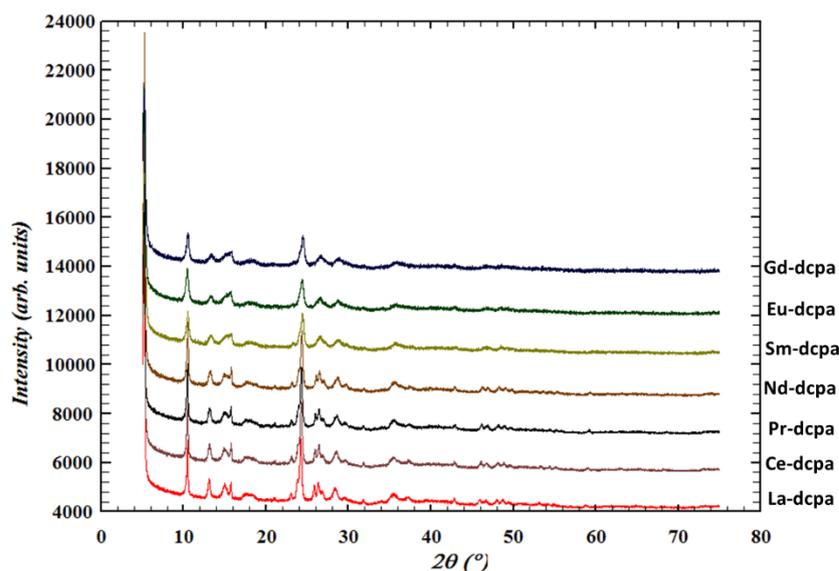


Figure 15 : Superposition des diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre des composés de la famille 1.

(ii) La seconde famille regroupe les polymères de coordination à base d'ions terres rares plus lourds (Tb^{3+} - Lu^{3+}) plus Y^{3+} (figure 16). Ces composés sont isostructuraux à $\{[Er_2(dcpa)_3(H_2O)_5] \cdot 3H_2O\}_\infty$ dont la structure cristalline sera décrite ci-dessous. Ceci peut être vérifié lorsque l'on compare le diagramme de diffraction des rayons X sur poudre de l'Er-dcpa à celui simulé à partir de la structure cristalline résolue sur monocristal de $\{[Er_2(dcpa)_3(H_2O)_5] \cdot 3H_2O\}_\infty$ (figure 17). Cette isostructuralité est vérifiée par la superposition des diagrammes.

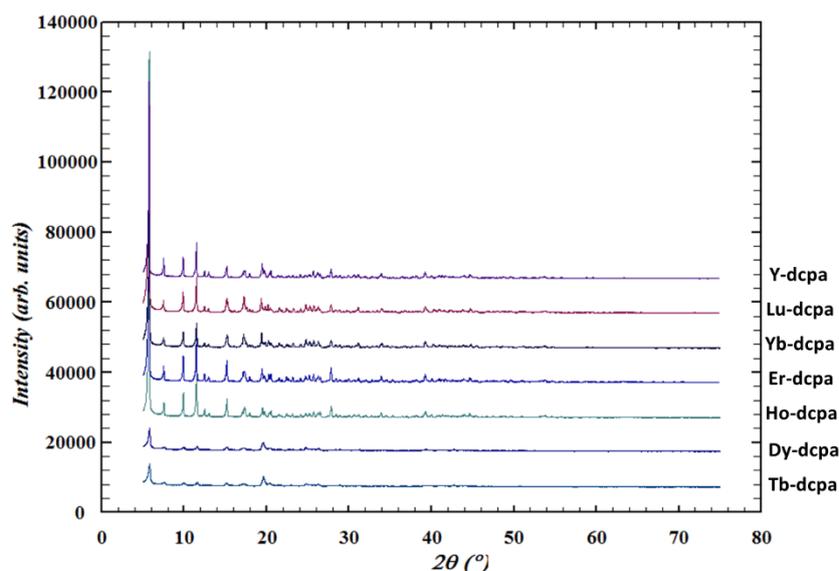


Figure 16 : Superposition des diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre des composés de la famille 2.

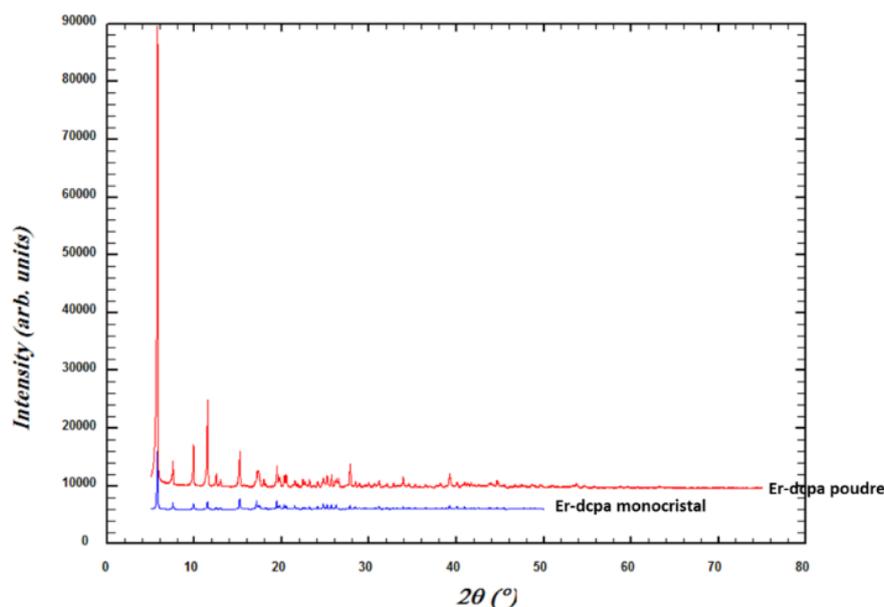


Figure 17 : Diagrammes comparatifs de diffraction des rayons X sur poudre et de monocristal d'Er-dcpa.

Les deux familles structurales obtenues peuvent être résumées sur le tableau 7.

Tableau 7 : Familles structurales des poudres microcristallines Ln-dcpa.

Terres rares	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Y	Er	Yb	Lu
Avec (dcpa) ²⁻														
Famille 1	Pas de monocristal													
Famille 2	Une structure avec l'élément erbium (Er)													

III. Étude des systèmes $\{[Ln_2(dcpa)_3(H_2O)_5].3H_2O\}_\infty$

III.1. Conditions de cristallogénèse

Les conditions d'obtention des monocristaux de la deuxième famille, qui présentent tous la même morphologie en aiguilles, sont répertoriées dans le tableau 8.

Tableau 8 : Conditions d'obtention et résultats des synthèses des monocristaux du système $\{[Ln_2(dcpa)_3(H_2O)_5].3H_2O\}_\infty$.

Éléments	Type de tube	Gel	Densité du gel (% massique ou volumique)	Nombre de moles de $LnCl_3 \cdot 6H_2O$ (mmol)	Nombre de moles de $Na_2(dcpa) \cdot 4H_2O$ (mmol)	Forme des cristaux
Y	U	Agar-agar	0,5	1/4	1/4	Aiguilles
Tb	U	Agar-agar	0,5	1/4	1/4	Aiguilles
Dy	U	TEOS	7,5	1/4	1/4	Aiguilles fines
Ho	U	Agar-agar	0,5	1/4	1/4	Aiguilles fines
Er	U	TEOS	7,5	1/4	1/4	Aiguilles
Yb	U	Agar-agar	0,5	1/4	1/4	Aiguilles

A l'issue de ces synthèses, nous avons obtenu des monocristaux de très bonnes qualités avec les différents éléments de terres rares notés dans le tableau 7. Cependant, notre étude portera sur le composé à base d'erbium dont voici un monocristal en forme d'aiguille.



Figure 18 : Image d'un monocristal en forme d'aiguille de $\{[Er_2(dcpa)_3(H_2O)_5].3H_2O\}_\infty$.

III.2. Description structurale de $\{[Er_2(dcpa)_3(H_2O)_5].3H_2O\}_\infty$

Les monocristaux de $Na_2(dcpa).4H_2O$ et $\{[Er_2(dcpa)_3(H_2O)_5].3H_2O\}_\infty$ obtenus, fragiles ont été scellés en capillaires de Lindemann pour leur étude par diffraction aux rayons X. Ils ont été montés sur un diffractomètre APEX II AXS-Bruker qui opère avec la radiation $K\alpha$ du molybdène ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) sélectionnée à l'aide d'un monochromateur graphite. Les données cristallographiques obtenues lors de l'enregistrement (h, k, l, F^2 et σ^2) ont ensuite été traitées à l'aide des logiciels courants de cristallographie. Ainsi, les réductions de données et les affinements cellulaires ont été réalisés avec les programmes Denzo et Scalepack^[5]. Les structures cristallines ont été résolues par des méthodes directes utilisant le programme SIR97^[6] et affinées avec des méthodes de moindres carrés de matrice complète basées sur F^2 (SHELX97^[7]) avec le programme WINGX^[8]. Tous les atomes autres que l'hydrogène ont été affinés anisotropiquement en utilisant le programme SHELXL^[9]. Les atomes d'hydrogène liés au ligand organique ont été localisés à des positions idéales. Les atomes d'hydrogène des molécules d'eau n'ont pas été situés exceptés ceux de la structure cristalline de $Na_2(dcpa).4H_2O$. Pour les dessins cristallographiques des logiciels tels que Diamond^[10] et Mercury^[11] sont utilisés.

L'étude des poudres microcristallines des polymères de coordination à base des ions terres rares $\{[Ln_2(dcpa)_3(H_2O)_5].3H_2O\}_\infty$ avec ($Ln = Tb-Lu$ plus Y) a révélé que ces composés sont isostructuraux. Les paramètres de maille des composés isostructuraux sont donnés dans le tableau 9.

Tableau 9 : Paramètres de maille des composés $\{[Ln_2(dcpa)_3(H_2O)_5].3H_2O\}_\infty$.					
Terres rares	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å³)
Er	5,9165(1)	18,2813(2)	30,8378(5)	91,4100(4)	3334,45(9)
Y	5,9327	18,3517	30,9303	91,5012	3366,49
Tb	5,9061	18,2508	30,8172	91,3897	3320,98
Dy	5,8796	18,2275	30,7793	91,3477	3297,68
Ho	6,0344	19,0052	31,1234	92,0157	3568,37
Yb	6,1702	19,1044	31,0742	92,1105	3361,94

La résolution structurale a été effectuée sur le composé de l'erbium. Ce composé cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace $P2_1/n$ avec pour paramètres de maille $a = 5,9165(1)$ Å, $b = 18,2813(2)$ Å, $c = 30,8378(5)$ Å, $\alpha = \gamma = 90,000$ °, $\beta = 91,4100(4)$ ° et $Z = 4$. Les données d'affinement de la structure cristalline finale de $\{[Er_2(dcpa)_3(H_2O)_5].3H_2O\}_\infty$ sont énumérées dans le tableau 10.

Tableau 10 : Données cristallographiques et d'affinement de la structure finale de $\{[Er_2(dcpa)_3(H_2O)_5].3H_2O\}_\infty$.	
Formule moléculaire	$C_{24}H_{22}Cl_6Er_2O_{20}$
Système	Monoclinique
a (Å)	5,9165(1)
b (Å)	18,2813(2)
c (Å)	30,8378(5)
β (°)	91,4100(4)
V (Å³)	3334,45(9)
Z	4
Masse molaire (g.mol⁻¹)	1177,64
Groupe d'espace (n°)	$P2_1/n$ (14)
D_{calc} (g.cm⁻³)	2,314
Coefficient d'absorption μ (mm⁻¹)	5,566
^aR (%)	7,92
^bR_w (%)	19,95
Qualité de l'affinement (S)	1,267
CCDC n°	229478
^aR = $\sum[F_o - F_c] / \sum F_o$	
^bR_w = $[\sum w(F_o - F_c)^2 / \sum w F_o ^2]^{1/2}$	

Les positions des différents atomes indépendants sont données dans le tableau 11. Cependant, les facteurs de déplacement anisotrope, les distances intermétalliques et les angles sont mentionnés dans l'**annexe 4**.

Tableau 11 : Positions atomiques dans le composé $\{[Er_2(dcpa)_3(H_2O)_5] \cdot 3H_2O\}_n$.

Atomes	x/a	y/b	z/c	U [Å ²]
Er01	0,77440(11)	0,13547(4)	0,23968(2)	
Er02	0,83952(11)	0,38910(4)	0,29758(2)	
C103	1,3320(9)	0,2327(3)	0,50190(16)	
C104	1,2878(8)	0,0304(3)	0,45906(15)	
C105	1,2130(9)	-0,1706(3)	0,43206(15)	
C106	0,8474(8)	0,1282(3)	0,45986(15)	
C107	0,7667(8)	-0,0758(3)	0,42311(16)	
C108	0,9055(9)	0,3354(4)	0,51140(19)	
O009	1,1205(18)	0,3058(6)	0,3185(4)	
O010	1,5328(19)	0,4350(6)	0,3409(4)	
O011	0,8722(19)	0,0856(6)	0,1711(4)	
O012	0,8272(17)	-0,0174(6)	0,2441(3)	
O013	1,5188(18)	0,3310(6)	0,2701(4)	
O014	1,0683(18)	0,0642(6)	0,2687(4)	
O015	1,0169(19)	0,4684(6)	0,3441(4)	
O016	0,642(2)	0,2323(7)	0,1953(4)	
O017	1,3476(17)	-0,0649(6)	0,2398(4)	
O018	1,4374(17)	0,1866(6)	0,2785(3)	
C019	0,985(2)	0,0008(8)	0,2705(5)	
O020	1,6977(19)	0,3315(6)	0,3602(4)	
O021	0,4449(17)	0,0832(6)	0,2112(4)	
O022	1,209(2)	0,5406(7)	0,3893(4)	
O023	1,5542(17)	-0,1435(7)	0,2760(4)	
O024	0,8974(18)	0,2223(6)	0,2882(4)	
C025	1,242(2)	-0,0894(8)	0,3120(5)	
C026	1,468(2)	0,1394(8)	0,3091(5)	
C027	1,052(2)	0,2404(8)	0,3156(5)	
O028	1,0978(19)	0,1991(6)	0,2125(4)	
O029	0,6150(19)	0,0908(6)	0,3049(4)	
C030	1,289(3)	-0,1289(9)	0,3501(5)	
H030	1,41500	-0,15900	0,35180	0,0300
C031	1,222(3)	0,0900(9)	0,4173(5)	
C032	0,987(3)	0,1818(9)	0,3837(5)	
H032	0,86170	0,21240	0,38500	0,0320
C033	1,313(2)	0,1416(8)	0,3475(5)	
C034	1,142(3)	0,4793(8)	0,3774(5)	
C035	1,363(3)	0,0925(9)	0,3820(5)	
H035	1,48870	0,06230	0,38100	0,0290
C036	0,953(2)	-0,0826(9)	0,3802(6)	
C037	1,123(3)	0,1860(8)	0,3492(5)	
C038	1,383(3)	0,3691(9)	0,4018(5)	
C039	1,151(3)	-0,1233(9)	0,3847(6)	
C040	1,549(3)	0,3785(9)	0,3659(5)	
C042	1,282(3)	0,3031(9)	0,4655(5)	
O043	1,545(4)	0,5398(14)	0,4579(7)	
C044	1,419(3)	0,3133(10)	0,4316(6)	

O021. L'angle dièdre entre ces deux faces est de $4,475(402)^\circ$. Les 3 sommets sont formés des atomes O012, O018 et O028.

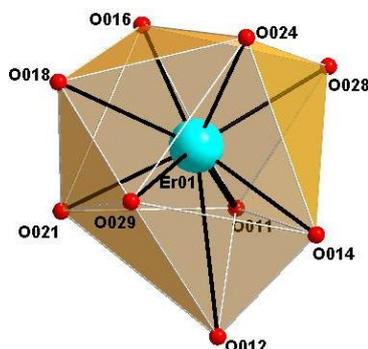


Figure 20 : Polyèdre de coordination prisme trigonal tricappé distordu.

Le polyèdre de l'(Er2)³⁺ :

Le polyèdre de coordination de l'(Er2)³⁺ est un dodécaèdre distordu. Les atomes forment douze faces triangulaires et des distances Er2-O variant entre $2,2775(115) \text{ \AA}$ (Er02-O015) et $2,4432(123) \text{ \AA}$ (Er02-O023).

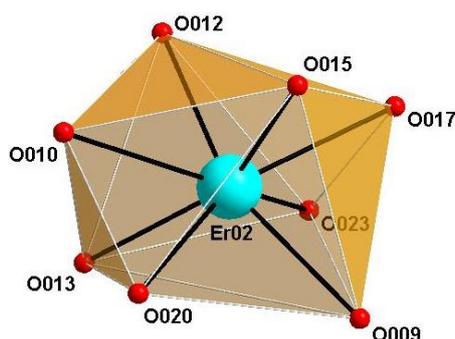


Figure 21 : Polyèdre de coordination dodécaèdre distordu.

Dans toute la structure, le ligand dcpa adopte quatre modes de coordination avec trois types de ligands désignés par dcpa₁, dcpa₂ et dcpa₃.

Le ligand dcpa₁ :

Le ligand est tridentate et est entouré de deux centres métalliques. L'un de ses groupements carboxylates est impliqué dans un mode de coordination monodentate ($\eta^1-\eta^0-\mu_1$) et l'autre adopte un mode de coordination bidentate chélatant ($\eta^1-\eta^1-\mu_1$). Les angles dièdres formés par le cycle phénylique et les groupements carboxylates sont de $84,7^\circ$ et $8,9^\circ$.

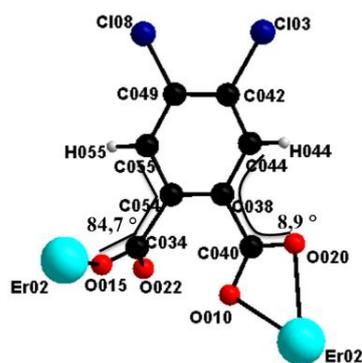


Figure 22 : Modes de coordination de $dcpa_1$: μ -2 monodentate et bidentate chélatant $(\eta^1-\eta^0-\mu_1)(\eta^1-\eta^1-\mu_1)-\mu_2$.

Tableau 12 : Distances et angles de valence autour du ligand $dcpa_1$.			
Atomes	Distances (Å)	Atomes	Angles valenciels (°)
C054-C034	1,53(2)	C054-C034-O022	117,4(14)
C034-O022	1,24(2)	C054-C034-O015	118,4(14)
C034-O015	1,265(19)	C034-O015-Er02	149,6(10)
O015-Er02	2,277(11)	O015-C034-O022	124,0(15)
C038-C040	1,51(2)	C038-C040-O020	120,1(15)
C040-O010	1,291(19)	C038-C040-O010	119,3(14)
C040-O020	1,245(19)	C040-O010-Er02	90,4(9)
O010-Er02	2,429(11)	C040-O020-Er02	94,3(10)
O020-Er02	2,371(12)	O010-Er02-O020	54,6(4)
		O010-C040-O020	120,6(15)

Le ligand $dcpa_2$:

Le ligand est pentadentate et est entouré de trois métaux. L'un de ses groupements carboxylates adopte un mode de coordination bidentate chélatant $(\eta^1-\eta^1-\mu_1)$ et l'autre a un mode de coordination tridentate pontant chélatant $(\eta^2-\eta^1-\mu_2)$. Les angles dièdres respectifs sont de $4,4^\circ$ et $86,3^\circ$.

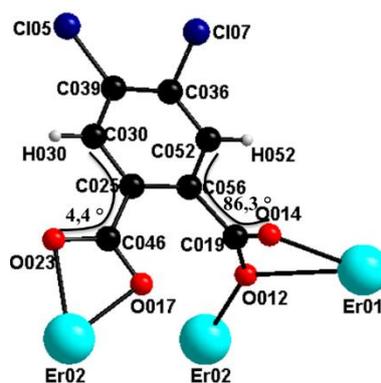


Figure 23 : Modes de coordination de $dcpa_2$: μ -3 bidentate chélatant et tridentate chélatant pontant $(\eta^1-\eta^1-\mu_1)(\eta^2-\eta^1-\mu_2)-\mu_3$.

Tableau 13 : Distances et angles de valence autour du ligand *dcpa*₂.

Atomes	Distances (Å)	Atomes	Angles valenciels (°)
C025-C046	1,48(2)	C025-C046-O023	121,1(14)
C046-O023	1,266(19)	C025-C046-O017	119,6(14)
C046-O017	1,257(19)	C046-O023-Er02	91,3(9)
O017-Er02	2,36(1)	C046-O017-Er02	95,4(9)
O023-Er02	2,443(11)	O023-C046-O017	119,3(14)
C056-C019	1,52(2)	O023-C046-O017	53,8(4)
C019-O012	1,266(18)	C056-C019-O014	118,8(13)
C019-O014	1,262(17)	C056-C019-O012	120,6(13)
O012-Er02	2,342(10)	C019-O014-Er01	103,9(9)
O012-Er01	2,815(11)	C019-O012-Er01	81,3(8)
O014-Er01	2,333(11)	C019-O012-Er02	147(1)
		O012-C019-O014	119,8(13)
		O012-Er01-O014	49,2(3)
		Er01-O012-Er02	130,8(4)

Le ligand *dcpa*₃ :

Le ligand est tétradentate et est entouré de trois centres métalliques. L'un de ses groupements carboxylates a un mode de coordination bidentate pontant ($\eta^1-\eta^1-\mu_2$) et l'autre est bidentate chélatant ($\eta^1-\eta^1-\mu_1$). Les angles dièdres respectifs sont de 86,8 ° et 8,3 °.

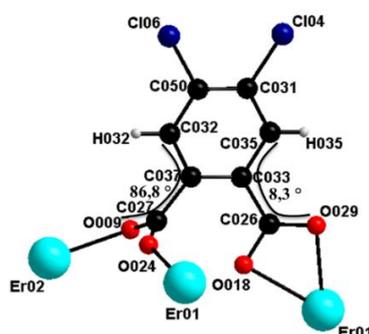


Figure 24 : Modes de coordination du *dcpa*₃ : μ -3 bidentate pontant et bidentate chélatant ($\eta^1-\eta^1-\mu_2$)($\eta^1-\eta^1-\mu_1$)- μ_3 .

Tableau 14 : Distances et angles de valence autour du ligand *dcpa*₃.

Atomes	Distances (Å)	Atomes	Angles valenciels (°)
C037-C027	1,49(2)	C037-C027-O009	119,8(14)
C027-O009	1,264(18)	C037-C027-O024	118,3(13)
C027-O024	1,273(19)	C027-O009-Er02	111,9(9)
O009-Er02	2,334(11)	C027-O024-Er01	145,6(10)
O024-Er01	2,289(12)	O009-C027-O024	121,1(14)
C033-C026	1,517(19)	C033-C026-O018	118,5(13)
C026-O018	1,289(19)	C033-C026-O029	122,4(14)
C026-O029	1,252(18)	C026-O018-Er01	90,1(8)
O018-Er01	2,530(11)	C026-O029-Er01	97,8(10)
O029-Er01	2,387(12)	O018-C026-O029	119,0(14)
		O018-Er01-O029	52,8(3)

Les modes de coordination des ligands $dcpa_1$ et $dcpa_3$ ont été rencontrés dans la littérature^[12]. Par contre, le mode de coordination tridentate pontant chélatant ($\eta^2-\eta^1-\mu_2$) du ligand $dcpa_2$ n'a jamais été publié ce qui confirme encore une fois de plus que le composé $\{[Er_2(dcpa)_3(H_2O)_5].3H_2O\}_\infty$ est une nouvelle structure. Les angles dièdres des ligands $dcpa_1$, $dcpa_2$ et $dcpa_3$ montrent la déviation provoquée par la coordination des métaux sur les groupements carboxylates par rapport au cycle phénylique. Cela permet ainsi l'obtention d'un réseau tridimensionnel 3D du composé $\{[Er_2(dcpa)_3(H_2O)_5].3H_2O\}_\infty$.

Les deux ions $(Er1)^{3+}$ et $(Er2)^{3+}$ cristallographiquement indépendants sont coordonnés entre eux par les groupements carboxylates $-COO-$ des ligands $(dcpa)^{2-}$ donnant des chaînes hélicoïdales suivant la direction $[001]$ (figure 25).

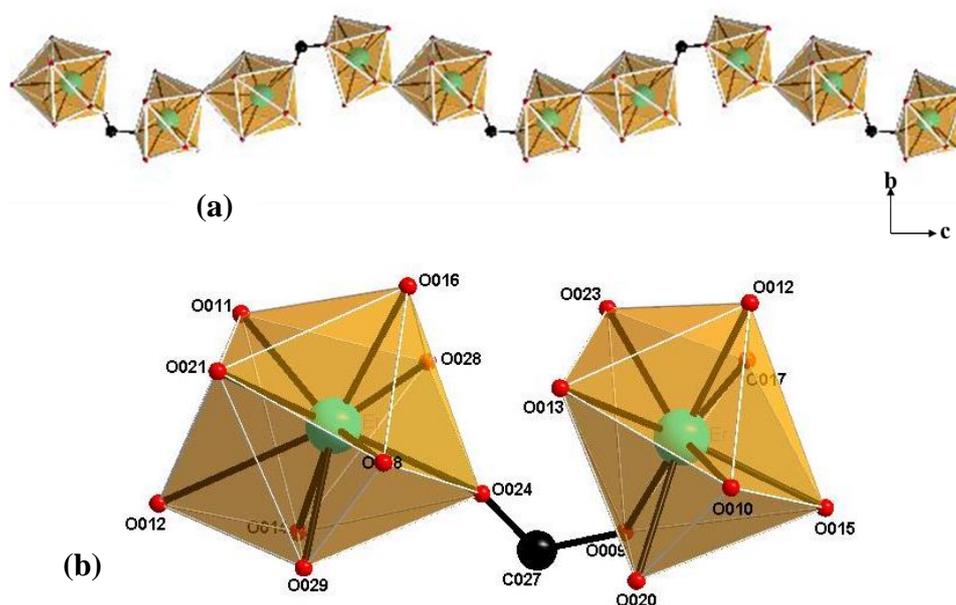


Figure 25 : (a) Chaîne hélicoïdale suivant la direction $[001]$. (b) Enchaînement des polyèdres d' $(Er1)^{3+}$ et d' $(Er2)^{3+}$ sur cette direction.

Comme nous pouvons le voir sur la figure (b) les sphères de coordination d' $(Er1)^{3+}$ et d' $(Er2)^{3+}$ sont reliées soit par l'atome d'oxygène O012, soit par le groupement carboxylate ($-O024-C027-O009-$) formant un angle de $121,1(14)^\circ$.

L'enchaînement des polyèdres de coordination des ions $(Er1)^{3+}$ et $(Er2)^{3+}$ dans les trois directions de l'espace est représenté sur la figure 26.

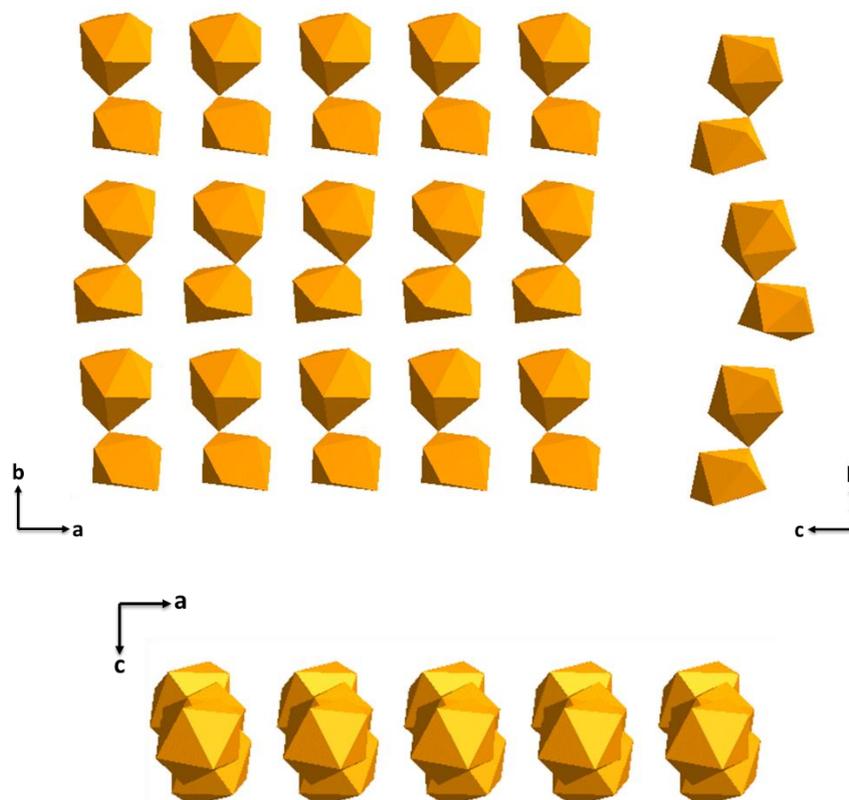


Figure 26 : Enchaînement des polyèdres vu selon les plans (110), (011) et (101).

Dans cette structure, le plan (110) plus dense constitue une sous-structure 2D contenant les ligands $dcpa_1$, $dcpa_2$ et $dcpa_3$ reliant les chaînes inorganiques (figure 27a). Dans ce plan, nous notons une alternance de deux types de chaînes inorganiques qui se propagent le long de l'axe \vec{a} . La première chaîne inorganique comprend uniquement des atomes d'Er01 tandis que la deuxième comprend que des atomes d'Er02. Sur ce plan, les distances entre les différentes sphères de coordination sont représentées sur la figure 27b.

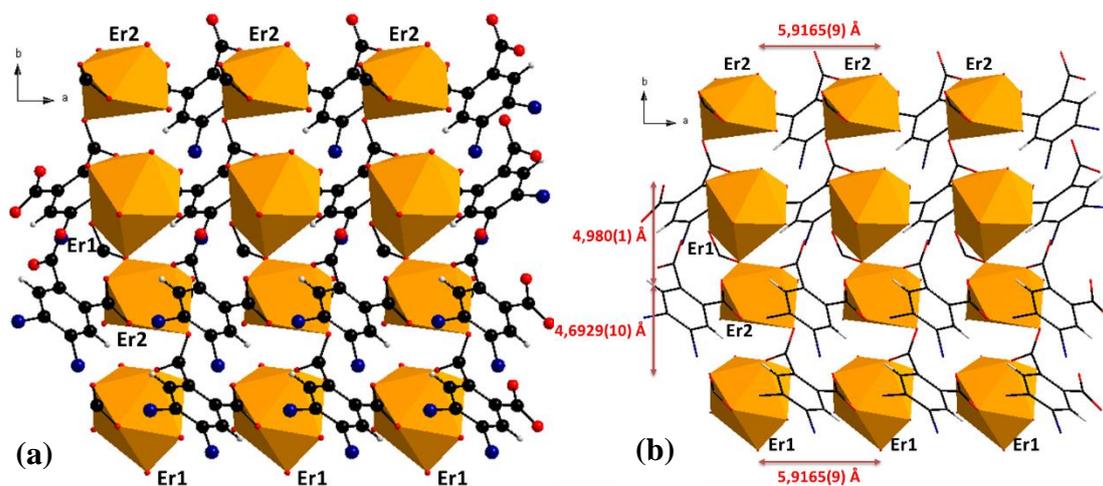


Figure 27 : (a) Représentation des polyèdres d'($Er1$)³⁺ et d'($Er2$)³⁺ selon le plan (110). (b) Distances intermétalliques entre les ions terres rares appartenant au même plan moléculaire.

Les ions terres rares qui appartiennent à une même couche moléculaire sont très proches les uns des autres (entre 4,7 et 6 Å) (Figure 27b). Au contraire, les distances intermétalliques les plus courtes entre les ions terres rares appartenant à des plans moléculaires adjacents sont supérieures à 13 Å (Figure 28). En raison de ces distances exceptionnellement grandes, les transferts d'énergie intermétalliques entre les ions terres rares appartenant à des plans adjacents devraient être faibles tandis que ceux entre les ions terres rares appartenant au même plan moléculaire doivent être efficaces^[13-15].

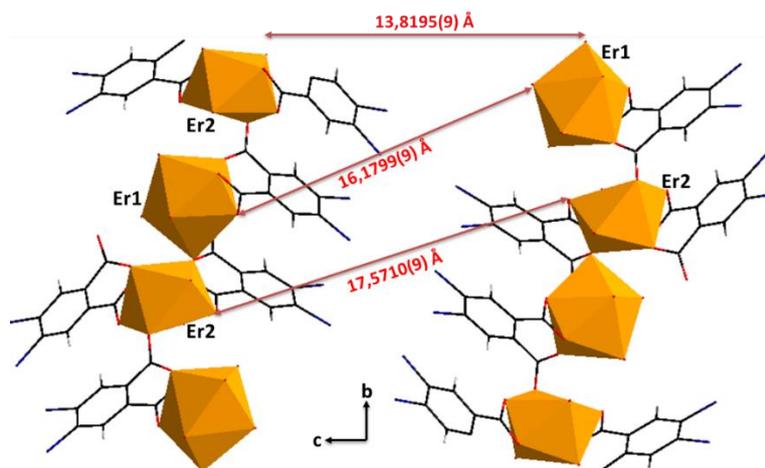


Figure 28 : Distances intermétalliques entre les ions terres rares appartenant à des plans adjacents dans $\{[Er_2(dcpa)_3(H_2O)_5].3H_2O\}_\infty$.

La stabilité de l'empilement cristallin est assurée par des liaisons hydrogène qui impliquent des molécules d'eau de cristallisation et de coordination, des interactions π - π entre les cycles phényles adjacents et des liaisons halogènes qui induisent un assez large espace entre les plans moléculaires ($d_{ClCl} \approx 4$ Å)^[16, 17] (Figure 29).

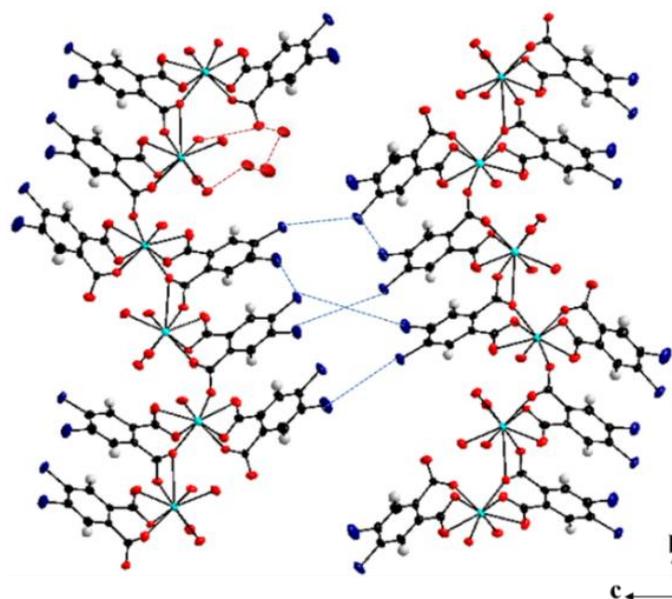


Figure 29 : Vue en projection d'une cellule unitaire étendue de $\{[Er_2(dcpa)_3(H_2O)_5].3H_2O\}_\infty$. Les liaisons hydrogène et les liaisons halogènes sont symbolisées par des traits interrompus rouges et bleus, respectivement.

Suivant la direction $[010]$, nous avons un enchaînement presque linéaire des polyèdres $d'(Er1)^{3+}$ et $d'(Er2)^{3+}$.



Figure 30 : Chaîne quasi-linéaire suivant la direction $[010]$.

Ces chaînes quasi-linéaires unidimensionnelles 1D reliées latéralement par les ligands $dcpa_1$, $dcpa_2$ et $dcpa_3$ donnent ainsi la tridimensionnalité du composé.

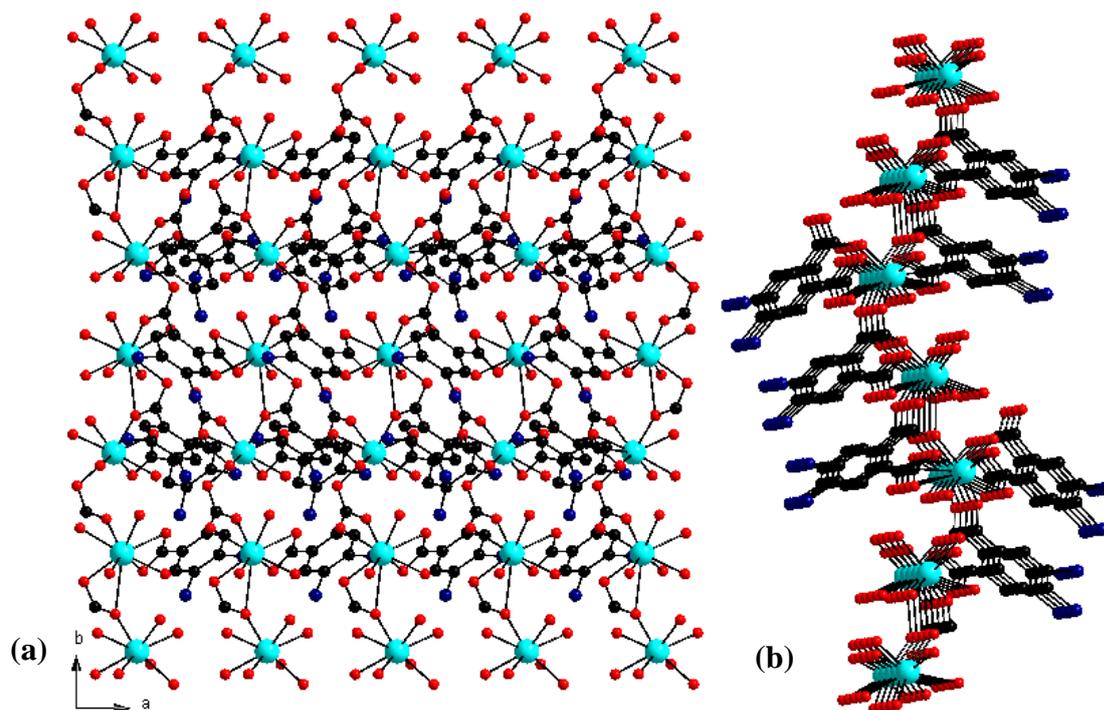


Figure 31 : (a) Représentation de la structure 3D du composé selon le plan (110). (b) Représentation suivant un angle dévié ; les atomes d'hydrogène sont omises pour plus de clarté.

A notre connaissance, $\{[\text{Er}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_\infty$ est le premier pentaquatris(4,5-dichlorophthalate)dierbium(III)trihydraté mis en évidence par diffusion lente en tube en U. Ce complexe contient le ligand dcpa_2 (avec un mode de coordination tridentate pontant chélatant) qui forme avec les ligands dcpa_1 et dcpa_3 les couches 2D et 3D de la structure cristalline.

III.3. Étude thermique

Les analyses thermiques (ATG/ATD) ont été réalisées en utilisant un analyseur thermique STA6000 Perkin Elmer. L'échantillon a été analysé entre 30 et 970 °C avec une vitesse de chauffage de 20 °C/min, sous une atmosphère diazotée ($100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) dans des creusets en céramique.

Des analyses couplées d'ATG et d'ATD de $\{[\text{Er}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_\infty$ ont été effectuées (Figure 32). Elles montrent d'abord une double perte de masse de pics endothermiques entre la température ambiante et 150 °C qui peut être attribuée au départ des trois molécules d'eau de cristallisation pour la première perte et des cinq molécules d'eau de coordination pour la seconde perte. Cette double perte de masse de pics endothermiques est environ égale à 12%. Ensuite, la phase déshydratée résultante demeure stable jusqu'à 400 °C. Cela a été confirmé par la diffraction des rayons X sur poudre dépendant de la température (TDXD) (Figure 33). La phase déshydratée est cristalline, mais jusqu'à présent nous n'avons pas réussi à la caractériser. Lorsqu'il est exposé à une atmosphère humide, le composé anhydre ne se réhydrate pas. Au-

delà des 400 °C, la décomposition du composé se produit et conduit finalement à l'oxyde d'erbium Er₂O₃ avec une perte de masse drastique d'environ 46%.

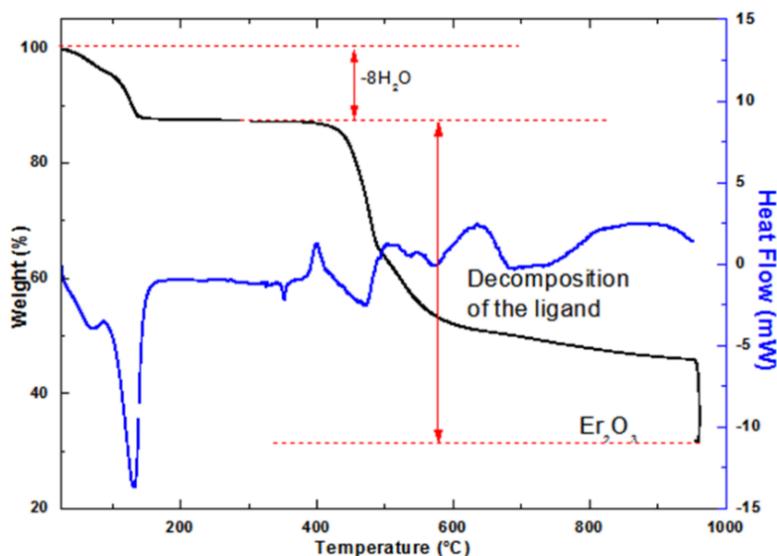
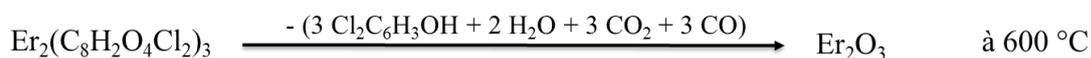


Figure 32 : ATG/ATD de $\{[Er_2(dcpa)_3(H_2O)_5] \cdot 3H_2O\}_\infty$ entre la température ambiante et 970 °C sous atmosphère d'azote. À 950 °C, l'azote est remplacé par de l'air afin d'assurer une décomposition complète.

Les étapes de décomposition thermique du composé peuvent être résumées comme suit :



Les diagrammes thermodiffractionométriques nous permettent de vérifier clairement ces différentes étapes (figure 33).

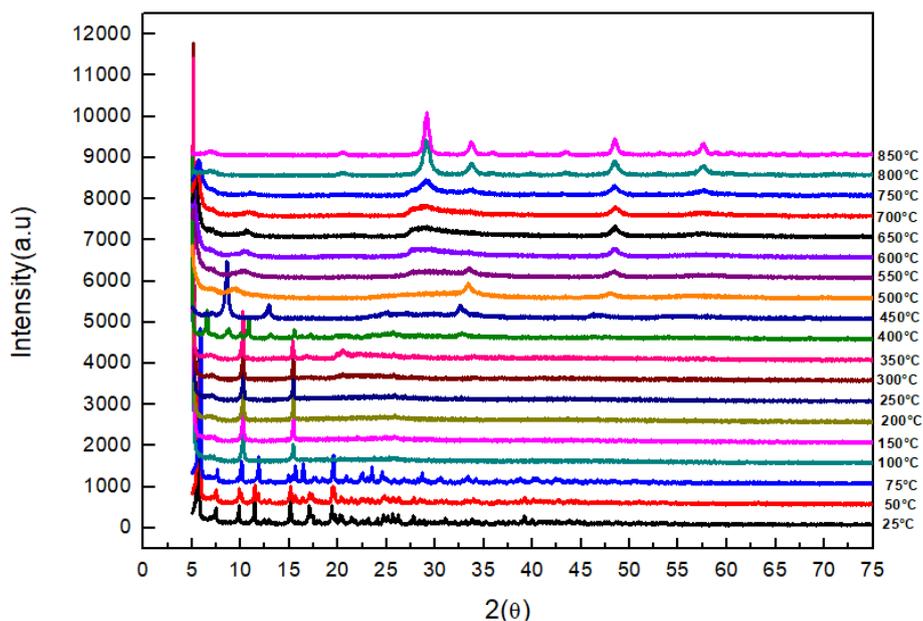


Figure 33 : Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre dépendant de la température (TDXD) du composé $\{[Er_2(dcpa)_3(H_2O)_5].3H_2O\}_\infty$.

La superposition des diagrammes montre que, de 25 à 75 °C, nous avons une perte des trois molécules d'eau de cristallisation. Entre 100 à 150 °C, nous avons une seconde perte qui concerne les cinq molécules d'eau de coordination. La phase déshydratée $Er_2(C_8H_2O_4Cl_2)_3$ demeure constante jusqu'à 400 °C. Au-delà des 400 °C, la composition se fait de façon progressive avec la perte des trois groupements $(C_8H_2O_4Cl_2)$ et la formation d' Er_2O_3 .

Références bibliographiques du chapitre III

- [1] Roisnel, T. & Rodriguez-Carjaval, J. (2001). *Mater. Sci. Forum.* **378-381** (3), 118-123.
- [2] Kraus, W. & Nolze, G. (1996). *J. Appl. Crystallogr.* **29**, 301-303.
- [3] Le Bail, A. (2004). *Powder Diffr.* **19** (3), 249-254.
- [4] Shinley, R. *The CRYSFIRE system for automatic powder indexing.*
- [5] Minor, W., Cymborowski, M., Otwinowski, Z. & Chruszcz, M. (2006). *Acta Crystallogr., Sect. D : Biol. Crystallogr.* **62** (62), 859-866.
- [6] Altomare, A., Burla, M. C., Camalli, M., Carrozzini, B., Casciarano, G., Giacovazzo, C., Guagliardi, A., Moliterni, A. G. G., Polidori, G. & Rizzi, A. C. (1999). *J. Appl. Crystallogr.* **32**, 339-340.
- [7] Sheldrick, G. M. & Schneider, T. R. (1997). *Methods Enzymol.* **277**, 319-343.
- [8] Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Crystallogr.* **45**, 849-854.
- [9] Sheldrick, G. M. (2015). *Acta Cryst.* **C71**, 3-8.
- [10] Brandenburg, K. (1999). *DIAMOND*. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.
- [11] Macrae, C. F., Edgington, P. R., McCabe, P., Pidcock, E., Shields, G. P., Taylor, R., Towler, M. & van de Streek, J. (2006). *J. Appl. Cryst.* **39**, 453-457.
- [12] Han, Y., Li, H., Li, Y., Sun, J., Sun, Y., Sun, L., Wang, H. H., Wang, L. (2017). *Inorganica Chimica Acta* **467**, 136-146.
- [13] Dexter, D. L. (1953). *J. Chem. Phys.* **21** (5), 836-850.
- [14] Förster, T. (1960). *Comparative effects of radiation*, Wiley : New York.
- [15] Bünzli, J. C. G. & Eliseeva, S. V. In *Lanthanide Luminescence* ; Hänninen, P. & Härmä, H. (2010). *Eds.* ; Springer Berlin Heidelberg : Berlin, Heidelberg, 1-45.
- [16] Fourmigué, M. (2009). *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **13** (13), 36-45.
- [17] Cavallo, G., Metrangolo, P., Milani, R., Pilati, T., Priimagi, A., Resnati, G. & Terraneo, G. (2016). *Chem. Rev.* **116** (116), 2478-2601.

Conclusion et Perspectives

L'objectif principal de ce présent travail reposait sur la synthèse et l'étude structurale de polymères de coordination à base d'ions terres rares et du ligand 4,5-dichlorophthalate. L'étude structurale a été effectuée en utilisant les techniques de diffraction des rayons X par un monocristal. Au cours de nos travaux, nous avons pu obtenir deux familles structurales sur la base de leurs diagrammes de DRX sur poudre :

- Une première famille dans laquelle nous n'avons pas pu obtenir de cristaux. Malgré d'énormes efforts consacrés à la cristallogenèse en tube en U, il n'a été possible d'obtenir des cristaux dans cette famille.
- Une seconde famille où on a des composés de formule chimique générale $\{[Ln_2(dcpa)_3(H_2O)_5].3H_2O\}_\infty$ avec $Ln = Tb-Lu$, plus Y. Ces composés sont isostructuraux au polymère de coordination $\{[Er_2(dcpa)_3(H_2O)_5].3H_2O\}_\infty$. Ce dernier cristallise dans un système monoclinique, groupe d'espace $P2_1/n$. L'ion métallique $(Er1)^{3+}$ adopte une géométrie à prisme trigonal tricappé distordu tandis qu' $(Er2)^{3+}$ présente un environnement dodécaédrique distordu. Ces polyèdres de coordination sont liés les uns aux autres par des sommets d'une part et par des groupements carboxylates du ligand $(dcpa)^{2-}$ d'autre part. La tridimensionnalité et la stabilité de la structure sont assurées par les différents modes de coordination rencontrés, les liaisons hydrogène entre les molécules d'eau de coordination et de cristallisation et les liaisons halogènes. Les polyèdres s'enchaînent périodiquement selon les directions qui se développent en hélice le long de l'axe \vec{c} et de façon quasi-linéaire le long de l'axe \vec{b} .

En perspectives, il conviendra dans le cadre d'une thèse, de faire une étude approfondie de la nouvelle structure obtenue avec l'erbium pour mieux appréhender les propriétés magnétiques et de luminescence pour une éventuelle publication. Nous pourrions aussi élargir le champ vers les polymères de coordination hétéronucléaires.

Annexes

Annexe 1 : Analyse par diffraction des rayons X du sel de ligand $\text{Na}_2(\text{dcpa}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

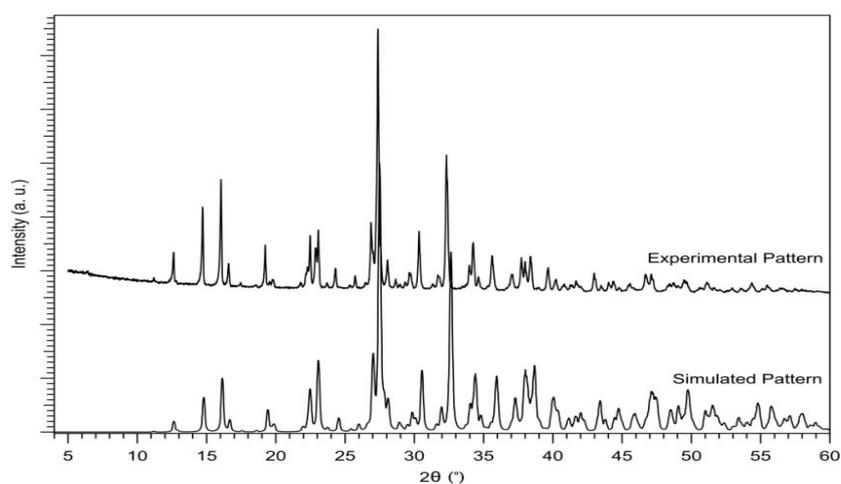


Figure A1 : Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre du sel de ligand et diagramme de diffraction des rayons X simulé à partir de la structure cristalline de $\text{Na}_2(\text{dcpa}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Nous remarquons que les deux diagrammes se superposent parfaitement. Nous pouvons ainsi dire que la poudre et les monocristaux de $\text{Na}_2(\text{dcpa}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sont isostructuraux.

Annexe 2 : Analyse thermique de $\text{Na}_2(\text{dcpa}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

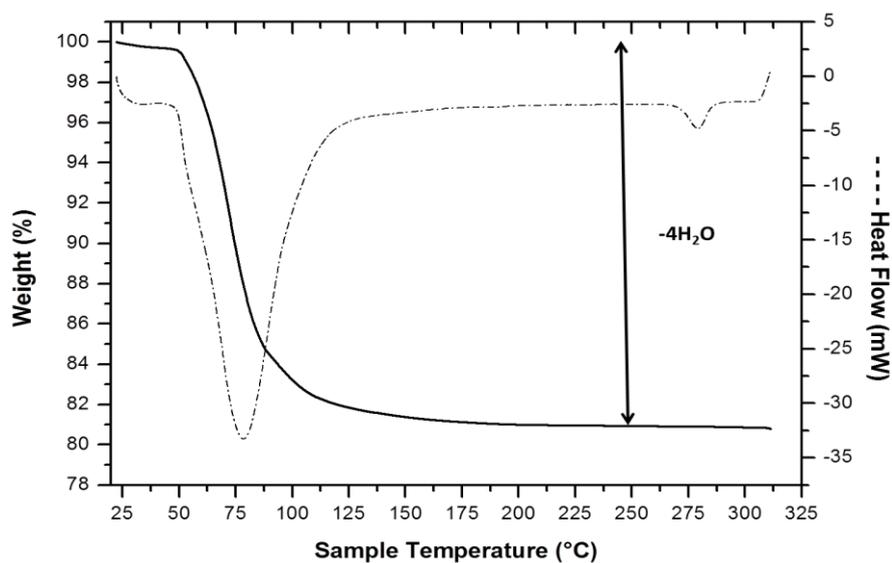


Figure A2 : Courbes d'ATG (*trait plein*) et d'ATD (*pointillée*) du sel de ligand $\text{Na}_2(\text{dcpa}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Les analyses couplées d'ATG et d'ATD de $\text{Na}_2(\text{dcpa}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ montrent une perte de masse endothermique de 19% entre la température ambiante et 75 °C des quatre molécules d'eau de coordination. Nous obtenons ainsi une phase déshydratée qui demeure stable par la suite.

Annexe 3 : Spectroscopie infrarouge de Na₂(dcpa).4H₂O.

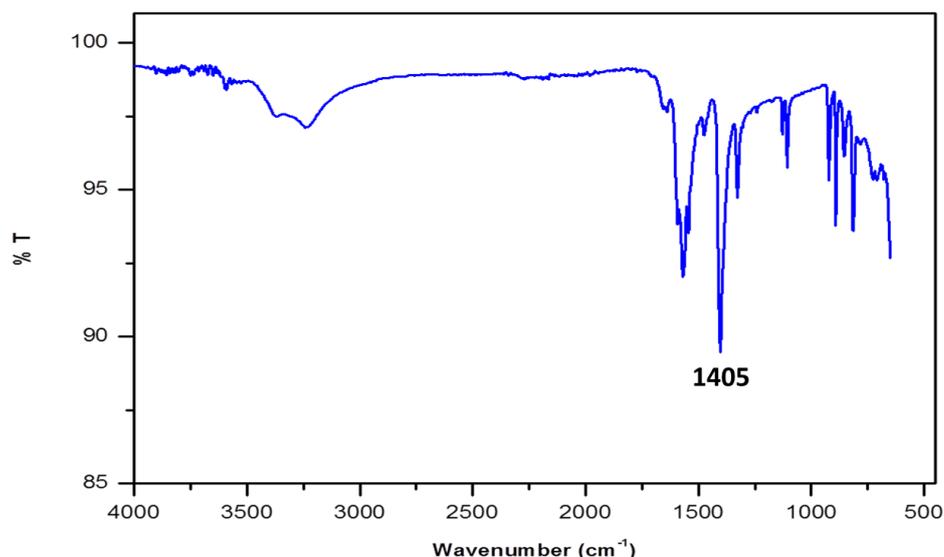


Figure A3 : Spectre infrarouge du composé Na₂(dcpa).4H₂O.

Le spectre infrarouge présente le pic caractéristique de la fonction carboxylique protonée^[*] (1405 cm⁻¹).

[*] Varghese, H. T., Panicker, C. Y., Philip, D., Sreevalsan, K., Anithakumary, V. (2007). *Spectrochim. Acta, Part A*, **68** (68), 817-822.

Annexe 4 : Facteurs de déplacement anisotrope, distances intermétalliques et angles dans le composé {[Er₂(dcpa)₃(H₂O)₅].3H₂O}_∞.

Tableau A4.1 : Facteurs de déplacement anisotrope des atomes dans le composé {[Er₂(dcpa)₃(H₂O)₅].3H₂O}_∞.

Atome	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Er01	0,0177(3)	0,0194(3)	0,0197(3)	0,0006(3)	0,0005(2)	0,0007(3)
Er02	0,0163(3)	0,0215(4)	0,0208(4)	-0,0001(3)	0,0020(2)	0,0027(3)
Cl03	0,050(3)	0,044(3)	0,036(3)	0,008(2)	0,006(2)	0,021(2)
Cl04	0,048(3)	0,041(3)	0,028(2)	0,013(2)	0,007(2)	0,0147(19)
Cl05	0,053(3)	0,041(3)	0,024(2)	0,011(2)	0,0042(19)	0,0120(19)
Cl06	0,044(3)	0,056(3)	0,030(2)	0,009(2)	0,0168(19)	0,009(2)
Cl07	0,042(3)	0,066(3)	0,032(3)	0,012(2)	0,018(2)	0,009(2)
Cl08	0,047(3)	0,079(4)	0,047(3)	0,012(3)	0,024(2)	0,026(3)
O009	0,024(6)	0,020(6)	0,025(6)	0,000(4)	0,001(5)	0,004(4)
O010	0,027(6)	0,024(6)	0,028(6)	0,002(5)	0,008(5)	0,003(5)
O011	0,027(6)	0,030(6)	0,031(7)	-0,003(5)	0,007(5)	-0,008(5)
O012	0,019(5)	0,026(6)	0,019(6)	-0,004(4)	0,001(4)	0,000(4)
O013	0,020(6)	0,021(6)	0,040(7)	-0,007(4)	0,003(5)	0,000(5)
O014	0,022(5)	0,015(5)	0,033(7)	0,000(4)	0,003(5)	0,001(5)
O015	0,027(6)	0,021(6)	0,024(6)	-0,004(4)	-0,003(5)	-0,001(4)
O016	0,041(7)	0,027(6)	0,034(7)	0,002(5)	-0,002(6)	0,009(5)

O017	0,019(5)	0,030(6)	0,024(6)	0,005(4)	0,010(4)	0,003(5)
O018	0,023(5)	0,015(5)	0,021(6)	0,001(4)	-0,002(4)	0,005(4)
C019	0,008(6)	0,015(7)	0,030(8)	0,007(5)	0,002(6)	0,004(6)
O020	0,027(6)	0,029(6)	0,036(7)	0,012(5)	0,006(5)	0,008(5)
O021	0,013(5)	0,017(5)	0,039(7)	-0,004(4)	-0,005(4)	-0,003(5)
O022	0,049(8)	0,023(7)	0,041(8)	0,001(6)	-0,011(6)	-0,003(6)
O023	0,015(5)	0,043(7)	0,024(6)	0,007(5)	0,005(4)	0,004(5)
O024	0,017(5)	0,032(6)	0,027(6)	0,000(5)	-0,001(4)	0,003(5)
C025	0,019(7)	0,022(8)	0,018(8)	0,005(6)	-0,002(6)	0,003(6)
C026	0,018(7)	0,017(7)	0,034(9)	0,001(6)	0,007(6)	0,000(7)
C027	0,015(7)	0,018(7)	0,025(8)	0,002(5)	0,007(6)	0,002(6)
O028	0,021(6)	0,030(6)	0,035(7)	-0,005(5)	-0,002(5)	-0,002(5)
O029	0,027(6)	0,030(7)	0,036(7)	0,009(5)	0,005(5)	0,011(5)
C030	0,028(8)	0,022(8)	0,025(8)	0,005(6)	0,006(6)	0,006(6)
C031	0,027(8)	0,027(8)	0,021(8)	0,006(6)	0,002(6)	-0,001(6)
C032	0,024(8)	0,029(9)	0,028(9)	0,008(6)	0,009(7)	-0,004(7)
C033	0,012(6)	0,019(7)	0,019(7)	0,003(5)	0,009(5)	-0,005(6)
C034	0,028(8)	0,021(8)	0,016(8)	0,002(6)	0,005(6)	0,002(6)
C035	0,022(8)	0,025(8)	0,025(8)	0,008(6)	-0,002(6)	-0,004(6)
C036	0,012(7)	0,035(9)	0,030(9)	0,007(6)	0,004(6)	-0,001(7)
C037	0,023(7)	0,014(7)	0,020(8)	0,006(6)	-0,006(6)	-0,001(6)
C038	0,022(8)	0,030(9)	0,025(8)	-0,003(6)	0,000(6)	-0,005(7)
C039	0,023(8)	0,021(8)	0,030(9)	0,006(6)	0,000(6)	0,003(6)
C040	0,025(8)	0,023(8)	0,026(9)	-0,003(6)	0,000(6)	0,001(6)
C042	0,037(9)	0,026(9)	0,021(8)	0,003(7)	-0,001(7)	0,007(7)
O043	0,089(16)	0,12(2)	0,085(17)	-0,016(14)	-0,027(13)	-0,007(14)
C044	0,027(8)	0,032(9)	0,026(9)	0,013(7)	0,006(7)	0,009(7)
O045	0,126(17)	0,035(9)	0,069(13)	0,013(10)	-0,029(12)	0,001(8)
C046	0,024(8)	0,028(9)	0,020(8)	-0,007(6)	0,006(6)	-0,004(6)
C049	0,019(7)	0,041(10)	0,020(8)	-0,005(7)	0,007(6)	0,003(7)
C050	0,025(8)	0,025(8)	0,024(8)	0,005(6)	0,006(6)	-0,001(7)
C052	0,027(8)	0,026(8)	0,026(9)	0,009(6)	0,010(7)	0,003(7)
C054	0,024(8)	0,034(9)	0,015(7)	-0,004(6)	0,002(6)	-0,003(6)
C055	0,018(8)	0,040(11)	0,043(11)	0,013(7)	0,008(7)	0,002(8)
C056	0,012(7)	0,021(8)	0,022(8)	-0,003(5)	0,000(6)	-0,006(6)
O46	0,14(3)	0,27(4)	0,10(2)	0,03(3)	-0,014(19)	0,09(2)

Tableau A4.2 : Distances intermétalliques dans le composé $\{[Er_2(dcpa)_3(H_2O)_5] \cdot 3H_2O\}_\infty$.

Atomes	Distance (Å)	Atomes	Distance (Å)
Er01–O024	2,289(12)	O018–Er01 ^{iv}	2,530(11)
Er01–O021	2,324(10)	C019–C056	1,52(2)
Er01–O014	2,333(11)	O020–C040	1,245(19)
Er01–O016	2,359(12)	O020–Er02 ^{iv}	2,371(12)
Er01–O011	2,386(11)	O022–C034	1,24(2)
Er01–O029	2,387(12)	O023–C046	1,266(19)
Er01–O028	2,407(11)	O023–Er02 ^{vi}	2,443(11)
Er01–O018 ⁱ	2,530(11)	O024–C027	1,273(19)

Er01–O012	2,815(11)	C025–C056	1,40(2)
Er01–C026 ⁱ	2,841(15)	C025–C030	1,40(2)
Er01–C019	2,907(14)	C025–C046	1,48(2)
Er02–O015	2,277(11)	C026–O029 ^{iv}	1,252(18)
Er02–O013 ⁱ	2,317(11)	C026–C033	1,517(19)
Er02–O009	2,334(11)	C026–Er01 ^{iv}	2,841(15)
Er02–O012 ⁱⁱ	2,342(10)	C027–C037	1,49(2)
Er02–O017 ⁱⁱⁱ	2,36(1)	O029–C026 ⁱ	1,252(18)
Er02–O020 ⁱ	2,371(12)	C030–C039	1,36(2)
Er02–O010 ⁱ	2,429(11)	C031–C050	1,37(2)
Er02–O023 ⁱⁱⁱ	2,443(11)	C031–C035	1,39(2)
Er02–C040 ⁱ	2,759(16)	C032–C037	1,35(2)
Er02–C046 ⁱⁱⁱ	2,777(15)	C032–C050	1,40(2)
Cl03–C042	1,727(16)	C033–C037	1,385(19)
Cl04–C031	1,726(17)	C033–C035	1,42(2)
Cl05–C039	1,729(17)	C034–C054	1,53(2)
Cl06–C050	1,716(16)	C036–C052	1,37(2)
Cl07–C036	1,745(16)	C036–C039	1,39(2)
Cl08–C049	1,716(16)	C038–C054	1,37(2)
O009–C027	1,264(18)	C038–C044	1,38(2)
O010–C040	1,291(19)	C038–C040	1,51(2)
O010–Er02 ^{iv}	2,430(11)	C040–Er02 ^{iv}	2,759(16)
O012–C019	1,266(18)	C042–C044	1,35(2)
O012–Er02 ^v	2,342(10)	C042–C049	1,40(2)
O013–Er02 ^{iv}	2,317(11)	C046–Er02 ^{vi}	2,777(15)
O014–C019	1,262(17)	C049–C055	1,40(2)
O015–C034	1,265(19)	C052–C056	1,37(2)
O017–C046	1,257(19)	C054–C055	1,37(2)
O017–Er02 ^{vi}	2,36(1)	O021–O022 ^v	3,3018(172)
O018–C026	1,289(19)	O016–O022 ^v	4,8098(176)

Tableau A4.3 : Angles dans le composé $\{[Er_2(dcpa)_3(H_2O)_5] \cdot 3H_2O\}_\infty$.

Atomes	Angle (°)	Atomes	Angle (°)
O024–Er01–O021	141,5(4)	O009–Er02–C046 ⁱⁱⁱ	81,4(4)
O024–Er01–O014	85,1(4)	O012 ⁱⁱ –Er02–C046 ⁱⁱⁱ	75,4(4)
O021–Er01–O014	121,7(4)	O017 ⁱⁱⁱ –Er02–C046 ⁱⁱⁱ	26,8(4)
O024–Er01–O016	87,4(4)	O020 ⁱ –Er02–C046 ⁱⁱⁱ	155,3(4)
O021–Er01–O016	80,0(4)	O010 ⁱ –Er02–C046 ⁱⁱⁱ	150,0(4)
O014–Er01–O016	151,0(4)	O023 ⁱⁱⁱ –Er02–C046 ⁱⁱⁱ	27,1(4)
O024–Er01–O011	139,9(4)	C040 ⁱ –Er02–C046 ⁱⁱⁱ	176,7(5)
O021–Er01–O011	74,2(4)	C027–O009–Er02	111,9(9)
O014–Er01–O011	86,1(4)	C040–O010–Er02 ^{iv}	90,4(9)
O016–Er01–O011	81,8(4)	C019–O012–Er02 ^v	147,0(1)
O024–Er01–O029	79,1(4)	C019–O012–Er01	81,3(8)
O021–Er01–O029	80,4(4)	Er02 ^v –O012–Er01	130,8(4)
O014–Er01–O029	78,0(4)	C019–O014–Er01	103,9(9)

O016-Er01-O029	127,8(4)	C034-O015-Er02	149,6(10)
O011-Er01-O029	136,5(4)	C046-O017-Er02 ^{vi}	95,4(9)
O024-Er01-O028	69,5(4)	C026-O018-Er01 ^{iv}	90,1(8)
O021-Er01-O028	137,2(4)	O014-C019-O012	119,8(13)
O014-Er01-O028	79,1(4)	O014-C019-C056	118,8(13)
O016-Er01-O028	72,0(4)	O012-C019-C056	120,6(13)
O011-Er01-O028	70,3(4)	O014-C019-Er01	51,2(7)
O029-Er01-O028	142,4(4)	O012-C019-Er01	73,2(8)
O024-Er01-O018 ⁱ	71,1(4)	C056-C019-Er01	146,9(10)
O021-Er01-O018 ⁱ	70,6(4)	C040-O020-Er02 ^{iv}	94,3(10)
O014-Er01-O018 ⁱ	127,9(4)	C046-O023-Er02 ^{vi}	91,3(9)
O016-Er01-O018 ⁱ	75,1(4)	C027-O024-Er01	145,6(10)
O011-Er01-O018 ⁱ	140,5(4)	C056-C025-C030	118,9(14)
O029-Er01-O018 ⁱ	52,8(3)	C056-C025-C046	121,8(14)
O028-Er01-O018 ⁱ	129,0(4)	C030-C025-C046	119,0(14)
O024-Er01-O012	128,6(3)	O029 ^{iv} -C026-O018	119,0(14)
O021-Er01-O012	72,6(3)	O029 ^{iv} -C026-C033	122,4(14)
O014-Er01-O012	49,2(3)	O018-C026-C033	118,5(13)
O016-Er01-O012	143,9(4)	O029 ^{iv} -C026-Er01 ^{iv}	56,4(8)
O011-Er01-O012	68,6(4)	O018-C026-Er01 ^{iv}	62,9(8)
O029-Er01-O012	70,4(4)	C033-C026-Er01 ^{iv}	177,6(11)
O028-Er01-O012	114,1(4)	O009-C027-O024	121,1(14)
O018 ⁱ -Er01-O012	115,6(3)	O009-C027-C037	119,8(14)
O024-Er01-C026 ⁱ	71,8(4)	O024-C027-C037	118,3(13)
O021-Er01-C026 ⁱ	75,5(4)	C026 ⁱ -O029-Er01	97,8(10)
O014-Er01-C026 ⁱ	102,0(4)	C039-C030-C025	120,5(15)
O016-Er01-C026 ⁱ	102,1(4)	C050-C031-C035	120,0(15)
O011-Er01-C026 ⁱ	148,3(4)	C050-C031-C104	121,5(13)
O029-Er01-C026 ⁱ	25,9(4)	C035-C031-C104	118,5(12)
O028-Er01-C026 ⁱ	141,1(4)	C037-C032-C050	121,4(14)
O018 ⁱ -Er01-C026 ⁱ	27,0(4)	C037-C033-C035	119,8(13)
O012-Er01-C026 ⁱ	93,5(4)	C037-C033-C026	123,4(14)
O024-Er01-C019	104,3(4)	C035-C033-C026	116,7(13)
O021-Er01-C019	97,1(4)	O022-C034-O015	124,0(15)
O014-Er01-C019	24,9(4)	O022-C034-C054	117,4(14)
O016-Er01-C019	163,3(4)	O015-C034-C054	118,4(14)
O011-Er01-C019	81,6(4)	C031-C035-C033	119,4(14)
O029-Er01-C019	67,0(4)	C052-C036-C039	122,0(15)
O028-Er01-C019	100,7(4)	C052-C036-C107	117,5(12)
O018 ⁱ -Er01-C019	119,6(4)	C039-C036-C107	120,5(13)
O012-Er01-C019	25,5(4)	C032-C037-C033	119,6(14)
C026 ⁱ -Er01-C019	92,9(4)	C032-C037-C027	114,9(13)
O015-Er02-O013 ⁱ	152,0(4)	C033-C037-C027	125,5(14)
O015-Er02-O009	85,8(4)	C054-C038-C044	118,7(15)
O013 ⁱ -Er02-O009	111,9(4)	C054-C038-C040	122,8(15)
O015-Er02-O012 ⁱⁱ	93,6(4)	C044-C038-C040	118,5(15)
O013 ⁱ -Er02-O012 ⁱⁱ	78,7(4)	C030-C039-C036	118,8(15)
O009-Er02-O012 ⁱⁱ	156,3(4)	C030-C039-C105	120,3(12)

O015–Er02–O017 ⁱⁱⁱ	74,1(4)	C036–C039–C105	120,8(13)
O013 ⁱ –Er02–O017 ⁱⁱⁱ	129,1(4)	O020–C040–O010	120,6(15)
O009–Er02–O017 ⁱⁱⁱ	78,8(4)	O020–C040–C038	120,1(15)
O012 ⁱⁱ –Er02–O017 ⁱⁱⁱ	78,2(4)	O010–C040–C038	119,3(14)
O015–Er02–O020 ⁱ	86,3(4)	O020–C040–Er02 ^{iv}	59,0(8)
O013 ⁱ –Er02–O020 ⁱ	78,0(4)	O010–C040–Er02 ^{iv}	61,7(8)
O009–Er02–O020 ⁱ	75,5(4)	C038–C040–Er02 ^{iv}	176,5(11)
O012 ⁱⁱ –Er02–O020 ⁱ	128,2(4)	C044–C042–C049	119,8(15)
O017 ⁱⁱⁱ –Er02–O020 ⁱ	148,6(4)	C044–C042–C103	120,8(13)
O015–Er02–O010 ⁱ	76,9(4)	C049–C042–C103	119,3(13)
O013 ⁱ –Er02–O010 ⁱ	75,1(4)	C042–C044–C038	122,1(15)
O009–Er02–O010 ⁱ	127,6(4)	O017–C046–O023	119,3(14)
O012 ⁱⁱ –Er02–O010 ⁱ	74,9(4)	O017–C046–C025	119,6(14)
O017 ⁱⁱⁱ –Er02–O010 ⁱ	138,7(4)	O023–C046–C025	121,1(14)
O020 ⁱ –Er02–O010 ⁱ	54,6(4)	O017–C046–Er02 ^{vi}	57,8(7)
O015–Er02–O023 ⁱⁱⁱ	128,0(4)	O023–C046–Er02 ^{vi}	61,6(8)
O013 ⁱ –Er02–O023 ⁱⁱⁱ	77,1(4)	C025–C046–Er02 ^{vi}	177,2(12)
O009–Er02–O023 ⁱⁱⁱ	84,3(4)	C042–C049–C055	118,1(14)
O012 ⁱⁱ –Er02–O023 ⁱⁱⁱ	77,4(4)	C042–C049–C108	122,4(13)
O017 ⁱⁱⁱ –Er02–O023 ⁱⁱⁱ	53,8(4)	C055–C049–C108	119,5(13)
O020 ⁱ –Er02–O023 ⁱⁱⁱ	138,8(4)	C031–C050–C032	119,6(15)
O010 ⁱ –Er02–O023 ⁱⁱⁱ	143,9(4)	C031–C050–C106	121,2(13)
O015–Er02–C040 ⁱ	81,4(4)	C032–C050–C106	119,1(12)
O013 ⁱ –Er02–C040 ⁱ	74,1(4)	C036–C052–C056	119,0(15)
O009–Er02–C040 ⁱ	101,3(4)	C055–C054–C038	120,6(16)
O012 ⁱⁱ –Er02–C040 ⁱ	102,1(4)	C055–C054–C034	114,6(15)
O017 ⁱⁱⁱ –Er02–C040 ⁱ	155,4(4)	C038–C054–C034	124,8(14)
O020 ⁱ –Er02–C040 ⁱ	26,7(4)	C054–C055–C049	120,7(15)
O010 ⁱ –Er02–C040 ⁱ	27,9(4)	C052–C056–C025	120,6(15)
O023 ⁱⁱⁱ –Er02–C040 ⁱ	150,7(4)	C052–C056–C019	116,0(13)
O015–Er02–C046 ⁱⁱⁱ	100,9(5)	C025–C056–C019	123,2(13)
O013 ⁱ –Er02–C046 ⁱⁱⁱ	103,1(5)	O016 ⁱⁱ –O022–O021 ⁱⁱ	38,149(283)

Codes de symétrie : (i) $-1+x, y, z$; (ii) $1,5-x, 0,5+y, 0,5-z$; (iii) $2,5-x, 0,5+y, 0,5-z$; (iv) $1+x, y, z$; (v) $1,5-x, -0,5+y, 0,5-z$; (vi) $2,5-x, -0,5+y, 0,5-z$.

Résumé

Les réactions dans l'eau du 4,5-dichlorophthalate de sodium avec les ions terres rares les plus lourds conduisent à une famille de composés de formule chimique générale $\{[Ln_2(dcpa)_3(H_2O)_5].3H_2O\}_\infty$ où $Ln = Tb-Lu$, plus Y . Cette famille de composés constitue le premier exemple de polymères de coordination à base de terres rares impliquant le sel de l'acide 4,5-dichlorophthalique comme ligand. Ainsi, la synthèse, la structure cristalline et le comportement thermique du composé $\{[Er_2(dcpa)_3(H_2O)_5].3H_2O\}_\infty$ sont décrits. Les caractérisations structurales de ce composé ont été assurées par diffraction des rayons X sur poudre et par monocristal. Les monocristaux de ce composé ont été obtenus par diffusion lente en tube en U à travers du gel chimique TEOS. Cette famille de composés isostructuraux à $\{[Er_2(dcpa)_3(H_2O)_5].3H_2O\}_\infty$ a été obtenue après synthèses de poudres microcristallines qui ont été classées en deux familles sur la base de leurs diagrammes de DRX et comparées avec le diagramme simulé à partir de la structure cristalline de notre composé.

Mots clés : Terres rares, Polymères de coordination, Structure cristalline.

Abstract

Reactions in water of 4,5-dichlorophthalate of sodium with the heaviest rare earth ions lead to a family of compounds of general chemical formula $\{[Ln_2(dcpa)_3(H_2O)_5].3H_2O\}_\infty$ where $Ln = Tb-Lu, Y$. This family of compounds is the first example of rare earth-based coordination polymers involving 4,5-dichlorophthalic acid salt as a ligand. Thus, the synthesis, crystal structure and thermal behavior of the compound $\{[Er_2(dcpa)_3(H_2O)_5].3H_2O\}_\infty$ are described. The structural characterizations of this compound were performed by X-ray diffraction on powder and single crystal. The single crystals of this compound were obtained by slow diffusion in U-tube through chemical gel TEOS. This family of isostructural compounds with $\{[Er_2(dcpa)_3(H_2O)_5].3H_2O\}_\infty$ was obtained after synthesis of microcrystalline powders that were classified into two families on the basis of their XRD diagrams and compared with the simulated diagram from the crystal structure of our compound.

Keywords: Rare earths, Coordination polymers, Crystal structure.