

UNIVERSITE ASSANE SECK DE ZIGUINCHOR



UFR Sciences et Technologies
**ECOLE DOCTORALE SCIENCES, TECHNOLOGIES ET
INGENIERIE**

Laboratoire de Chimie et Physique des Matériaux

Année 2019

Thèse de DOCTORAT

Domaine : Chimie

Spécialité : Chimie du Solide et des Matériaux

Présentée par :

Albert Manga BADIANE

**Polymères de coordination à base de ligands carboxylates : Synthèse,
Caractérisation structurale et Etudes physico-chimiques**

Soutenue publiquement le **02 Mai 2019** devant un jury composé de :

M. Diouma KOBOR, Professeur, Université Assane Seck Ziguinchor / Président.

M. Chérif BALDE, Maître de conférences, Université Assane Seck Ziguinchor / Rapporteur.

M. Ibrahima Elhadji THIAM, Maître de conférences, Université Cheick Anta Diop Dakar / Rapporteur.

M. Farba B. TAMBOURA, Maître de conférences, Université Alioune Diop Bambey / Rapporteur

M. Olivier GUILLOU, Professeur, ISCR/CSM-INSA de Rennes / Examineur.

Mme. Carole DAIGUEBONNE, Maître de conférences, ISCR/CSM-INSA de Rennes / Co-directrice de thèse.

M. Magatte CAMARA, Maître de conférences, Université Assane Seck Ziguinchor / Directeur de thèse.

Travail effectué dans le Laboratoire de Chimie et Physique des Matériaux de l'Université Assane SECK de Ziguinchor-Sénégal et dans le Laboratoire "Matériaux Inorganique : Chimie Douce et Réactivité" de l'UMR 6226 "Sciences Chimiques de Rennes-France"

Résumé :

A l'heure actuelle, les polymères de coordination à base de terres rares sont très étudiés du point de vue de la luminescence. L'association de ligands organiques à cycles aromatiques et d'ions 4f permet l'observation d'une luminescence exacerbée par l'effet d'antenne. L'activité optique d'un luminophore est caractérisée par le rendement quantique de luminescence Φ . Une stratégie pour accroître cette dernière repose sur le design du ligand. Dans les polymères de coordination, les centres métalliques sont souvent constitués d'ions isolés, simplement reliés par les ligands.

Au cours de ces travaux de thèse, nous avons obtenu : une nouvelle famille de polymères de coordination à base d'ions lanthanides de formule chimique générale $[\text{Ln}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ (avec Ln = Tb - Lu plus Y) et un nouveau composé de formule $(\text{Na}_2(\text{dcpa}) \cdot 4\text{H}_2\text{O})$. Du fait de la présence de chromophore 4,5-dichlorophtalate, les composés à base d'Eu(III) et de Tb(III) donnent lieu à une luminescence intense dans le visible. D'autres composés mixtes présentant une émission efficace dans les régions du visible et de l'infrarouge sous une longueur d'onde d'excitation unique, ont également été étudiés. Cela présente un grand intérêt en ce qui concerne les codes-barres luminescents. Certains composés peuvent présenter un transfert intermétallique très important, générant une extinction partielle ou complète de l'émission d'une ou de plusieurs terres rares contenues dans un polymère de coordination.

L'espace des terres rares luminescentes par d'autres terres rares non luminescentes dans les composés hétéro-lanthanides $[\text{Ln}_{2x}\text{Ln}'_{2-2x}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ a été réalisé. L'étude systématique de ces complexes ouvre des approches alternatives pour la conception future de nouveaux marqueurs luminescents.

Mots clés : Polymères de coordination, Terres rares, Chromophores, Luminescence et Codes-barres.

Abstract:

Nowadays, lanthanide-based coordination polymers are being studied extensively in luminescence view point. The combination of organic ligands with aromatic-ring and 4f ions allows the observation of luminescence exacerbated by the antenna effect. The optical activity of a phosphor is characterized by the quantum efficiency of luminescence Φ . A strategy to increase the latter is based on the design of the ligand. In coordinating polymers, metal centers are often made up of isolated ions, simply linked by ligands.

During this thesis work, we obtained: a new family of coordination polymers based on lanthanide ions of general chemical formula $[\text{Ln}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ (with Ln = Tb - Lu and Y) and a new compound of formula $(\text{Na}_2(\text{dcpa}) \cdot 4\text{H}_2\text{O})$. Due to the presence of chromophore 4,5-dichlorophthalate, compounds based on Eu(III) and Tb(III) give an intense luminescence in the visible. Other mixed compounds exhibiting effective emission in the visible and infrared regions at a single excitation wavelength have also been studied. This is of great interest for luminescent barcodes. Some compounds may have a very high intermetallic transfer, generating partial or complete extinction of the emission of one or more lanthanides contained in a coordination polymer.

The spacing of luminescent lanthanides by other non-luminescent lanthanides in hetero-lanthanide compounds $[\text{Ln}_{2x}\text{Ln}'_{2-2x}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ was carried out. The systematic study of these complexes opens up alternative approaches for the future design of new luminescent markers.

Keywords: Coordination polymers, Rare earths, Chromophores, Luminescence and Barcodes.

DEDICACES

Je dédie ce travail

*A mes très chers parents pour le soutien, l'amour, la patience, l'écoute,
et la bonne humeur.*

A Mes tuteurs

A Mes frères et sœurs

A Mes cousines et cousins

A Toute ma famille

A Tous mes amis

*Et enfin mille mots ne seraient suffisants pour exprimer à ma mère et
mon père ma gratitude pour leur soutien, leur aide, leur joie de vivre et
leur amour...*

Remerciements

Ce travail s'est déroulé dans deux laboratoires dans le cadre du programme de la bourse de la coopération Française. D'une part dans le laboratoire d'accueil composante INSA de l'équipe "Matériaux Inorganiques : Chimie Douce et Réactivité" de l'UMR 6226 "Sciences Chimiques de Rennes". J'ai trouvé au laboratoire CSM un cadre particulièrement propice à la recherche et d'excellentes conditions de travail. Que Monsieur Olivier Guillou, directeur du laboratoire, et Monsieur Kevin Bernot, le vice-directeur de l'équipe, en soient remerciés. D'autre part dans le laboratoire de Chimie et Physique des Matériaux (LCPM) de l'Université Assane Seck de Ziguinchor dans le groupe "Matériaux Inorganiques: Chimie Douce et Cristallographie", sous la direction du Pr. Magatte CAMARA.

J'exprime mes sincères remerciements aux membres du jury qui ont accepté de juger ce travail.

Je tiens à remercier grandement Monsieur le Professeur Diouma KOBOR tout d'abord d'avoir bien voulu présider ce jury malgré votre emploi de temps très chargé, vos multiples charges et d'avoir accepté de juger la qualité de ce travail.

Je tiens sincèrement à remercier Monsieur le Docteur Ibrahima Elhadji THIAM, Maître de conférences CAMES et Enseignant-chercheur à la faculté des Sciences et Techniques de l'Université Cheikh Anta Diop de Dakar, d'avoir accepté de se consacrer à la lecture de ce manuscrit et d'en être rapporteur, soyez très assuré de ma profonde gratitude.

Mes vifs remerciements au Docteur Farba B. TAMBOURA, Maître de conférences CAMES et Enseignant-chercheur à l'Université Alioune Diop Bambey d'avoir bien voulu juger ce travail malgré vos multiples occupations au sein de votre institution. C'est pour moi un honneur de vous compter parmi les membres du jury. Je saisis cette occasion pour vous remercier de la passion pour la biochimie que vous m'avez transmise. Dès ma troisième année de licence, assister à vos cours a été pour moi un plaisir.

Je remercie vivement Monsieur le Docteur Chérif BALDE, Maître de conférences CAMES et Enseignant chercheur à l'Université Assane Seck Ziguinchor (UASZ) d'avoir bien voulu juger ce travail malgré vos multiples occupations au sein de l'institution. Vous vous êtes toujours intéressé à l'avancement de ma thèse tant dans la recherche que pendant la rédaction. Votre sympathie, votre humanisme et votre amabilité font de vous quelqu'un d'exceptionnel avec qui on peut travailler et côtoyer sans problèmes. Je saisis aussi cette occasion pour vous remercier de la passion pour la chimie inorganique que vous m'avez transmise. Dès la première année de master, assister à vos cours a été pour moi un plaisir. En deuxième année, le cours

de magnétisme moléculaire m'a permis déjà d'entrevoir le domaine de recherche dans lequel je voulais évoluer en tant qu'enseignant chercheur. Le dynamisme, la patience, l'humilité, voilà des qualités qui sont vôtres que j'aimerais vraiment imiter.

Je remercie vivement l'Ambassade de France à Dakar-Sénégal en particulier le Service de la Coopération et d'Action Culturelle (SCAC), pour m'avoir octroyé une bourse de recherche. Sans ce financement tout ceci ne saurait être réalisé. Je remercie donc tout le personnel compétent de l'Ambassade de France pour son efficacité et la diligence dont il a fait montre dans le traitement de mes dossiers à l'occurrence M. Florian LIBOUREL, Mme Fabienne DESERT, Mme Ndeye Moussou NDAW etc.

Je remercie tout particulièrement mon directeur de thèse, le professeur Magatte CAMARA pour m'avoir intégré dans son équipe. Vos conseils, votre soutien, votre amabilité et surtout votre patience m'ont été d'une très grande aide pour l'aboutissement de ce travail. Merci pour la disponibilité, la très bonne humeur que vous avez su garder pendant toutes ces années d'encadrement. Merci aussi pour cette amitié que vous m'avez laissée entrevoir, soyez assuré de ma profonde et constante reconnaissance.

Je remercie grandement mes co-directeurs de thèse, le professeur Olivier GUILLOU et le professeur Carole DAIGUEBONNE pour leurs dévouements sans limite.

Mes sincères remerciements vont également aux membres de l'équipe Matériaux Inorganiques de l'UMR 6226 pour leur accueil chaleureux et leur gentillesse, sans qui ce travail n'aurait pu être mené à terme :

***Monsieur Kevin BERNOT** pour m'avoir initié à la résolution par DRX sur poudre, pour les enregistrements des diffractogrammes de poudre en fonction de la température, mais aussi pour sa bonne humeur quotidienne.*

***Monsieur Guillaume CALVEZ** pour m'avoir aidé à résoudre les problèmes informatiques
Messieurs Yan SUFFREN et Stéphane FRESLON pour leurs apports inestimables pour les mesures optiques et les analyses thermiques.*

***A Madame Florence Le DRET et à Madame Isabelle Morlais**, pour le "support logistique" quotidien qu'elles m'ont apporté et pour leur humour et parce qu'elles sont toujours rendues disponible pour mes bêtises d'ordre administratives...*

Qu'elles trouvent ici l'expression de mes plus sincères remerciements et de toute ma gratitude.

***A Madame Melissa LAURANS, à Monsieur Nicolas KERBELLEC, à Monsieur Berenger ARANDA, à Monsieur François Le NATUR et à tout personnels de l'entreprise OLNICA et I-KR de Rennes**, Pour leur disponibilité et leurs conseils tout au long de ces années, qui ont*

été nécessaires à la bonne réalisation de ce travail, qu'ils acceptent mes sincères remerciements.

Un grand merci au Dr Gang Huang, Dr Chrystelle NEAIME et aux thésards Marin Puget, Haiyun Yao, Vincent ROQUET Ahmad ABDALLAH, Ali MOUSTAFA KHALIL et jinzend WANG pour m'avoir supporté dans le bureau et leurs grandes discussions.

Je tiens également à remercier le corps professoral du laboratoire de Chimie et Physique des Matériaux (LCPM) de l'Université Assane SECK de Ziguinchor, en particulier Pr. Courfia Kéba DIAWARA, Pr. Abdoulaye GASSAMA, Pr. Cherif BALDE, Pr. Mbaye Diagne MBAYE, Pr. Diouma KOBOR, Dr. Seydou Nourou DIOP, Dr Anastasie MANGA, Dr. Abdou MBAYE, Dr. Papa Ali GAYE, Dr. Modou TINE, Dr Mamadou LO et à la technicienne du laboratoire Fatoumata SOUMARE pour les compétences qu'ils nous ont inculqués.

Je remercie vivement à vous tous les docteurs, doctorants et stagiaires que j'ai eu l'occasion de côtoyer durant ces quelques années, Dr Insa BADIANE, Dr Mouhamed DIEME, Dr Oumar SAMBOU, Dr Armel DIATTA, Dr Mame Seyni SYLLA, et Dr Rokhyatou SECK, et les doctorants : Saïbatou YAGUE, Marie Rose MENDY, Ibrahima GOUDIABY, Mamoudou DIALLO, Yackouba KONTE, Daouda NDIAYE, Abdoulaye DIATTA, Malamine MANSALY, Charlotte SECK, Penda Seydi DEME, Ngara DIOUF,.....

A ma famille,

Tout d'abord à mes parents,

Pour m'avoir permis de faire des études et de suivre mes rêves,

A mon père Jean Pierre BADIANE et ma mère Elisabeth MANGA, pour avoir toujours accepté mes choix, pour m'avoir fait confiance et m'avoir laissée partir si loin, je sais que cela n'a pas été facile, pour leur soutien à toutes épreuves dans les pires comme dans les meilleurs moments, et pour tous ces aller-retour, qu'ils reçoivent ici le témoignage de tout mon amour.

A mes frères et sœurs,

Pour être simplement vous, pour m'avoir toujours entouré de tout leur amour et m'avoir soutenu dans mes envies d'ailleurs,

Qu'ils reçoivent tout mon amour et bien plus encore.

A mes cousins et cousines,

Pour tous ces moments de bonheur partagés,

Qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

A mes amis, membres à part entière de ma famille,

A Alouise B MANGA, André A DIATTA, Ibrahima KANTE, Jean Jacques SAGNA, Théophile DIEDHIOU, Franck Gninkou LAMBAL, William LAMBAL, Moustapha Ilyas MANE, Amouketew DIATTA, Bertrand DIEDHIOU, Souleymane DABO,.....

Pour faire partie de ma vie depuis toutes ces années, pour leur amitié sans faille, pour tous ces merveilleux souvenirs ici et là-bas et pour tout ce qui nous reste encore à partager ; toutes ces années n'auraient pas été aussi belles sans vous.....

Qu'ils reçoivent mon amitié la plus sincère.

SOMMAIRE

Résumé :	I
Abstract:	II
DEDICACES	III
Remerciements	IV
Glossaire	XIV
LISTE DES FIGURES	XVI
LISTE DES TABLEAUX	XXVI
Introduction générale	1
Références bibliographiques	5

Chapitre I : Généralités sur les terres rares, de la chimie à la luminescence

I.1 Présentation des terres rares	7
I.1.1 Définition	7
I.1.2 Découverte	8
I.2 Propriétés fondamentales des terres rares	10
I.2.1 Structure électronique	10
I.2.2 Orbitales Atomiques	11
I.2.3 Contraction lanthanidique	12
I.2.4 Chimie de coordination	14
I.3 Domaines d'applications des terres rares	16
I.4 Propriétés optiques des terres rares	20
I.4.1 Couleur des ions lanthanides	20
I.4.2 Généralités sur la luminescence	21
I.4.3 Rendement quantique et temps de vie	23

I.4.4 Mécanismes de transfert: modèles de Dexter et Förster.....	24
I.5 Choix du ligand	26
I.6 Propriétés magnétiques des ions lanthanides (III)	26
I.7 Propriétés spectroscopiques.....	27
I.8 Sensibilisation et Optimisation du rendement quantique.....	31
I.8.1 Définitions des polymères de coordination à base de terres rares.....	31
I.8.2 Spectres d'émission des composés homonucléaires à base de lanthanides	31
I.9 Effet antenne ou Sensibilisation de luminescence.....	36
I.10 Propriétés de luminescence des composés hétéronucléaires.....	39
I.10.1 Transfert Tb^{3+} - Eu^{3+}	39
I.10.2 Transfert Gd^{3+} - Tb^{3+} ou Gd^{3+} - Eu^{3+}	41
I.10.3 Autres types de composés hétéro-nucléaires.....	42
I.11 Phénomène du quenching	44
Références bibliographiques	47

Chapitre II : Bibliographie des codes-barres a base de lanthanides et des ligands organiques (Hcpb, H₃btc et H₂dcpa)

II.1. Polymères de coordination ou "metal-organic frameworks (MOFs)" à base de lanthanides.	51
II.2. Polymères de coordination à base de ligands organique (H₂dcpa, Hcpb et H₃btc)..	65
II.2.1 Ligand acide 4,5-dichlorophtalique (H ₂ dcpa).....	65
II.2.1.1 $[Cu(H_2O)_4(C_8H_3Cl_2O_4)(C_8H_4Cl_2O_4)] \cdot (C_8H_3Cl_2O_4)$	65
II.2.1.2 $[Ag_2(dcpa)]_n$	66
II.2.1.3 $C_8H_2Cl_2O_4Zn$ (1) et $C_8H_2Cl_2O_4Cd$ (2).....	69
II.2.1.4 Les modes de coordination du ligand $(dcpa)^{2-}$	71
II.2.2 Ligand acide 4-carboxyphénylboronique	73
II.2.3 Ligand acide 1,3,5-benzènetricarboxylique	76
II.2.3.1 $Ca(hbtc) \cdot 2H_2O$	76
II.2.3.2 $[Ca_3(btc)_2(H_2O)_{12}]_n$	77

II.2.3.3 $[\text{Ca}_3(\text{btc})_2(\text{H}_2\text{O})_{12}]_\infty$	78
Références bibliographiques	81
<hr/>	
Chapitre III : Gels et Cristallogenèse	
<hr/>	
III.1. Les gels	85
III.1.1 Généralités sur les gels	85
III.1.2 Croissance des cristaux dans les gels	87
III.1.3 Synthèse des gels :	88
III.2. Méthodes de cristallogenèse :	90
III.2.1. Cristallogenèse en tube en U :	91
III.2.2. Cristallogenèse en tube en H :	91
III.2.3. Cristallogenèse par évaporation lente :	92
III.3. Facteurs influençant la cristallogenèse	92
Références bibliographiques	93

Chapitre IV : Polymères de coordination a base de lanthanides et du ligand Hcpb

IV.1 Synthèses des produits de départ	95
IV.1.1 Synthèse des chlorures de terre rare hydratés.....	95
IV.1.2 Préparation du sel de sodium de l'acide 4-carboxyphenylboronique.....	95
IV.2 Poudres microcristallines du système ions $\text{Ln}^{3+}/\text{cpb}^-$	96
IV.2.1 Poudres microcristallines homo-nucléaires	96
IV.2.2 Composés homo-nucléaires $[\text{Ln}(\text{cpbOH})(\text{H}_2\text{O})_2.\text{cpb}]_\infty$	98
IV.2.2a Description de la structure cristalline et interprétation	99
IV.2.2b Etude des Propriétés Thermiques	101
IV.3 Poudres microcristallines hétéro-nucléaires	102
IV.3.1 Structure des composés hétéro-nucléaires $[\text{Gd}_x\text{Eu}_{1-x}(\text{cpbOH})(\text{H}_2\text{O})_2.(\text{cpb})]_\infty$	104
IV.3.2 Propriétés luminescentes des composés hétéro-nucléaires.	105
IV.3.2a Spectres d'excitation et d'émission	105
IV.3.2b Evolution de la luminescence de $[\text{Tb}(\text{cpbOH})(\text{H}_2\text{O})_2.\text{cpb}]_\infty$ en fonction du temps	106

IV.3.2c Mesures colorimétriques	108
IV.3.2d Mesures de luminance	109
Conclusion.....	110
Références bibliographiques	111

Chapitre V : Polymères de coordination à base de métaux alcalino-terreux et du ligand H₃btc

V.1 Mode de coordination du ligand btc³⁻ avec les ions divalents.....	114
V.2 Préparation du sel de sodium de l'acide 1,3,5-benzènetricarboxylique	115
V.3 Synthèses des monocristaux	116
V.4 Etude cristallographique du composé [Ca₃(btc)₂(H₂O)₁₂]_∞	117
V.5 Conditions de cristallogenèse	117
V.6 Description structurale	118
V.7 Etudes comparatives	126
Conclusion.....	126
Références bibliographiques	127

Chapitre VI : Polymères de coordination à base d'ions terres rares et du ligand H₂dcpa

VI.1 Préparation du sel de sodium de l'acide 4,5-dichlorophtalique	130
VI.2 Préparation des poudres microcristallines	131
VI.2.1 Poudres microcristallines homo-nucléaires	131
VI.2.2 Poudres microcristallines hétéro-nucléaires	133
VI.2.2.a Série de composés hétéro-nucléaires Gd _{1-x} /Eu _x	134
VI.2.2.b Série de composés hétéro-nucléaires Gd _{1-x} /Tb _x	135
VI.2.2.c Série de composés hétéro-nucléaires Eu _{1-x} /Tb _x	135
VI.3 Synthèse de monocristaux	136

VI.4 Étude structurale de H₂dcpa.....	137
VI.5 Caractérisation par DRX sur poudre de Na₂(dcpa)·4H₂O.	137
VI.5.1 Spectroscopie infrarouge de Na ₂ (dcpa)·4H ₂ O	139
VI.5.2 Étude structurale de Na ₂ (dcpa)·4H ₂ O	140
VI.6 Étude structurale des composés de formule chimique générale [Ln₂(dcpa)₃(H₂O)₅.3H₂O]_∞ avec Ln = Tb – Lu plus Y.	146
VI.6.1 Etude des propriétés thermiques.....	153
VI.6.2 Spectroscopie infrarouge de [Tb ₂ (dcpa) ₃ (H ₂ O) ₅ .3H ₂ O] _∞	155
VI.7 Propriétés de luminescence des composés homo-nucléaires	156
VI.7.1 Luminescence à l'état solide des composés de formule chimique générale [Ln ₂ (dcpa) ₃ (H ₂ O) ₅ .3H ₂ O] _∞ avec Ln = Tb, Dy, Ho ou Er.	157
VI.7.2 Autres polymères de coordination homo-nucléaires	164
VI.7.2.a Composé homo-nucléaire à base d'euporium.....	164
VI.7.2.b Composé homo-nucléaire au Samarium.....	165
VI.7.3 Terres rares non radiatives et état triplet	166
VI.8 Propriétés de luminescences : Etudes de la luminance et de la colorimétrie des composés homo-nucléaires.	167
VI.9 Propriétés de luminescence des composés hétéro-nucléaires.....	171
VI.9.1 Polymères de coordination des composés hétéro-nucléaires [Tb _{2-2x} Y _{2x} (dcpa) ₃ (H ₂ O) ₅ .3H ₂ O] _∞ et [Tb _{2-2x} Eu _{2x} (dcpa) ₃ (H ₂ O) ₅ .3H ₂ O] _∞ avec 0 ≤ x ≤ 1.....	172
VI.9.1.a Composés [Tb _{2-2x} Y _{2x} (dcpa) ₃ (H ₂ O) ₅ .3H ₂ O] _∞	172
VI.9.1.b Composés [Tb _{2-2x} Eu _{2x} (dcpa) ₃ (H ₂ O) ₅ .3H ₂ O] _∞	175
VI.9.2 Polymères de coordination hétéronucléaires [Y _{1,8} Nd _{0,2} (dcpa) ₃ (H ₂ O) ₅ .3H ₂ O] _∞ avec émission dans l'infrarouge (IR).....	182
VI.9.3 Polymère de coordination hétéro-nucléaires [Y _{0,4} Tb _{1,26} Eu _{0,14} Nd _{0,2} (dcpa) ₃ (H ₂ O) ₅ .3H ₂ O] _∞ présentant une double émission dans les régions du visible et de l'IR.	184
Conclusion et Perspectives.....	186
Références bibliographiques :	187
Conclusion et Perspectives.....	190

Annexes

Annexe 1 : Compléments sur les mesures. 195

Annexe 2 : Paramètres structuraux..... 203

Annexe 3 : Techniques expérimentales. 222

Annexe 4 : Publications et Communications 233

Glossaire

Abs : Absorbance

Hcpb : Acide 4-carboxyphénylboronique

H2dcpa : Acide 4,5-dichlorophtalique

H3btc : Acide 1,3,5-benzènetricarboxylique

ATG : Analyse thermogravimétrique

ATD : Analyse thermodifférentielle

CIE : Commission Internationale de l'Eclairage

C : Concentration

CIS : Croisement inter-système

ϵ : Coefficient d'absorption molaire

DRX : Diffraction des rayons X

D : Dimensionnalité

EDX : Energie dispersive de rayons X

E : Energie

em : Emission

exc : Excitation

Q : Rendement quantique

FRET : Förster resonance energy transfer

η : Efficacité de transfert d'énergie

S₀ : Etat électronique singulet fondamental

S₁/S₂ : Etat électronique excité

ILCT : Transfert de Charge Intra-Ligand

IR : Infrarouge

Ln : Lanthanide

LED : Light Emitting Diode

λ : Longueur d'onde

MOF : Metal-organic framework

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

NC : Nombre de coordination

V : Nombre d'onde

τ : Temps d'émission ou de corrélation

T₁ : Temps de relaxation longitudinal

T₂ : Temps de relaxation transversal

DFT : Théorie Fonctionnelle de la Densité

TEOS : Tétraéthylorthosilicate

TMOS : TétraMéthylOrthoSilicate

u.a. : Unité arbitraire

UV : Ultraviolet

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I

Figure I-1 : Les terres rares dans la classification de Mendeleïev. 7

Figure I-2 : Schéma résumant la chronologie de la découverte des terres rares à partir de gadolinite et de cérite. 9

Figure I-3 : Répartition calculée de la densité électronique des orbitales 4f, 5s, 5p et 6s pour l'ion Gd^{3+} . En encart, représentation schématique de la structure électronique de l'ion Gd^{3+} 11

Figure I-4 : Représentation des orbitales $4f_{x(x^2-3y^2)}$, $4f_{y(3x^2-y^2)}$, $4f_{xyz}$, $4f_{z(x^2-y^2)}$, $4f_{xz^2}$, $4f_{yz^2}$, et $4f_z^3$ 12

Figure I-5 : Rayon ionique des ions terres rares en coordinence 8 en fonction du numéro atomique Z. Pour plus de clarté, le rayon ionique de l'yttrium, quasi similaire au rayon de l'holmium, est représenté au-dessus de ce dernier du fait de son numéro atomique différent ($Z=39$). 13

Figure I-6 : Polyèdres de coordination usuels des ions lanthanides(III). 15

Figure I-7 : Exemples de poudres luminescentes à base d'ions terres rares sous excitation U.V 16

Figure I-8 : Principe de fonctionnement d'une lampe trichromatique. Les luminophores sont déposés sur la paroi en verre côté intérieur. 17

Figure I-9 : Quelques exemples de cations métalliques utilisés pour marquer les billets de banque 18

Figure I-10 : Luminescence d'un billet de banque de cinq euros cotés recto et verso. Timbres type "marianne de cheffer" et leurs deux bandes de phosphorescence jaune 19

Figure I-11 : Visualisation du marquage de sécurité sur un billet de 50 Euros 19

Figure I-12 : Exemple de deux complexes régio-sélectifs différents à base de terbium et d'euporium portant l'un sur la membrane, l'autre le noyau d'un anti-corps. A droite, photo illustrant les différentes régions : luminescence verte (terbium) pour la membrane et rouge (euporium) pour le noyau 20

Figure I-13 : Diagramme de Jablonski simplifié..... 23

Figure I-14 : Mécanisme de transfert de type Dexter : a) avant, b) après désexcitation du ligand 24

Figure I-15 : Mécanisme de transfert de type Förster : a) avant, b) après désexcitation du ligand.....25

Figure I-16 : Interactions menant aux différents niveaux énergétiques de la configuration de l'ion Eu^{3+} 28

Figure I-17 : Diagramme énergétique des ions Ln^{3+} dopés dans une matrice de $LaCl_3$ 29

Figure I-18 : Spectres d'émission normalisés de complexes luminescents en solution..... 30

Figure I-19 : Composés homonucléaires et hétéronucléaires..... 31

Figure I-20 : Spectre d'émission de l'ion Sm^{3+} 32

Figure I-21 : Spectre d'émission de l'ion Eu^{3+} 33

Figure I-22 : Spectre d'émission de l'ion Gd^{3+} 34

Figure I-23 : Spectre d'émission de l'ion Tb^{3+} 35

Figure I-24 : Spectre d'émission de l'ion Dy^{3+} 35

Figure I-25 : Principe de l'effet d'antenne conduisant à la luminescence d'un complexe de lanthanide. 36

Figure I-26 : Diagramme simplifié caractérisant les principaux transferts énergétiques durant la sensibilisation de la luminescence des lanthanides via les ligands de leurs sphères de coordination..... 37

Figure I-27 : Schéma illustrant les différentes quantités photométriques comme le flux, l'intensité, l'illuminance et la luminance 39

Figure I-28 : Diagramme de transfert d'énergie. 40

Figure I-29 : Représentation des propriétés de luminescence et des transferts énergétiques dans le système $Tb^{3+}-Eu^{3+}$ au sein d'un composé hétéro-nucléaire..... 41

Figure I-30 : à gauche spectre d'émission, à droite, intensité intégrée et en insert à droite luminance (Cd/m^2) du composé $[Gd_{2x}Tb_{2-2x}(C_6H_8O_4)_3(H_2O)_4]$ en fonction de x sous excitation UV à 312 nm. Et en bas, variation de l'intensité de luminescence en fonction de la teneur en ion europium. 42

Figure I-31 : Spectre d'émission (à gauche), Diagramme trichromatique (à droite), photographie du composé (en médaillon en bas) sous excitation UV à 365 nm du composé trinuécléaire $La_{0,6}Eu_{0,1}Tb_{0,3}(BTPCA)$ 43

Figure I-32 : Photoluminescence et diagramme trichromatique de la série $\{[Gd_{2-x}yEu_xTbyCl_6(bipy)_3],2bipy\}_n$ sous la lumière UV à 302 nm..... 43

Figure I-33 : Luminescence des composés de la série $[Tb_{2x}Eu_{2y}La_{2-2x-2y}(bdc)_3(H_2O)_4]$ ($0 \leq x,y \leq 1$). 44

Figure I-34 : Désexcitations vibrationnelles de complexes à base d' Eu^{3+} et Tb^{3+} en solution dans H_2O et D_2O 45

CHAPITRE II

Figure II-1 : Représentation balle-et-bâton du ligand BPDC et unité hexanucléaire, $[Tb_6(\mu_3-OH)_8(COO)_{12}]$ 52

Figure II-2 : Spectres d'excitation et d'émission des composés à base d'ions Tb^{3+} (a) et Eu^{3+} (b). 53

Figure II-3 : Spectres d'émission de luminescence des composés 1-6 ($\lambda_{exc} = 300$ nm) et Photographie des poudres microcristalline sous excitation UV de 254 nm (à gauche). Coordonnées colorimétriques des composés bimétallique 1-6 sous excitation UV à 300 nm, montrant une variation dépendant du rapport atomique (Tb^{3+}/Eu^{3+}) (à droite)..... 53

Figure II-4 : Schéma représentant le transfert d'énergie du ligand vers le métal et la désexcitation intermétallique terbium(III) \rightarrow europium(III). 54

Figure II-5 : Evolution des spectres d'absorption en solution d'une suspension de DMF sous irradiation UV en fonction du temps..... 55

Figure II-6 : Représentation schématique de la démonstration de l'utilisation des matériaux actuels pour les bandes de cryptage et la technologie anti-contrefaçon avec de nombreuses combinaisons de codage possibles 55

Figure II-7 : Structure cristalline du complexe LIFM-17 (Pr). Environnement de coordination de l'ion Pr^{3+} (à gauche), et du diagramme de mise en réseau (4, 4) (à droite). Les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté. 56

Figure II-8 : Spectres de luminescence (émission) de LIFM-17(Pr) en faisant varier la longueur d'onde ($\lambda_{exc} = 290$ à 355 nm avec un intervalle de 5 nm). 57

Figure II-9 : Lumière blanche et émission accordable de LIFM-17 (Pr) dans la région visible détectée à température ambiante. (Gauche) photographie à différentes longueurs d'onde d'excitation de 295 (orange), 335 (blanc) et 365 nm (vert), respectivement. (Droite) coordonnées colorimétrique CIE des spectres d'émission à différentes longueurs d'onde d'excitation de 295 à 365 nm (l'intervalle de longueur d'onde d'excitation est de 5 nm). 57

Figure II-10 : Démonstration de l'utilisation des émissions accordables du LIFM-17 (Pr) en tant que canal double module de codes-barres lisible. 58

Figure II-11 : Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre des complexes monométalliques 1-3 et des complexes bimétalliques représentatifs 6, 10 et 13 en comparaison avec le modèle simulé de la structure cristalline. 58

Figure II-12 : (a) Structure cristalline des complexes isomorphes montrant la chaîne tubulaire 1D et le mode d'empilement. (b) Images réelles de monocristaux émettant des couleurs différentes ($\lambda_{exc} = 340$ - 380 nm). (c) Environnement de coordination des ions Ln^{3+} 59

Figure II-13 : (a) Spectres d'émission à l'état solide des complexes monométalliques 1-3, (b) bimétalliques Eu_nTb_{1-n} 4-8 en comparaison de 1 et 2 ($\lambda_{exc} = 290$ nm) avec un encart montrant des photographies émissives d'échantillons, (c) bimétalliques Eu_nGd_{1-n} 9-11 en comparaison de 1 et 3 ($\lambda_{exc} = 365$ nm) et (d) bimétallique Tb_nGd_{1-n} 12-14 en comparaison de 2 et 3 ($\lambda_{exc} = 365$ nm). (e) Les coordonnées colorimétriques (CIE) pour tous les composés. (f) Représentation schématique des processus photophysiques. A, absorption; F, fluorescence; P, phosphorescence; S, singulet; T, triplet; ILCT, transfert de charge intra ligand; E, énergie. Les processus de transfert inverse ne sont pas dessinés par souci de clarté. 60

Figure II-14 : (a) Variation des intensités d'émission de l' Eu^{3+} (613 nm) normalisée à celles du Tb^{3+} (542 nm), et (b) variation des intensités d'émission du Tb^{3+} (542 nm) normalisée à celles de l' Eu^{3+} (613 nm) pour la série binaire Eu_nTb_{1-n} 4-8. (c) Tracés des rapports des intensités d'émission intégrées par rapport aux rapports de métaux Eu/Tb (noir, $\lambda_{exc} = 290$ nm, rouge, $\lambda_{exc} = 300$ nm, bleu, $\lambda_{exc} = 310$ nm). L'excitation à chaque longueur d'onde spécifique produit des émissions simultanées Eu^{3+} et Tb^{3+} corrélées linéairement aux rapports métalliques Eu/Tb. (d) Démonstration de l'utilisation des composés mixtes Ln-MOF en tant que matériaux luminescents linéairement ajustables pour des bandes de cryptage et une technologie anti-contrefaçon avec de nombreuses combinaisons de codage possibles. 61

Figure II-15 : Démonstration de l'utilisation de la matrice de corrélation 2D des complexes Eu_nTb_{1-n} dans le contrôle synthétique et la lecture optique des paramètres. (A gauche) Les lignes bleues montrent comment obtenir différentes coordonnées CIE à une excitation sélectionnée en préparant un MOF à base de lanthanides mixtes contenant les rapports métalliques désirés, et les lignes violettes montrent comment obtenir la même coordonnée CIE (couleur d'émission) à partir de MOF à base de lanthanides mixtes contenant différents rapports métalliques en sélectionnant la longueur d'onde appropriée. Chaque point de passage définit un ensemble de paramètres incluant la longueur d'onde d'excitation, la couleur d'émission et le rapport des métaux. (A droit) Comment lire les coordonnées CIE de trois complexes Eu_nTb_{1-n} prédéfinis à différentes excitations. 62

Figure II-16 : Représentation schématique de la préparation contrôlée des MOF à codes-barres. 63

Figure II-17 : (a) Structure cristalline de Yb-PVDC-1 observée le long de l'axe cristallographique c (b) l'acide H2-PVDC. (c) Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre (PXRD) pour Yb-PVDC-1 et analogues 1-4..... 64

Figure II-18 : (a, b) spectres d'émission Yb^{3+} (980 nm) et Er^{3+} (1530 nm) enregistrés sous une excitation à 490 nm : (a) normalisée au signal Er^{3+} ; (b) normalisé au signal Yb^{3+} . (c) Tracé du rapport des intensités d'émission intégrées par rapport à leur rapport atomique mesuré par EDS (bleu, $\lambda_{\text{exc}} = 370$ nm; rose, $\lambda_{\text{exc}} = 490$ nm). (d) Schéma de code couleur de l'affichage du code-barre..... 64

Figure II-19 : Spectre d'émission ($\lambda_{\text{exc}} = 490$ nm) Yb^{3+} , Er^{3+} et Nd^{3+} 65

Figure II-20 : (a) Échantillon de 2 séché et collé sur une lame de microscope (la pièce de dix cents est présente pour donner la taille). (b) spectres d'émission Yb^{3+} (980 nm) et Er^{3+} (1530 nm) pour cet échantillon ($\lambda_{\text{exc}} = 490$ nm)..... 65

Figure II-21 : (gauche) Environnement de l'ion Cu^{2+} et (droite) polyèdre de coordination CuO_6 dans le composé $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_8\text{H}_3\text{Cl}_2\text{O}_4)(\text{C}_8\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}_4)] \cdot (\text{C}_8\text{H}_3\text{Cl}_2\text{O}_4)$ 66

Figure II-22 : Environnement de coordination des ions Ag^+ dans le composé $[\text{Ag}_2(\text{dcpa})]_n$. 67

Figure II-23 : (a) Vue en perspective du composé $[\text{Ag}_2(\text{dcpa})]_n$ montrant un anneau à quatre chaînons. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté. (b) Vue en perspective de la structure 2D le long du plan (\vec{b}, \vec{c}) . (c) Agencement de la structure 1D constituée d'anneaux adjacents les uns aux autres le long de l'axe \vec{c} . (d) Modèle sandwich métal-organique de $[\text{Ag}_2(\text{dcpa})]_n$ 68

Figure II-24 : Vue en perspective de $[\text{Ag}_2(\text{dcpa})]_n$ montrant les interactions $\text{Ag} \dots \text{Ag}$, $\text{Ag} \dots \pi$ (lignes pointillées noires), $\text{Ag} \dots \text{C}$ (lignes pointillées rouges) et $\text{CH} \dots \text{O}$ (lignes pointillées bleues). Le centroïde de l'anneau benzénique est représenté par une boule verte. 68

Figure II-25 : (a) Unité asymétrique, (b) Polyèdre de coordination de l'ion Zn^{2+} et (c) Vues selon l'axe \vec{c} de la structure étendue du composé (1)..... 69

Figure II-26 : (a) Unité asymétrique, (b) Polyèdre de coordination de l'ion Cd^{2+} et (c) Vue selon l'axe a de la structure étendue du composé (2). 70

Figure II-27 : Spectres d'émission ($\lambda_{\text{exc}} = 330$ nm), les spectres bleu, rouge et noir correspondent à (1), (2) et le ligand Hdcpa^- , respectivement. L'encart montre le diagramme chromatique CIE pour 1, 2 et Hdcpa^- 71

Figure II-28 : Unité asymétrique du composé $\{[\text{Tb}(\text{cpbOH})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{cpb})\}_\infty$ 74

Figure II-29 : Coordonnées colorimétriques (à gauche) et luminance (à droite) des composés $\{[\text{Ln}(\text{cpbOH})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{cpb})\}_\infty$ avec Ln = Sm, Eu, Tb, Dy et Gd sous excitation UV (312 nm). 75

Figure II-30 : Dépendance en fréquence de la composante hors phase de la susceptibilité magnétique des composés $[\text{Dy}(\text{cpbOH})(\text{H}_2\text{O})_2,(\text{cpb})]_\infty$ (en haut) et $[\text{Yb}(\text{cpbOH})(\text{H}_2\text{O})_2,(\text{cpb})]_\infty$ (en bas) entre 1,8 et 5 K. 75

Figure II-31 : Enchaînement des ligands Hbtc^{2-} formé par les liaisons hydrogènes apparaissant dans $\text{Ca}(\text{hbtc}).2\text{H}_2\text{O}$ 76

Figure II-32 : Environnement de coordination des ions Ca^{2+} dans la structure $\text{Ca}(\text{hbtc}).2\text{H}_2\text{O}$ 77

Figure II-33 : Unité asymétrique étendue du composé $[\text{Ca}_3(\text{btc})_2(\text{H}_2\text{O})_{12}]_n$ 78

Figure II-34 : Environnement des ions Ca^{2+} dans la structure $[\text{Ca}_3(\text{btc})_2(\text{H}_2\text{O})_{12}]_n$ 78

Figure II-35 : Unité asymétrique étendue du composé $[\text{Ca}_3(\text{btc})_2(\text{H}_2\text{O})_{12}]_\infty$ 79

Figure II-36 : Chaîne hélicoïdale dans le composé $[\text{Ca}_3(\text{btc})_2(\text{H}_2\text{O})_{12}]_\infty$ 79
Figure II-37 : Structure 3D du composé $[\text{Ca}_3(\text{btc})_2(\text{H}_2\text{O})_{12}]_\infty$ 80

CHAPITRE III

Figure III-1 : Structure du gel agar-agar..... 86
Figure III-2 : Pont de gel neutre (agar-agar 0,1%) dans un tube en U..... 89
Figure III-3 : Méthode de cristallisation en tube en U..... 91
Figure III-4 : Méthode de cristallisation en tube en H..... 91
Figure III-5 : Méthode de cristallisation par évaporation lente..... 92

CHAPITRE IV

Figure IV-1 : Représentation schématique des deux formes (HcpbOH^- (Brönsted) et cpb^- (Lewis)) de l'acide 4-carboxyphénylboronique..... 95
Figure IV-2 : Spectre d'absorption UV-visible en solution aqueuse du sel $\text{Na}(\text{cpb}) \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$... 96
Figure IV-3 : Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre des différentes familles. 97
Figure IV-4 : Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre des familles 1 et 2 et des diagrammes simulés à partir des structures $[\text{La}(\text{cpb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_\infty$ et $[\text{Tb}(\text{cpbOH})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{cpb})]_\infty$ 97
Figure IV-5 : a) polyèdre de coordination de l'ion Tb^{3+} et b), environnement de coordination de l'ion Tb^{3+} dans $[\text{Tb}(\text{cpbOH})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{cpb})]_\infty$ 99
Figure IV-6 : Représentation de la structure cristalline de $[\text{Tb}(\text{cpbOH})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{cpb})]_\infty$ suivant l'axe \vec{a} , les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté..... 100
Figure IV-7 : Mode de coordination du ligand $\text{cpb}(\text{OH})^{2-}$ dans le composé $[\text{Tb}(\text{cpbOH})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{cpb})]_\infty$ 100
Figure IV-8 : Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre de la famille 2, $[\text{Gd}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}(\text{cpbOH})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{cpb})]_\infty$ et du diagramme simulé à partir de la structure de $[\text{Tb}(\text{cpbOH})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{cpb})]_\infty$ 101
Figure IV-9 : Analyse thermogravimétrique et thermo-différentielle du composé à base de gadolinium $[\text{Gd}(\text{cpbOH})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{cpb})]_\infty$ 102
Figure IV-10 : Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre de la série de formule chimique générale $[\text{Gd}_x\text{Eu}_{1-x}(\text{cpbOH})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{cpb})]_\infty$ avec $0 \leq x \leq 1$ 103
Figure IV-11 : (a) Comparaison des proportions atomiques théoriques et expérimentales de chacune des terres rares dans les composés hétéro-nucléaires de formule chimique générale $[(\text{Gd}_x\text{Eu}_{1-x})(\text{cpbOH})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{cpb})]_\infty$ et (b) Clichés MEB de la poudre microcristalline de $[(\text{Gd}_{0,6}\text{Eu}_{0,4})(\text{cpbOH})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{cpb})]_\infty$ 104
Figure IV-12 : Affinement des paramètres de maille a, b et c de composés de formule chimique générale $[\text{Gd}_x\text{Eu}_{1-x}(\text{cpbOH})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{cpb})]_\infty$ avec $0 \leq x \leq 1$ 105
Figure IV-13 : A gauche, spectres d'excitation et d'émission de $[\text{Tb}(\text{cpbOH})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{cpb})]_\infty$; à droite, spectres d'excitation et d'émission de $[\text{Eu}(\text{cpbOH})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{cpb})]_\infty$ 106
Figure IV-14 : Spectres de luminescence en fonction du temps du mélange $[\text{Tb}(\text{cpbOH})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{cpb})]_\infty$ / éthylène glycol sous une longueur d'onde d'excitation de 312 nm..... 107

Figure IV-15 : Spectre d'excitation et d'émission du composé $[\text{Tb}(\text{cpbOH})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{cpb})]_\infty$ en fonction du temps. 107

Figure IV-16 : Spectres d'émission de $[\text{Gd}_x\text{Eu}_{1-x}(\text{cpbOH})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{cpb})]_\infty$ avec $0 \leq x \leq 1$ sous excitation UV de 294 nm. 108

Figure IV-17 : Coordonnées colorimétriques et Photos des pastilles de composés de formule chimique générale $[\text{Gd}_x\text{Eu}_{1-x}(\text{cpbOH})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{cpb})]_\infty$ avec $0 \leq x \leq 1$ sous excitation UV à 312 nm. 109

Figure IV-18 : Luminance des composés de formule $[\text{Gd}_x\text{Eu}_{1-x}(\text{cpbOH})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{cpb})]_\infty$ avec $0 \leq x \leq 1$ sous excitation UV à 312 nm. 110

CHAPITRE V

Figure V-1 : En haut, diagramme de diffraction des rayons X simulé à partir de la structure cristalline de $[\text{Ca}_3(\text{btc})_2(\text{H}_2\text{O})_{12}]_\infty$. En bas, Photographie d'un monocristal de $[\text{Ca}_3(\text{btc})_2(\text{H}_2\text{O})_{12}]_\infty$ 118

Figure V-2 : Unité asymétrique étendue du composé $[\text{Ca}_3(\text{btc})_2(\text{H}_2\text{O})_{12}]_\infty$ 119

Figure V-3 : Environnement des ions Ca^{2+} dans la structure $[\text{Ca}_3(\text{btc})_2(\text{H}_2\text{O})_{12}]_\infty$ 119

Figure V-4 : Polyèdres de coordination des ions Ca^{2+} dans $[\text{Ca}_3(\text{btc})_2(\text{H}_2\text{O})_{12}]_\infty$ 120

Figure V-5 : Schématisation de pont μ_2 -oxo formé par les ions Ca^{2+} dans $[\text{Ca}_3(\text{btc})_2(\text{H}_2\text{O})_{12}]_\infty$ 120

Figure V-6 : Mode de coordination du ligand btc^{3-} dans le composé $[\text{Ca}_3(\text{btc})_2(\text{H}_2\text{O})_{12}]_\infty$. Les angles dièdres mesurés entre le noyau phénylique et les groupes carboxylates sont indiqués. 121

Figure V-7 : Projection en 1D d'une chaîne moléculaire du composé $[\text{Ca}_3(\text{btc})_2(\text{H}_2\text{O})_{12}]_\infty$. 122

Figure V-8 : Chaîne moléculaire de $[\text{Ca}_3(\text{btc})_2(\text{H}_2\text{O})_{12}]_\infty$ 122

Figure V-9 : Présentation de l'enchaînement des chaînes dans $[\text{Ca}_3(\text{btc})_2(\text{H}_2\text{O})_{12}]_\infty$. Les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté. 122

Figure V-10 : Vue en projection d'une entité trinuécléaire Ca(1)-Ca(2)-Ca(1) dans $[\text{Ca}_3(\text{btc})_2(\text{H}_2\text{O})_{12}]_\infty$. Les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté. 123

Figure V-11 : Vue en projection suivant l'axe \vec{c} de l'enchaînement des chaînes inorganiques dans $[\text{Ca}_3(\text{btc})_2(\text{H}_2\text{O})_{12}]_\infty$ 123

Figure V-12 : Représentation de l'enchaînement des polyèdres de coordination CaO_7 et CaO_8 dans la projection suivant l'axe \vec{c} 124

Figure V-13 : Interactions $\pi - \pi$ (symbolisées par des lignes bleu en pointillées) entre les noyaux aromatique des ligands btc^{3-} 124

Figure V-14 : Vues en projection le long de l'axe \vec{c} de la couche moléculaire 2D. 125

Figure V-15 : Vue en projection le long de l'axe b de la structure cristalline. 125

CHAPITRE VI

Figure VI-1 : Spectre d'absorption UV-visible en solution aqueuse (à gauche) et diagramme de diffraction des rayons X sur poudre (à droite) du sel de ligand $\text{Na}_2(\text{dcpa}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 131

Figure VI-2 : Synthèse de poudres microcristallines 131

Figure VI-3 : Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre des différents composés. 132

Figure VI-4 : Affinement des paramètres de maille a, b, c et β de $[\text{Ln}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ avec Ln = Tb, Dy, Ho, Y, Er, Yb et Lu.	133
Figure VI-5 : Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre des composés mixtes de la série $(\text{Gd}_{1-x}/\text{Eu}_x)$	134
Figure VI-6 : Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre des composés mixtes de la série $(\text{Gd}_{1-x}/\text{Tb}_x)$	135
Figure VI-7 : Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre des composés mixtes de la série $(\text{Eu}_{1-x}/\text{Tb}_x)$	136
Figure VI-8 : Vue en projection de l'unité asymétrique de $\text{H}_2(\text{dcpa})$	137
Figure VI-9 : 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 $\text{Na}_2(\text{dcpa}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. ..	138
Figure VI-10 : Courbes d'ATG (trait plein) et d'ATD (pointillées) du composé $\text{Na}_2(\text{dcpa}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	139
Figure VI-11 : Spectre infrarouge du composé $\text{Na}_2(\text{dcpa}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	140
Figure VI-12 : Mode de coordination du sel de ligand $\text{Na}_2(\text{dcpa}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	141
Figure VI-13 : Unité asymétrique étendu du composé $\text{Na}_2(\text{dcpa}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	142
Figure VI-14 : Polyèdre de coordination des ions $\text{Na}^+(11)$ (à gauche) et environnement des ions $\text{Na}^+(11)$ (à droite) dans $\text{Na}_2(\text{dcpa}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	142
Figure VI-15 : Parallélogramme formé par les atomes de Na(11) et de Ow3	143
Figure VI-16 : Vue en projection des ponts entre les ions $\text{Na}^+(11)$ dans la chaîne inorganique.	143
Figure VI-17 : Polyèdres de coordination des ions Na^+ dans $\text{Na}_2(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_8\text{Cl}_2) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	144
Figure VI-18 : Environnement des ions Na^+ dans la structure $\text{Na}_2(\text{dcpa}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	145
Figure VI-19 : Projection de la structure de $\text{Na}_2(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_8\text{Cl}_2) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dans le plan (010).	145
Figure VI-20 : Vue en perspective suivant l'axe \vec{a} du composé $\text{Na}_2(\text{dcpa}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Les polyèdres de coordination des ions Na^+ ont été établis, tous les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté.	146
Figure VI-21 : Image d'un monocristal en forme d'aiguille de $[\text{Er}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$	147
Figure VI-22 : Unité asymétrique étendue des ions Er^{3+} dans $[\text{Er}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$	148
Figure VI-23 : Polyèdre de coordination des ions $\text{Er}(01)^{3+}$ (à gauche) et environnement des ions $\text{Er}(01)^{3+}$ (à droite) dans $[\text{Er}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$	149
Figure VI-24 : Polyèdre de coordination des ions $\text{Er}(02)^{3+}$ (à gauche) et environnement des ions $\text{Er}(02)^{3+}$ (à droite) dans $[\text{Er}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$	149
Figure VI-25 : Vues en projection le long des axes de \vec{a} (à gauche) et \vec{c} (à droite) de $[\text{Er}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$. Les polyèdres des ions Er^{3+} sont dessinés. Les molécules d'eau de cristallisation sont omises pour plus de clarté.	151
Figure VI-26 : Enchaînement des polyèdres vu : a) selon [001], b) selon [100] et c) selon [010].	152
Figure VI-27 : Distances intermétalliques entre les ions lanthanides appartenant au même plan moléculaire (à gauche) ou aux plans adjacents (à droite) dans $[\text{Er}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$	152
Figure VI-28 : Vue de projection d'une maille unitaire étendue de $[\text{Er}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$. Les liaisons hydrogène et les liaisons d'halogène sont symbolisées par des traits interrompus rouges et vert, respectivement.	153

Figure VI-29 : Courbes d'ATG (noire) d'ATD (bleue) du composé $[\text{Er}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$.	154
Figure VI-30 : Diagrammes TDXD enregistrés sous flux de N_2 entre la température ambiante et 850°C du composé $[\text{Er}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$.	154
Figure VI-31 : Diagrammes expérimentaux de diffraction des rayons X sur poudre ($T = 300\text{ K}$) des polymères de coordination à base de lanthanides avec $(\text{dcpa})^{2-}$ comme ligand et diagramme simulé de la structure cristalline de $[\text{Er}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ ($T = 150\text{ K}$).	155
Figure VI-32 : Spectres infrarouges du composé $[\text{Tb}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$.	156
Figure VI-33 : Spectre d'absorption UV visible à l'état solide de $[\text{Y}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$.	157
Figure VI-34 : Phosphorescence ($\lambda_{\text{exc}} = 302\text{ nm}$) et spectre d'excitation ($\lambda_{\text{em}} = 450\text{ nm}$) à l'état solide de $[\text{Y}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ à 77 K . $\tau_{\text{obs}} = 59(1)\text{ ms}$.	158
Figure VI-35 : Spectres d'excitation portée sur l'émission de la transition ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ vers 544 nm (à gauche) et Spectre d'émission (à droite) du composé homo-nucléaire à base de terbium.	161
Figure VI-36 : Spectre d'excitation (trait bleu claire plein) portée sur l'émission de la transition ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ vers 573 nm et spectre d'émission (trait bleu clair pointillé), du composé homo-nucléaire à base de dysprosium.	162
Figure VI-37 : Spectres d'excitation et d'émission à l'état solide de $[\text{Ho}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ à 77 K . Le creux à 538 nm correspond à une réabsorption interne centrée sur l'holmium pour l'émission large de ${}^1\pi^* \rightarrow {}^1\pi$ centrée sur le ligand résiduel.	163
Figure VI-38 : Spectres d'excitation et d'émission de Ho(III), intensité faible mais observable dans le visible et l'IR.	163
Figure VI-39 : Spectres d'excitation et d'émission de Er(III) intensité faible mais toutes les transitions sont observées par bandes de réabsorption.	164
Figure VI-40 : Spectre d'excitation (traits rouges pleins) portée sur l'émission de la transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ vers $614,5\text{ nm}$ et Spectre d'émission (traits rouge pointillés), du composé homo-nucléaire à base d'euporium.	165
Figure VI-41 : Spectre d'excitation (trait rose claire plein) portée sur l'émission de la transition ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$ vers 642 nm et spectre d'émission (trait rose claire pointillé), du composé homo-nucléaire à base de samarium.	166
Figure VI-42 : Spectres d'excitation et d'émission à 77 K de la phosphorescence associée aux états triplets du composé à base de gadolinium (à gauche). Et décroissance de l'intensité d'émission obtenue lors des mesures du temps de vie (à droite).	167
Figure VI-43 : Photographie des pastilles (à gauche) et coordonnées colorimétriques (à droite) des composés homo-nucléaires à base de Sm, Eu, Tb, Dy et Gd et du sel de ligand $(\text{Na}_2(\text{dcpa}) \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ sous excitation UV à 312 nm .	168
Figure VI-44 : Luminance des composés à base de Sm, Eu, Tb, Dy et Gd (à gauche) et du sel de ligand $\text{Na}_2(\text{dcpa}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (à droite) sous excitation UV à 312 nm .	169
Figure VI-45 : coordonnées colorimétriques à différentes températures du composé $[\text{Tb}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ sous irradiation à 302 nm .	170
Figure VI-46 : Spectres d'émission (à gauche) et variation de l'intensité intégrées (à droite) en fonction de la température du composé $[\text{Tb}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ sous irradiation à 302 nm .	170

Figure VI-47 : Durée de vie des terres rares dans le polymère de coordination à base de terbium. 171

Figure VI-48 : Durée de vie des terres rares dans le polymère de coordination à base d'euporium. 171

Figure VI-49 : Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre des composés de formule chimique générale $[\text{Tb}_{2-2x}\text{Y}_{2x}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ avec $0 \leq x \leq 1$ 173

Figure VI-50 : Spectres d'émission de $[\text{Tb}_{2-2x}\text{Y}_{2x}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ avec $0 \leq x \leq 1$ en fonction de x ($\lambda_{\text{exc}} = 302 \text{ nm}$) à 293 K. En insert: variation de l'intensité de luminescence en fonction de la teneur en ion terbium. 174

Figure VI-51 : Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre de composés de formule chimique générale $[\text{Tb}_{2-2x}\text{Eu}_{2x}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ avec $0 \leq x \leq 0,5$ 175

Figure VI-52 : A gauche, Spectres de luminescence de $[\text{Tb}_{2-2x}\text{Eu}_{2x}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ avec $0 \leq x \leq 0,5$ en fonction de x ($\lambda_{\text{exc}} = 302 \text{ nm}$) à 293 K. En insert, intensités intégrées des principaux pics d'émission caractéristiques de Tb^{3+} et Eu^{3+} centrés à 543,5 nm ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$) et 615 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$) respectivement. A droite, Coordonnées colorimétriques ($\lambda_{\text{exc}} = 302 \text{ nm}$) (en haut) et image (Photos des pastilles) ($\lambda_{\text{exc}} = 312 \text{ nm}$) (en bas) de $[\text{Tb}_{2-2x}\text{Eu}_{2x}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ avec $0 \leq x \leq 0,5$ sous irradiation UV à 293 K. 177

Figure VI-53 : Schéma représentant le transfert d'énergie du ligand vers le métal et la désexcitation intermétallique terbium(III) \rightarrow europium(III). 177

Figure VI-54 : Luminance des composés $[\text{Tb}_{2-2x}\text{Eu}_{2x}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ avec $0 \leq x \leq 0,5$ sous excitation UV à 312 nm. 178

Figure VI-55 : Spectres d'excitation ($\lambda_{\text{em}} = 615 \text{ nm}$) et d'émission ($\lambda_{\text{exc}} = 302 \text{ nm}$) à l'état solide du composé $[\text{Tb}_{1,6}\text{Eu}_{0,4}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ à 293 K. 179

Figure VI-56 : Spectres d'excitation ($\lambda_{\text{em}} = 542 \text{ nm}$) et d'émission ($\lambda_{\text{exc}} = 302 \text{ nm}$) à l'état solide du composé $[\text{Tb}_{1,6}\text{Y}_{0,4}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ à 293 K. 179

Figure VI-57 : Diagramme expérimental de diffraction des rayons X sur poudre de $[\text{Y}_{1,6}\text{Eu}_{0,4}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ ($T = 300 \text{ K}$) et modèle simulé de la structure cristalline de $[\text{Er}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ ($T = 150 \text{ K}$). 180

Figure VI-58 : Les spectres d'excitation ($\lambda_{\text{em}} = 615 \text{ nm}$) et d'émission ($\lambda_{\text{exc}} = 307 \text{ nm}$) à l'état solide de $[\text{Y}_{1,6}\text{Eu}_{0,4}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ à 293 K. 181

Figure VI-59 : Schéma représentant le transfert d'énergie du ligand vers le métal et la désexcitation intermétallique terbium(III) vers europium(III) dans le composé $[\text{Tb}_{1,6}\text{Eu}_{0,4}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ 182

Figure VI-60 : Diagramme expérimental de diffraction des rayons X sur poudre de $[\text{Y}_{1,8}\text{Nd}_{0,2}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ ($T = 300 \text{ K}$) et diagramme de diffraction des rayons X simulé à partir de la structure cristalline de $[\text{Er}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ ($T = 150 \text{ K}$). 182

Figure VI-61 : Spectres d'excitation et d'émission de $[\text{Y}_{1,8}\text{Nd}_{0,2}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ à 293 K. 183

Figure VI-62 : Diagramme expérimental de diffraction des rayons X sur poudre de $[\text{Y}_{0,4}\text{Tb}_{1,26}\text{Eu}_{0,14}\text{Nd}_{0,2}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ ($T = 300 \text{ K}$) et simulé à partir de la structure cristalline de $[\text{Er}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ ($T = 150 \text{ K}$). 184

Figure VI-63 : Spectre d'émission dans le visible et spectre d'émission dans l'infra rouge de $[\text{Y}_{0,4}\text{Tb}_{1,26}\text{Eu}_{0,14}\text{Nd}_{0,2}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ à 293 K. $\lambda_{\text{exc}} = 302 \text{ nm}$ 185

Figure VI-64 : Spectres d'excitation ($\lambda_{em} = 542$ nm, courbe verte et 615 nm, courbe rouge) et d'émission visible ($\lambda_{exc} = 302$ nm, courbe noire) à l'état solide de $[Y_{0.4}Tb_{1.26}Eu_{0.14}Nd_{0.2}(dcpa)_3(H_2O)_5 \cdot 3H_2O]_{\infty}$ à 293 K. 185

Figure VI-65 : Spectres d'excitation ($\lambda_{em} = 1062$ nm) et émission infrarouge ($\lambda_{exc} = 302$ nm) à l'état solide de $[Y_{0.4}Tb_{1.26}Eu_{0.14}Nd_{0.2}(dcpa)_3(H_2O)_5 \cdot 3H_2O]_{\infty}$ à 293 K..... 186

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I

Tableau I-1 : Configuration électronique et rayons ioniques des lanthanides trivalents en coordinence 8. 13

Tableau I-2 : Exemples des composés utilisés dans les LEDs selon la longueur d'onde excitatrice 17

Tableau I-3 : Couleur des ions Ln^{3+} dans les sels hydratés 20

Tableau I-4 : Types de luminescence..... 21

Tableau I-5 : Ordres de grandeurs des interactions composant l'hamiltonien du modèle de l'atome polyélectronique en cm^{-1} 28

Tableau I-6 : Principales transitions luminescentes des ions lanthanides trivalents aqueux .. 30

Tableau I-7 : Transitions de luminescence de l'ion Eu^{3+} 33

Tableau I-8 : Transitions de luminescence de l'ion Tb^{3+} 34

CHAPITRE II

Tableau II-1 : Données cristallographiques de $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_8\text{H}_3\text{Cl}_2\text{O}_4)(\text{C}_8\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}_4)] \cdot (\text{C}_8\text{H}_3\text{Cl}_2\text{O}_4)$ 66

Tableau II-2 : Données cristallographiques du composé $[\text{Ag}_2(\text{dcpa})]_n$ 67

Tableau II-3 : Données cristallographiques des composés $\text{C}_8\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_4\text{Zn}$ (1) et $\text{C}_8\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_4\text{Cd}$ (2) 70

Tableau II-4 : Quelques modes de coordination observés dans les polymères de coordination à base de métaux de transition et du ligand dcpa^{2-} 71

Tableau II-5 : Données cristallographiques du composé $[\text{Tb}(\text{cpbOH})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{cpb})]_\infty$ 74

Tableau II-6 : Données cristallographiques relatives à l'enregistrement du composé $\text{Ca}(\text{hbtc}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 76

Tableau II-7 : Données cristallographiques relatives à l'enregistrement du composé $[\text{Ca}_3(\text{btc})_2(\text{H}_2\text{O})_{12}]_n$ 77

Tableau II-8 : Données cristallographiques du composé $[\text{Ca}_3(\text{btc})_2(\text{H}_2\text{O})_{12}]_\infty$ 79

CHAPITRE III

Tableau III-1 : Préparation du gel agar-agar 89

CHAPITRE IV

Tableau IV-1 : Illustration des deux familles isostructurale obtenues en fonction de chaque terre rare. 97

Tableau IV-2 : Données cristallographiques du composé $[\text{Tb}(\text{cpbOH})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{cpb})]_\infty$ 98

Tableau IV-3 : Proportions atomiques théoriques (*) et expérimentales (**) de chacune des terres rares dans les composés $[\text{Gd}_x\text{Eu}_{1-x}(\text{cpbOH})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{cpb})]_\infty$ avec $0 \leq x \leq 1$ 103

Tableau IV-4 : Paramètres de maille affinés des poudres de composés de formule chimique générale $[\text{Gd}_x\text{Eu}_{1-x}(\text{cpbOH})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{cpb})]_\infty$ 104

Tableau IV-5 : Coordonnées colorimétriques et luminance des composés mixtes $[\text{Gd}_x\text{Eu}_{1-x}(\text{cpbOH})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{cpb})]_\infty$ avec $0 \leq x \leq 1$ sous excitation UV à 312 nm. 108

CHAPITRE V

Tableau V-1 : Modes de coordination observés dans les polymères de coordination à base de lanthanide et du ligand btc^{3-} 114

Tableau V-2 : Modes de coordination observés dans les polymères de coordination à base de calcium et du ligand btc^{3-} 115

Tableau V-3 : Analyses élémentaires du composé $\text{Na}_3[\text{C}_6\text{H}_3(\text{COO})_3]$ 116

Tableau V-4 : Analyses élémentaires du composé $[\text{Ca}_3(\text{btc})_2(\text{H}_2\text{O})_{12}]_\infty$ 116

Tableau V-5 : Conditions d'obtention des monocristaux. 117

Tableau V-6 : Données cristallographiques relatives à l'enregistrement du composé $[\text{Ca}_3(\text{btc})_2(\text{H}_2\text{O})_{12}]_\infty$ 118

Tableau V-7 : Longueurs des liaisons au tour de Ca^{2+} dans $[\text{Ca}_3(\text{btc})_2(\text{H}_2\text{O})_{12}]_\infty$ 120

Tableau V-8 : Mesure des angles de torsion et valence observés dans la structure cristalline par rapport au plan du noyau benzénique. 121

Tableau V-9 : Distances C ••• C entre deux ligands voisins. 124

Tableau V-10 : Paramètres de maille des composés $[\text{Ca}_3(\text{btc})_2(\text{H}_2\text{O})_{12}]_\infty$ 126

CHAPITRE VI

Tableau VI-1 : Illustration des deux familles obtenues en fonction de chaque terre rare. 132

Tableau VI-2 : Paramètres de maille affinés des poudres $[\text{Ln}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ 133

Tableau VI-3 : Illustration de la famille obtenue en fonction de chaque terre rare. 134

Tableau VI-4 : Illustration des deux familles obtenues en fonction de chaque terre rare. 135

Tableau VI-5 : Illustration des deux familles obtenues en fonction de chaque terre rare. 136

Tableau VI-6 : Données cristallographiques relatives à l'enregistrement du composé H_2dcpa 137

Tableau VI-7 : Analyses chimiques du composé $\text{Na}_2(\text{dcpa}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 138

Tableau VI-8 : Données du spectre infra-rouge du composé $\text{Na}_2(\text{dcpa}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 139

Tableau VI-9 : Données cristallographiques relatives à l'enregistrement du composé $\text{Na}_2(\text{dcpa}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 141

Tableau VI-10 : Longueurs des liaisons autour de Na^+ dans $\text{Na}_2(\text{dcpa}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 144

Tableau VI-11 : Distances intermétalliques dans $\text{Na}_2(\text{dcpa}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 144

Tableau VI-12 : Conditions d'obtention des monocristaux. 146

Tableau VI-13 : Données cristallographiques relatives à l'enregistrement du composé $[\text{Er}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ 147

Tableau VI-14 : Longueurs des liaisons autour de Er^{3+} dans $[\text{Er}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ 149

Tableau VI-15 : Analyses chimiques de $[\text{Ln}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ 155

Tableau VI-16 : Données du spectre infra-rouge du composé $[\text{Tb}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ 156

Tableau VI-17 : Énergie de transition vertical TD-DFT (en nm) et des sept premiers états singulet et triplet excités pour chacun des trois arrangements de ligand dcpa^{2-} rencontrés dans la structure cristalline $[\text{Er}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ 159

Tableau VI-18 : Coordonnées colorimétriques et luminance des composés à base de Sm, Eu, Gd, Tb et Dy et du sel de ligand sous excitation UV 312 nm. 168

Tableau VI-19 : Coordonnées colorimétriques à différentes températures sous irradiation à 302 nm du composé $[\text{Tb}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ 169

Tableau VI-20 : Proportions atomiques théoriques (*) et expérimentales (†) de chacune des terres rares dans les composés hétéro-nucléaires $[\text{Tb}_{2-2x}\text{Y}_{2x}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ avec $0 \leq x \leq 1$ 173

Tableau VI-21 : Proportions atomiques théoriques (*) et expérimentales (†) de chacune des terres rares dans les composés hétéro-nucléaires $[\text{Tb}_{2-2x}\text{Eu}_{2x}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ avec $0 \leq x \leq 1$ 175

Tableau VI-22 : Coordonnées colorimétriques et luminance des composés de formule chimique générale $[\text{Tb}_{2-2x}\text{Eu}_{2x}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ avec $0 \leq x \leq 0,5$ sous excitation UV à 312 nm. 176

Tableau VI-23 : Rendements quantiques globaux et durée de vie de luminescence pour $[\text{Ln}_{1,6}\text{Ln}'_{0,4}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ avec $\text{Ln} = \text{Tb}$ ou Y et $\text{Ln}' = \text{Eu}$ ou Y 179

Tableau VI-24 : Teneur relative en lanthanides dans les polymères de coordination hétéro-nucléaires. 180

INTRODUCTION GENERALE

Depuis plus d'une décennie, il y a un intérêt croissant pour les polymères de coordination à base de terres rares, notamment en raison de leurs propriétés optiques intéressantes.^[1-6]

Les propriétés de luminescence uniques des ions terres rares permettent le développement de matériaux optiques présentant un large éventail d'applications ; telles que l'éclairage, les télécommunications, le stockage optique, la bio-imagerie, etc. L'optimisation des propriétés de luminescence est principalement basée sur les interactions entre les ions des terres rares et leur environnement. Les propriétés spectroscopiques des ions des terres rares dans des matériaux massifs ont été abondamment étudiées. Avec l'apparition des nanotechnologies, les propriétés spectroscopiques des ions des terres rares ont suscité un regain d'intérêt. De nombreuses études scientifiques récentes ont porté sur les propriétés spectroscopiques des ions des terres rares dans des nanoparticules.

L'apport du chimiste de coordination est essentiel à la conception de matériaux capables de satisfaire les prérequis nécessaires à la constitution d'un bon luminophore : c'est-à-dire des propriétés de luminescence modulables notamment du point de vue du rendu de la couleur et de la brillance. Un second, aspect singulièrement mis en avant dans les thématiques de recherche actuelles, réside dans la miniaturisation des dispositifs technologiques. Du point de vue du chimiste, l'innovation, qui relève du challenge, consiste à synthétiser des systèmes capables de contenir ou de coder un nombre important d'informations pour une densité atomique toujours plus faible.

Notre groupe, qui est impliqué dans ce domaine depuis près de vingt ans,^[7] concentre actuellement son attention sur les polymères de coordination hétéronucléaires luminescents^[8-11] qui pourraient être utilisés comme marqueurs pour la lutte contre la contrefaçon.^[12-14] Les applications technologiques potentielles ciblées, imposent que les ligands soient disponibles commercialement, peu coûteux, thermiquement stables et non toxiques. De plus, le processus de production doit être respectueux de l'environnement. Par conséquent, nous avons étudié de nombreux ligands de type benzène poly-carboxylates en association avec des ions lanthanides^[8,15-18] en visant une luminescence intense et fortement modulable.

Une fois déprotonée, une fonction carboxylate peut facilement se lier à un cation métallique en fonction des différents modes de coordination de ce dernier. Le groupe carboxylate pouvant se coordiner de différentes manières (monodentate, bidentate chélatant ou pontant), de nombreux composés peuvent être synthétisés pour un même couple métal/ligand, conduisant à diverses topologies. Les possibilités structurales sont donc importantes même en

conservant le même ligand organique, du fait des nombreux modes de coordination possibles au niveau des fonctions carboxylates.^[19]

Parmi les divers modes de coordination envisageables pour la fonction carboxylate, les polymères de coordination à base de lanthanides présentent une grande variété du fait du caractère ionique non-directionnel de la liaison cation-ligand. Il est possible en effet, de trouver dans la littérature des fonctions carboxylates monodentates, chélatantes, chélatantes-pontantes (ambidentates), ou pontantes par des oxygènes μ_2 -oxo (Figure 1).

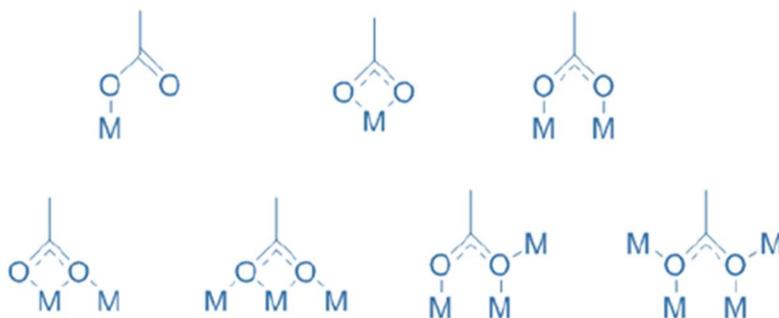


Figure 1 : Modes de coordination d'un cation M par une fonction carboxylate

Parmi les poly-carboxylates de lanthanide, une grande variété de ligands a été utilisée, de différentes connectivités (di- tri ou tétracarboxylates), de différentes tailles et avec des degrés de liberté variés (ligand rigide ou chaîne flexible)^[20-25]

Dans le cadre de cette étude, nous avons principalement étudié des composés hybrides organique-inorganiques ou polymères de coordination à base de terres rares. Nous avons utilisé trois ligands différents dans ce projet : l'acide 4-carboxyphenylboronique (Hcpb), l'acide 1,3,5-benzenetricarboxylique (H₃btc) et l'acide 4,5-dichlorophtalique (H₂dcpa). Notre étude s'est focalisée plus spécifiquement sur le système ions lanthanides/ligand 4,5-dichlorophtalate (Figure 2).

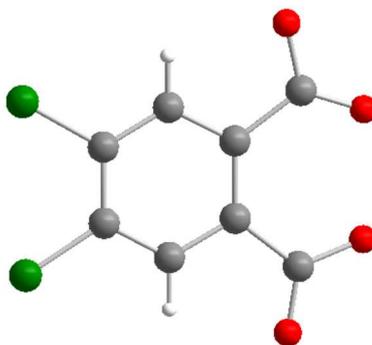


Figure 2 : Représentation schématique du ligand 4,5-dichlorophtalate.

En fait, ce ligand peut présenter un effet structurant via des liaisons π et des liaisons hydrogène. Il présente deux fonctions avec des atomes donneurs d'oxygène, et il peut agir comme une antenne pour améliorer les propriétés luminescentes. En outre, en raison de sa faible toxicité et de sa dégradation ultime dans l'environnement, il peut être considéré comme un "composé vert".

La réaction en milieu aqueux du ligand 4,5-dichlorophtalate (dcpa)²⁻ avec les ions lanthanides les plus lourds conduit à une famille de composés de formule chimique générale $[\text{Ln}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ où Ln = Tb – Lu plus Y. Cette famille peut être étendue à des composés hétéro-nucléaires isostructuraux qui peuvent contenir des ions lanthanides légers et donc présenter des propriétés photo-physiques originales. Ces composés présentent un intérêt potentiel en tant que matériaux multi-émissifs (émission dans le visible et l'infrarouge, entre 450 et 1600 nm) et pourraient trouver leur application comme codes-barres luminescents.

La présentation de notre travail de thèse s'articule en six chapitres.

Le premier chapitre de ce manuscrit présente les éléments de terres rares dans le contexte des luminophores. Nous reviendrons dans un premier temps sur les propriétés fondamentales des ions lanthanides et sur leurs propriétés de luminescence. Nous élargirons ces propriétés au domaine des polymères de coordination à base de terres rares. Par ailleurs, nous ferons une brève revue des luminophores et de leurs applications que nous mettrons en lien avec ce travail.

Le second chapitre, est consacré à une revue bibliographique centrée sur les polymères de coordination ou "metal-organic frameworks (MOFs)" à base d'ions lanthanides qui trouvent leurs applications dans le domaine des matériaux à codes-barres.

Le troisième chapitre est consacré aux gels et à la cristallogenèse utilisé pour la synthèse des polymères de coordination à base de terres rares. Après une étude bibliographique des différentes voies de synthèse possibles, le mode opératoire développé pendant ces travaux ainsi que la caractérisation des précurseurs du point de vue de leurs propriétés chimiques, thermiques et optiques sont présentés.

Le chapitre quatre est dédié à l'étude de la famille de composés infinis hybrides organique-inorganiques à base de terres rares et du ligand 4-caboxyphenylboronique (cpb) de formule chimique générale $[\text{Gd}_x\text{Eu}_{1-x}(\text{cpbOH})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot (\text{cpb})]_\infty$. Les propriétés de luminescence de cette famille sont décrites en détail dans ce manuscrit.

Le cinquième chapitre est consacré à la synthèse, à l'étude cristallographique des polymères de coordination à base d'ion calcium(II) et du ligand H₃btc. Ce chapitre contient essentiellement une description structurale du composé de formule chimique [Ca₃(btc)₂(H₂O)₁₂]_∞.

Le dernier chapitre présente les résultats obtenus lors des études spectroscopiques des composés homo-nucléaires de formule chimique générale [Ln₂(dcpa)₃(H₂O)₅].3H₂O. Il est consacré à un nouveau type de composés que sont les polymères de coordination "mixtes" ou hétéro-nucléaires, c'est-à-dire aux polymères de coordination qui contiennent au sein de la même structure cristalline, plus d'un ion lanthanide. L'intérêt de ce type de composés réside dans le fait que la présence de plusieurs ions lanthanides luminescents au sein d'une même structure cristalline permet de moduler l'émission du composé. L'obtention d'un matériau émettant, à lui tout seul, de la lumière blanche sous excitation ultraviolette devient alors envisageable.

Enfin, la conclusion rappelle les résultats importants qui ont été obtenus dans ce travail de thèse et des perspectives de recherche sont proposées.

Pour finir, les annexes apporteront les compléments d'informations sur toutes les techniques expérimentales utilisées au cours de la réalisation de ce travail : les différentes voies de synthèses (par évaporation, et diffusion lente en milieu aqueux), la diffraction des rayons X (sur poudre, sur monocristal, en température), la microscopie électronique à balayage, les méthodes spectroscopiques (UV/Vis/IR, Colorimétriques, fluorimétrie....), les analyses thermiques par DSC et les calculs DFT.

Références bibliographiques

- [1] Y. Cui, B. Li, H. He, W. Zhou, B. Chen, G. Qian, *Accounts Chem. Res.*, 49, 483-493, **2016**.
- [2] Y. Cui, Y. Yue, G. Qian, B. Chen, *Chem. Rev.*, 111, 1126-1162, **2012**.
- [3] J. C. G. Bünzli, *Coord. Chem. Rev.*, 293-294, 19-47, **2015**.
- [4] S. V. Eliseeva, J. C. G. Bünzli, *New J. Chem.*, 35, 1165-1176, **2011**.
- [5] J. C. G. Bünzli, *Chem. Rev.*, 111, 2729-2755, **2010**.
- [6] J. C. G. Bünzli, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 5058-5063, **2017**.
- [7] C. Daiguebonne, Y. Gérard, O. Guillou, A. Lecerf, K. Boubekeur, P. Batail, M. Kahn, O. Kahn, *J. Alloys Compd.*, 275-277, 50-53, **1998**.
- [8] S. Freslon, Y. Luo, C. Daiguebonne, G. Calvez, K. Bernot, O. Guillou, *Inorg. Chem.*, 55, 794-802, **2016**.
- [9] V. Haquin, M. Etienne, C. Daiguebonne, S. Freslon, G. Calvez, K. Bernot, L. Le Polles, S.E. Ashbrook, M. R. Mitchell, J. C. G. Bünzli, O. Guillou, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 3464-3476, **2013**.
- [10] F. Le Natur, G. Calvez, C. Daiguebonne, O. Guillou, K. Bernot, J. Ledoux, L. Le Polles, C. Roiland, *Inorg. Chem.*, 52, 6720-6730, **2013**.
- [11] N. Kerbellec, D. Kustaryono, V. Haquin, M. Etienne, C. Daiguebonne, O. Guillou, *Inorg. Chem.*, 48, 2837-2843, **2009**.
- [12] J. Gooch, B. Daniel, V. Abbate, N. Frascione, *Trends Anal. Chem.*, 83, 49-54, **2016**.
- [13] O. Guillou, C. Daiguebonne, G. Calvez, K. Bernot, *Accounts Chem. Res.*, 49, 844-856, **2016**.
- [14] J. Andres, R. D. Hersch, J. E. Moser, A. S. Chauvin, *Adv. Func. Mater.*, 24, 5029-5036, **2014**.
- [15] I. Badiane, S. Freslon, Y. Suffren, C. Daiguebonne, G. Calvez, K. Bernot, M. Camara, O. Guillou, *Cryst. Growth Des.*, 17, 1224-1234, **2017**.
- [16] S. Freslon, Y. Luo, G. Calvez, C. Daiguebonne, O. Guillou, K. Bernot, V. Michel, X. Fan, *Inorg. Chem.*, 53, 1217-1228, **2014**.
- [17] X. Fan, S. Freslon, C. Daiguebonne, G. Calvez, L. Le Polles, K. Bernot, O. Guillou, *J. Mater. Chem. C*, 5510-5525, **2014**.
- [18] Y. Luo, G. Calvez, S. Freslon, K. Bernot, C. Daiguebonne, O. Guillou, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 3705-3716, **2011**.
- [19] L. Wang, M. Yang, Z. Shi, Y. Chen, S. Feng, *J. Solid State. Chem.*, 178, 3359-3365, **2005**.
- [20] X. Guo, G. Zhu, F. Sun, Z. Li, X. Zhao, X. Li, H. Wang, S. Qiu, *Inorg. Chem.*, 45, 2581-2587, **2006**.
- [21] Y.-L. Gai, F.-L. Jiang, L. Chen, Y. Bu, K.-Z. Su, S. A. Al-Thabaiti, M.-C. Hong, *Inorg. Chem.*, 52, 7658-7665, **2013**.
- [22] Z. Li, G. Zhu, X. Guo, X. Zhao, Z. Jin, S. Qiu, *Inorg. Chem.*, 46, 5174-5178, **2007**.
- [23] T. M. Reineke, M. Eddaoudi, M. Fehr, D. Kelley, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 1651-1657, **1999**.
- [24] Q. Yao, A. Bermejo Gómez, J. Su, V. Pascanu, Y. Yun, H. Zheng, H. Chen, L. Liu, H. N. Abdelhamid, B. Martín-Matute, X. Zou, *Chem. Mater.*, 150723160859000, **2015**.
- [25] Y. Qiu, C. Daiguebonne, J. Liu, R. Zeng, N. Kerbellec, H. Deng, O. Guillou, *Inorganica Chim. Acta*, 360, 3265-3271, **2007**.

CHAPITRE I
GENERALITES SUR LES TERRES RARES, DE
LA CHIMIE A LA LUMINESCENCE

I.1 Présentation des terres rares

I.1.1 Définition

Les terres rares englobent le groupe des lanthanides (notés de façon générique Ln), constitué des quinze éléments situés sur une même ligne et allant du lanthane ($Z = 57$) au lutécium ($Z = 71$) (Figure I-1), auxquels il faut ajouter l'yttrium ($Z = 39$) et le scandium ($Z = 21$). Ces deux éléments se trouvent immédiatement au-dessus du lanthane dans le tableau périodique. Il est à noter que le prométhium n'existe pas sous forme naturelle car il est un élément instable et radioactif issu de la fission du noyau d'uranium ^{92}U .

1		atomic number										2						
Symbol		Symbol										Symbol						
standard atomic weight		standard atomic weight										standard atomic weight						
1 H 1.007 - 1.009	2 He 4.003	3 Li 6.939 - 6.997	4 Be 9.012	5 B 10.80 - 10.83	6 C 12.00 - 12.02	7 N 14.00 - 14.01	8 O 15.99 - 16.00	9 F 18.99	10 Ne 20.18	11 Na 22.99	12 Mg 24.31	13 Al 26.98	14 Si 28.08 - 28.90	15 P 30.97	16 S 32.05 - 32.08	17 Cl 35.44 - 35.46	18 Ar 39.95	
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38(2)	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.90	34 Se 78.96(2)	35 Br 79.90	36 Kr 83.80	
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.96(2)	43 Tc 98.906	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3	
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57 - 71 lanthanoids	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.3 - 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 208.0	84 Po	85 At	86 Rn	
87 Fr	88 Ra	89 - 103 actinoids	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn							
Lanthanoids		57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.1	71 Lu 175.0		
Actinoids		89 Ac	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr		

Figure I-1 : Les terres rares dans la classification de Mendeleïev.

On distingue dans cette famille deux groupes :

- ✓ Les terres cériques, du lanthane ($Z = 57$) au samarium ($Z = 62$)
- ✓ Les terres yttriques, de l'euprimum ($Z = 63$) au lutécium ($Z = 71$), en y ajoutant l'yttrium.

La première famille regroupe les terres rares présentant un fort rayon ionique alors que la seconde regroupe les terres rares présentant un rayon ionique faible.

I.1.2 Découverte

Leur découverte s'est opérée de façon progressive. Elle débuta par l'yttrium qui fut partiellement isolé sous forme d'oxyde (d'où le nom de *terre*) par le chimiste et minéralogiste finlandais Johan Gadolin en 1794 à partir d'un nouveau minéral. Celui-ci, découvert à Ytterby près de Stockholm en 1787, fut initialement nommé ytterbite puis gadolinite. L'invention, en 1859 par Bunsen et Kirchhof de la spectroscopie d'absorption atomique, fournissant un outil précis pour l'étude des composés atomiques (chacun ayant un spectre qui lui est propre), se révéla être un atout majeur dans la traque de ces éléments. En effet, entre 1859 et 1889, neuf terres rares furent découvertes contre cinq auparavant. Le dernier lanthanide présent à l'état naturel à être caractérisé fut le lutécium, en 1907, indépendamment par Georges Urbain en France, Carl Auer von Welsbach en Autriche et Charles James aux Etats-Unis. Quant au prométhium, qui est le seul élément de la série ne présentant aucun isotope stable (le temps de demi-vie du plus persistant étant de l'ordre de dix-huit années), il fut initialement détecté dans les sous-produits de la fission de l'uranium dès 1942 lors du projet Manhattan mais ne sera dévoilé que cinq ans plus tard.

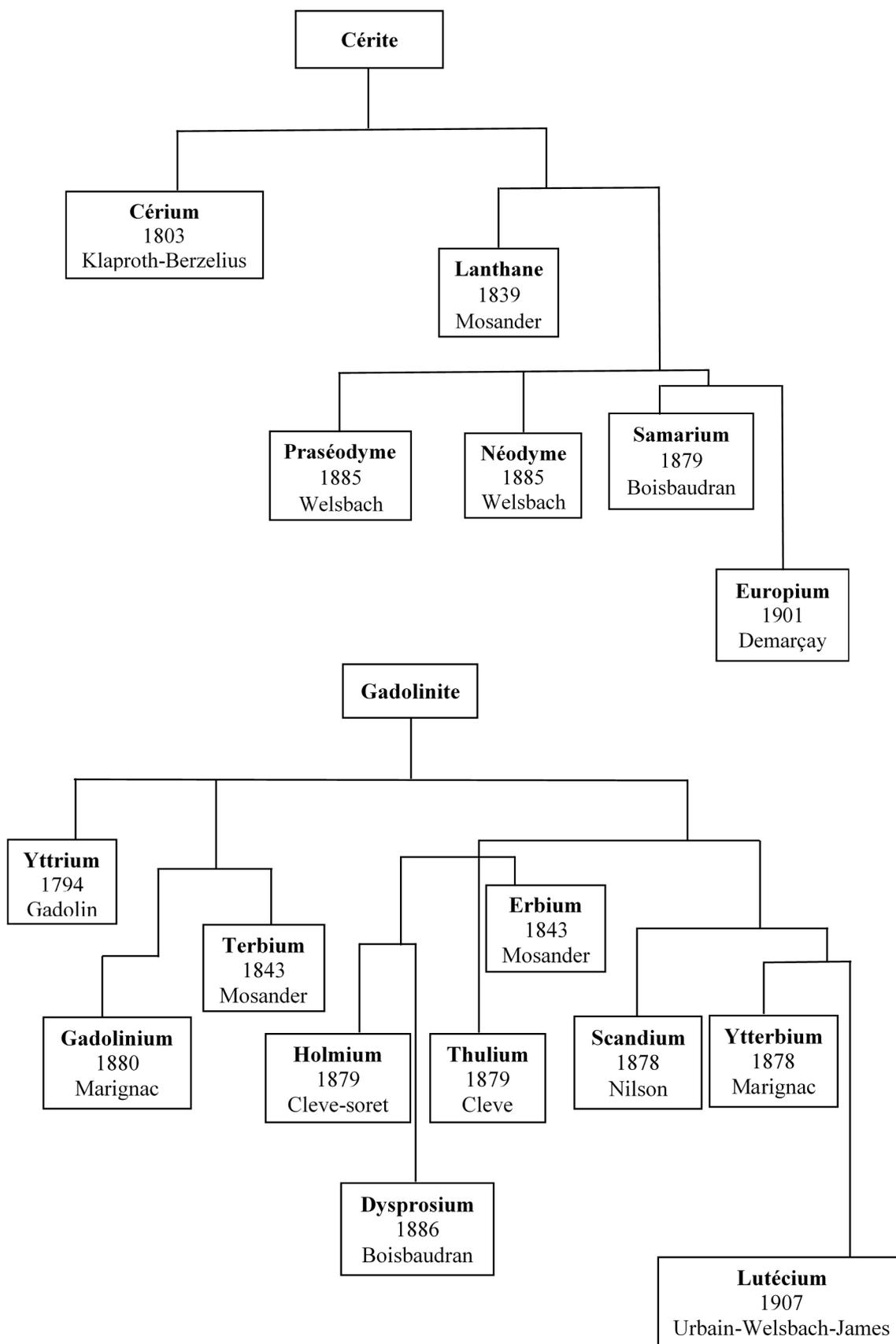


Figure I-2 : Schéma résumant la chronologie de la découverte des terres rares à partir de gadolinite et de cérinite. ^[1]

I.2 Propriétés fondamentales des terres rares

I.2.1 Structure électronique

Les terres rares ont la particularité d'être la plus longue série du tableau périodique d'éléments ayant des propriétés chimiques semblables. En effet, La structure électronique des lanthanides correspond généralement à $[\text{Xe}]6s^24f^n$ (Tableau I-1). Le lanthane, le cérium, le gadolinium et le lutécium, qui possèdent une configuration électronique de type $[\text{Xe}]6s^24f^n5d^1$, sont des exceptions. Dans le cas du lanthane, la sous-couche 5d est plus stable que la 4f, conduisant au remplissage de cette couche avant celui de la 4f. Puis à mesure que le numéro atomique augmente, le nombre croissant de protons dans le noyau provoque la contraction des orbitales 4f, qui deviennent alors plus stables que les orbitales 5d. Cette inversion d'énergie limite le remplissage de la sous-couche 5d au profit de la sous-couche 4f, menant à la configuration du cérium $[\text{Xe}]6s^24f^15d^1$ puis à la configuration électronique $[\text{Xe}]6s^24f^n$ de la majorité des lanthanides. La configuration $[\text{Xe}]6s^24f^75d^1$ du gadolinium est due à la stabilité particulière de la configuration $4f^7$, avec une sous-couche à moitié pleine. Enfin, dans le cas du lutécium la couche 4f étant saturée, un électron est placé dans la sous-couche 5d.

Les ions lanthanides Ln^{3+} adoptent la configuration type $[\text{Xe}]4f^n$ (n allant de 0 à 14) après la perte d'un électron de la couche 5d ou 4f et deux électrons de la couche 6s (Tableau I-1). Ce degré d'oxydation (III) est partagé par tous les lanthanides, et constitue la forme la plus stable des ions de ces éléments. Cependant, on note également l'existence d'autres degrés d'oxydation stables pour certains éléments, comme le cérium (IV) possédant la configuration électronique stable du xénon (perte de l'électron f), ainsi que l'euporium(II) et le terbium(IV) qui sont stabilisés par leurs orbitales 4f à moitié remplies.

Ainsi, pour les lanthanides, lorsque le numéro atomique croit, un électron vient combler les orbitales internes 4f, les couches externes 5s et 5p étant remplies. Le diagramme de Hartree-Fock (Figure I-3)^[2] illustrant les densités radiales de charge en fonction de la distance électron-noyau pour les orbitales 4f, 5s, 5p et 6s du gadolinium montre que les orbitales de valence 4f sont écrantées par les orbitales pleines 5s et 5p.

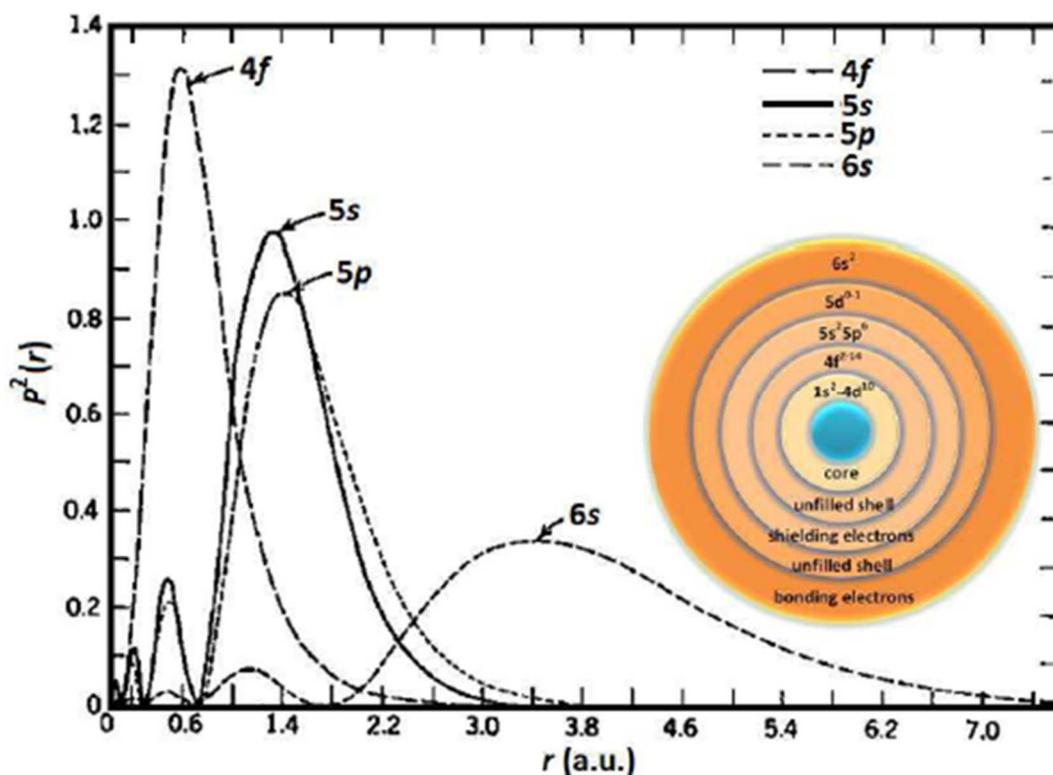


Figure I-3 : Répartition calculée de la densité électronique des orbitales 4f, 5s, 5p et 6s pour l'ion Gd^{3+} . En encart, représentation schématique de la structure électronique de l'ion Gd^{3+} .^[2]

I.2.2 Orbitales Atomiques

Les orbitales 4f des ions lanthanides se remplissent de façon graduelle et ce phénomène permet de les distinguer. Il y a sept orbitales 4f (figure I-4) qui sont représentées de deux manières différentes: l'ensemble cubique et l'ensemble général.

- ✓ L'ensemble général comprend les orbitales $4f_{x(x^2-3y^2)}$, $4f_{y(3y^2-x^2)}$, $4f_{xyz}$, $4f_{z(x^2-y^2)}$, $4f_{xz^2}$, $4f_{yz^2}$, et $4f_z^3$;
- ✓ l'ensemble cubique : comprend les orbitales $4f_{xyz}$, $4f_{z(x^2-y^2)}$, $4f_{z(y^2-z^2)}$, $4f_{y(z^2-x^2)}$, $4f_z^3$, $4f_x^3$, et $4f_y^3$.

Les orbitales 4f sont efficacement protégées par les orbitales 5p et 6s plus externes et ne peuvent pas se recouvrir significativement avec les orbitales du ligand ; elles ne participent donc pas beaucoup à la liaison. Ceci explique pourquoi les effets du champ cristallin sont faibles et c'est pourquoi les orbitales 4f ne forment pas des liaisons π .^[3]

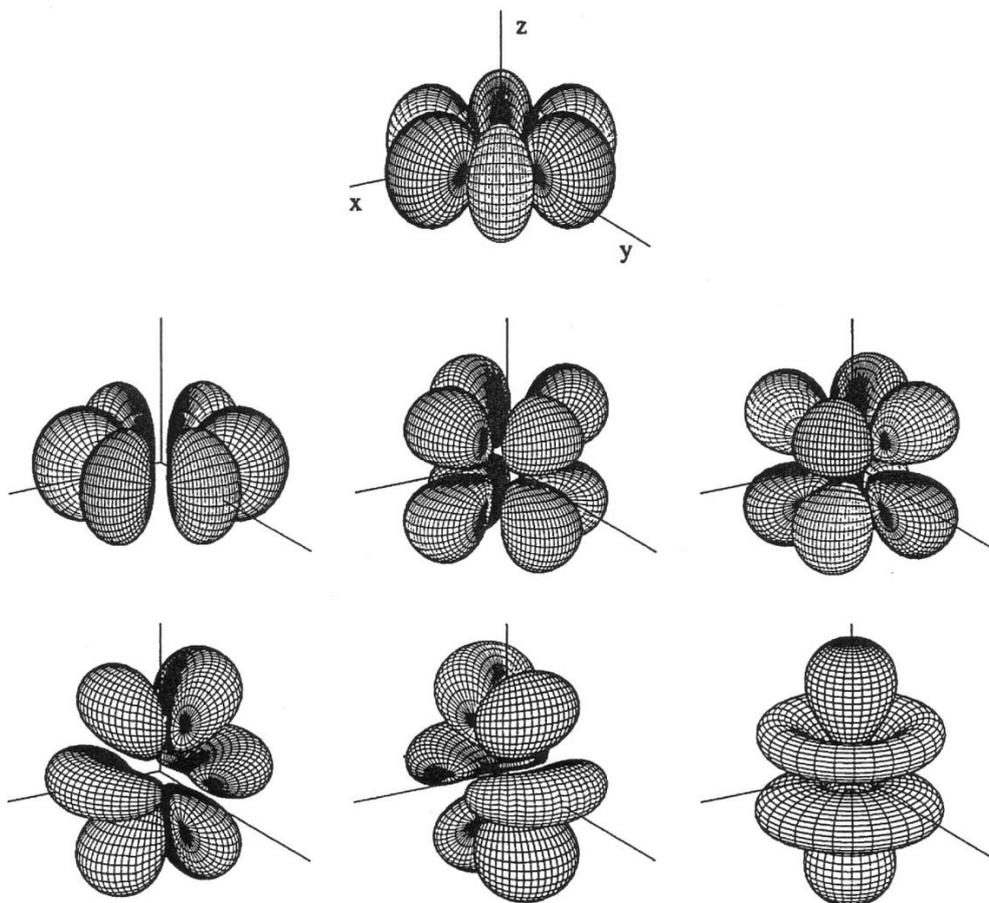


Figure I-4 : Représentation des orbitales $4f_{x(x^2-3y^2)}$, $4f_{y(3x^2-y^2)}$, $4f_{xyz}$, $4f_{z(x^2-y^2)}$, $4f_{xz}^2$, $4f_{yz}^2$, et $4f_z^3$. [3]

I.2.3 Contraction lanthanidique

Une des particularités des terres rares, c'est d'être la plus longue série d'éléments présentant une remarquable homogénéité de propriétés chimiques. Le seul paramètre significatif variant de façon quasi-linéaire le long de la série est le rayon ionique. Du début à la fin de la série des lanthanides, le rayon ionique décroît régulièrement. Ce phénomène est appelé contraction lanthanidique et est lié à l'augmentation de la charge nucléaire.

Lorsque la couche de valence 4f est progressivement remplie du lanthane au lutécium, l'action de la charge nucléaire augmente sur les charges des électrons périphériques, amenant ainsi une diminution du rayon ionique (Figure I-5). Le rayon ionique passe de 1,160 Å pour La^{3+} à 0,977 Å pour Lu^{3+} en coordinence 8^[4], soit une diminution de 20%.

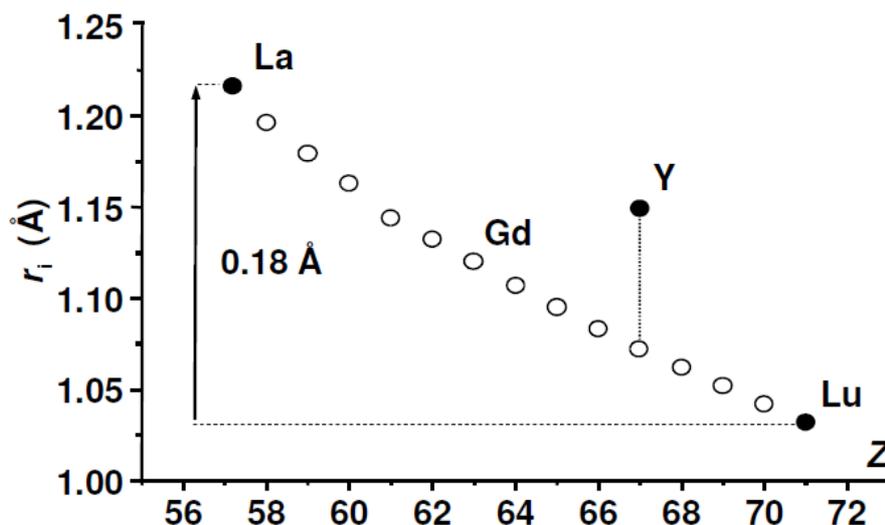


Figure I-5 : Rayon ionique des ions terres rares en coordinence 8 en fonction du numéro atomique Z. Pour plus de clarté, le rayon ionique de l'yttrium, quasi similaire au rayon de l'holmium, est représenté au-dessus de ce dernier du fait de son numéro atomique différent (Z=39) ^[4].

Tableau I-1 : Configuration électronique et rayons ioniques des lanthanides trivalents en coordinence 8 ^[4].

Nom	Symbole	Configurations électroniques				Rayon ionique (Å)
		Ln ⁰	Ln ³⁺	Ln ⁴⁺	Ln ²⁺	
Scandium	Sc	[Ar] 3d ¹ 4s ²	[Ar]			0,870
Yttrium	Y	[Kr] 4d ¹ 5s ²	[Kr]			1,019
Groupe cérique						
Lanthane	La	[Xe] 5d ¹ 6s ²	[Xe]			1,160
Cérium	Ce	[Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹	[Xe]		1,143
Praséodyme	Pr	[Xe] 4f ³ 6s ²	[Xe] 4f ²	[Xe] 4f ¹		1,126
Néodyme	Nd	[Xe] 4f ⁴ 6s ²	[Xe] 4f ³	[Xe] 4f ²	[Xe] 4f ⁴	1,109
Prométhium	Pm	[Xe] 4f ⁵ 6s ²	[Xe] 4f ⁴			1,093
Samarium	Sm	[Xe] 4f ⁶ 6s ²	[Xe] 4f ⁵		[Xe] 4f ⁶	1,079
Groupe yttrique						
Europium	Eu	[Xe] 4f ⁷ 6s ²	[Xe] 4f ⁶		[Xe] 4f ⁷	1,066
Gadolinium	Gd	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ⁷			1,053
Terbium	Tb	[Xe] 4f ⁹ 6s ²	[Xe] 4f ⁸	[Xe] 4f ⁷		1,040
Dysprosium	Dy	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²	[Xe] 4f ⁹	[Xe] 4f ⁸	[Xe] 4f ¹⁰	1,027
Holmium	Ho	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁰			1,015
Erbium	Er	[Xe] 4f ¹² 6s ²	[Xe] 4f ¹¹			1,004
Thulium	Tm	[Xe] 4f ¹³ 6s ²	[Xe] 4f ¹²		[Xe] 4f ¹³	0,994
Ytterbium	Yb	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²	[Xe] 4f ¹³		[Xe] 4f ¹⁴	0,985
Lutécium	Lu	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁴			0,977

[Ar] = 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶

[Kr] = 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 3d¹⁰ 4s² 4p⁶

[Xe] = 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 3d¹⁰ 4s² 4p⁶ 4d¹⁰ 5s² 5p⁶

I.2.4 Chimie de coordination

Ce paragraphe a pour but d'exposer brièvement quelques éléments de la chimie de coordination des ions lanthanides. Il évoquera en particulier la variété de la géométrie des sphères de coordination, les propriétés spectroscopiques de ces complexes et leur modulation pour des applications en détection ainsi que l'extension de cette chimie à la synthèse de composés étendus (MOFs).

Comme énoncé précédemment, les lanthanides forment en solution aqueuse essentiellement des cations trivalents, notés Ln(III), et leur structure électronique est $[Xe] 4f^n$. Les électrons de valence de la sous-couche 4f sont protégés des interactions externes par les électrons des sous-couches 5s et 5p, ce qui leur confère la propriété chimique de se comporter comme des acides durs au sens de Pearson^[5], se liant de préférence aux atomes d'oxygène et d'azote, par des interactions à caractère essentiellement électrostatiques. Les solutions aqueuses de lanthanides doivent donc être conservées à un pH acide, car dans un milieu basique, ils précipitent sous forme d'hydroxydes $Ln(OH)_3$.

Comme les électrons de valence 4f sont écrantés, leur contribution n'est pas significative dans la création de liaisons avec les ligands. Les ions de terres rares se comportent comme des sphères dures chargées +III. Il y a peu d'effets de champ cristallin. C'est pourquoi un complexe de terbium luminesce dans le vert, un complexe d'euprium dans le rouge, etc. Ceci est une particularité des lanthanides. Ainsi, par exemple, le cuivre change de couleur en fonction de la géométrie du polyèdre de coordination (tétraédrique, octaédrique, plan carré...). En ce qui concerne les terres rares, le nombre de coordination est essentiellement dicté par les contraintes stériques et électrostatiques. Par définition, le nombre de coordination (NC) est défini comme le nombre d'atomes donneurs coordonnés à un atome central. Par comparaison avec les complexes de métaux de transition (NC généralement compris entre 4 et 6), les complexes de lanthanides ont des nombres de coordination plus élevés (généralement 8 ou 9) et variés (allant de 2 à 12) (Figure I-6). Les faibles nombres de coordination sont observés dans les complexes contenant des ligands extrêmement encombrants. A l'inverse, ceux qui ont un NC très élevé concernent des ligands présentant très peu d'encombrement stérique^[6].

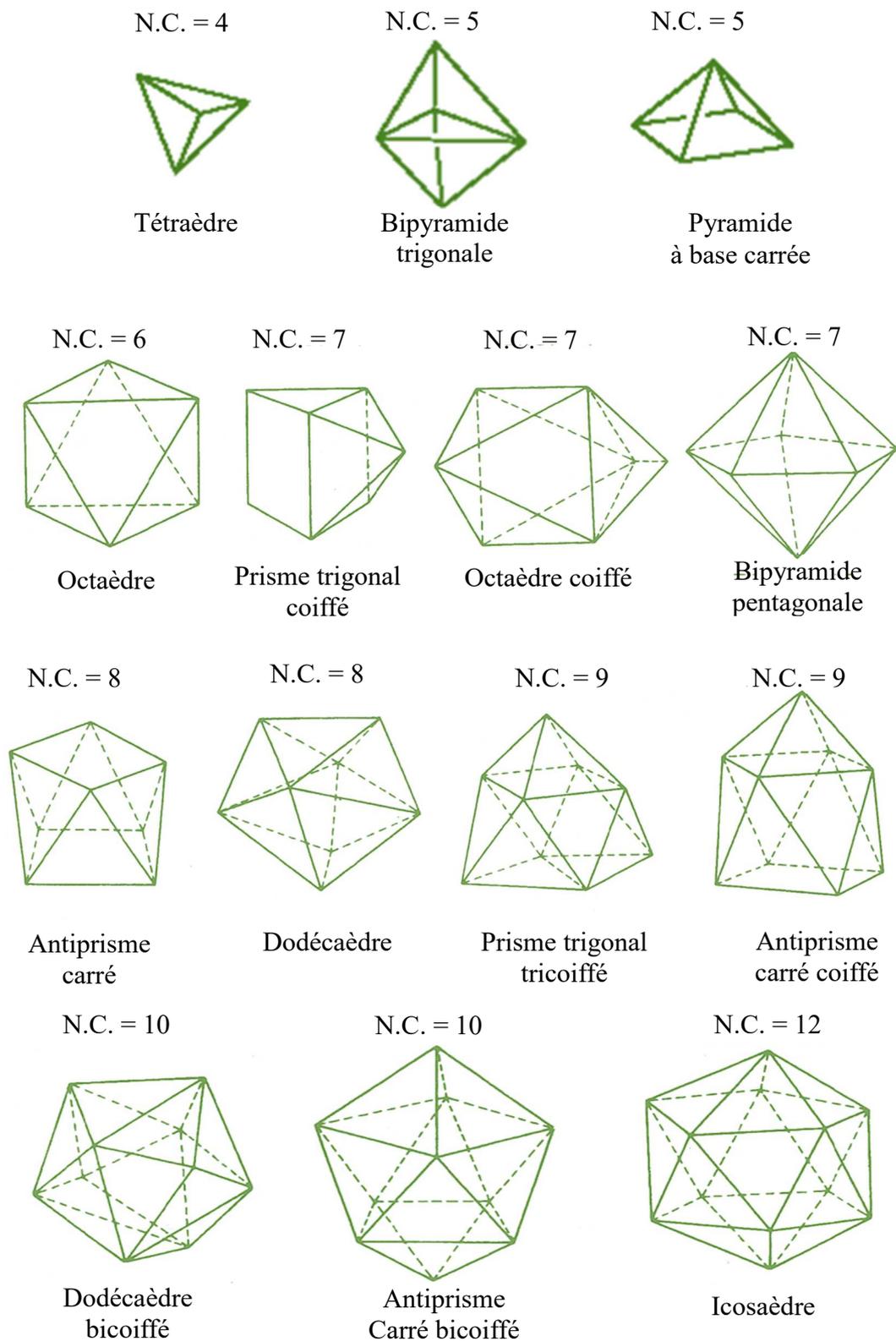


Figure I-6 : Polyèdres de coordination usuels des ions lanthanides(III).

I.3 Domaines d'applications des terres rares

Les ions terres rares sont connus pour leurs différentes applications dues à leurs propriétés chimiques et physiques. Cette partie a pour but de resituer nos travaux dans le cadre des polymères de coordination utilisables comme luminophores.

Dans ce paragraphe, les terres rares sont utilisées exclusivement pour leurs propriétés de luminescence. La diversité des utilisations des terres rares dans ce domaine provient du fait que les transitions f-f auxquelles est attribuée leur luminescence sont très fines, quasi-monochromatiques. De plus, bon nombre de terres rares luminescent dans le domaine du visible, ce qui renforce leur attrait dans le domaine des luminophores (Figure I-7). L'ensemble de ces propriétés est présenté ci-dessous.

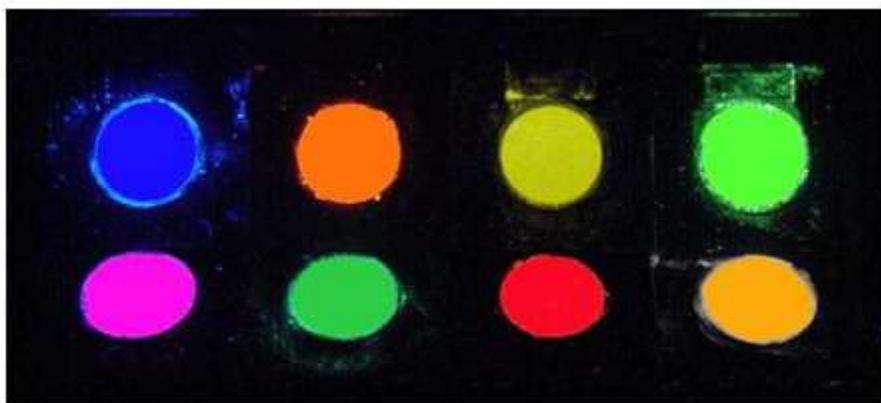


Figure I-7 : Exemples de poudres luminescentes à base d'ions terres rares sous excitation U.V^[6]

❖ Sources de lumière

Les lampes fluorescentes hautes pressions à vapeur de mercure ou basses pressions trichromatiques utilisent l'excitation U.V pour permettre la reconstitution de la couleur blanche à l'aide des trois couleurs primaires Rouge, Verte, Bleue. Le rouge est généralement obtenu à l'aide d' Eu^{3+} , le vert de Tb^{3+} et le bleu d' Eu^{2+} voire de Ce^{3+} sous certaines conditions. Ces ions sont insérés dans des matrices minérales sous forme de dopant. En 2005, les lampes trichromatiques utilisent les composés $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$, $\text{LaPO}_4 : \text{Ce, Tb}$ ou $\text{BaMgAl}_{16}\text{O}_{27} : \text{Eu}^{2+}$ [7].

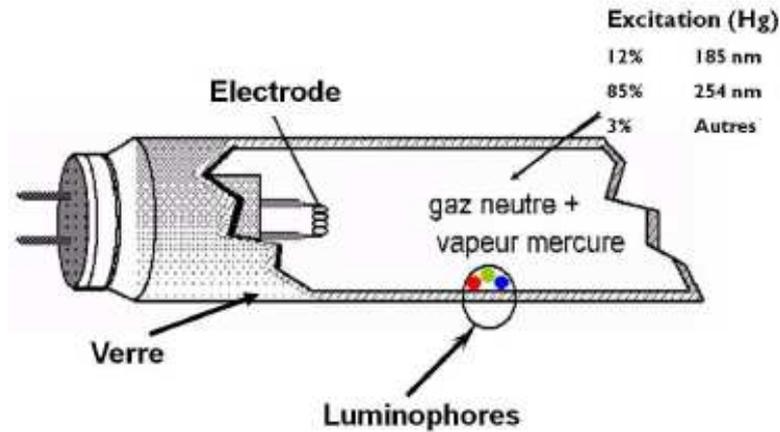


Figure I-8 : Principe de fonctionnement d'une lampe trichromatique. Les luminophores sont déposés sur la paroi en verre côté intérieur^[7].

Les lasers (guidage militaire, dispositifs médicaux...) et l'optique (amplificateur pour fibre optique) profitent également des avantages de l'émission monochromatique des terres rares dans l'infrarouge : Nd^{3+} (1,06 μm), Ho^{3+} (2,08 μm), Yb^{3+} (1,1 μm) pour lasers et Er^{3+} (1,54 μm) pour l'optique.

❖ **Ecrans d'affichage**^[7]

Ce champ d'application profite des mêmes avantages des ions Eu^{3+} , Tb^{3+} et Eu^{2+} mais en utilisant une excitation électrique sélective. Les luminophores sont déposés en une fine couche sur un écran qui selon l'excitation au niveau de chaque pixel sélectionne la couleur désirée en activant ou non les composantes rouge, verte, bleue. Ces technologies sont utilisées dans la miniaturisation des écrans d'ordinateur, de télévision et des affichages. On les retrouve ainsi dans les écrans LCD, plasma, LED.

Le premier exemple connu pour les téléviseurs à tube cathodique est l'oxysulfure d'yttrium dopé à l'euporium (III) : $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Eu}^{3+}$. Les nouvelles technologies impliquant des LEDs par exemple, utilisent les trois composantes à partir de plusieurs composés selon la longueur d'onde d'excitation utilisée. Une liste de ces composés est présentée dans le tableau I-2 ci-dessous.

Tableau I-2 : Exemples des composés utilisés dans les LEDs selon la longueur d'onde excitatrice

Technologie	Excitation	Composante		
		Bleue	Verte	Rouge
	370/420 nm	$\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}^{2+}$	$\text{SrGa}_2\text{S}_4 : \text{Eu}^{2+}$	$\text{BMS} : \text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$
LED	440/460 nm	/	$\text{SrGa}_2\text{S}_4 : \text{Eu}^{2+}$	$\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8 : \text{Eu}^{3+}$

❖ *Détecteurs*^[7]

Les terres rares sont utilisées comme photo-détecteurs de rayons X ou γ en convertissant ces rayons excitateurs en rayons plus intenses, de plus faible énergie, par le biais de leur luminescence. Les photo-détecteurs de rayons γ sont généralement des monocristaux de NaI ou de CsI voire d'halogénure de lanthane dopés aux ions Pr^{3+} et Dy^{3+} et insérés dans des dispositifs photo-électriques. Quant à la détection des rayons X, la majorité des terres rares présentant une forte activité de luminescence peut être utilisée. Un exemple est l'oxysulfure de gadolinium $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ dopé aux ions terbium.

❖ *Marquage*

Nous connaissons l'existence de luminophores à base de terres rares dans le domaine de la peinture, des billets de banque, des timbres, de la lutte contre la contrefaçon. Ce marquage, indétectable à l'œil nu, est basé sur l'utilisation d'encre contenant des cations de terres rares (Figure I-9). Lorsque les billets de banque sont exposés sous une lampe à rayons ultraviolets, ils émettent une couleur qui dépend de la nature des cations présents sur le billet. Il faut noter que le coefficient d'absorption molaire des ions de terres rares est trop faible pour permettre une émission efficace. Il est donc nécessaire d'introduire des ligands organiques chélatants agissant comme une antenne collectrice de photons et capable de transférer leur énergie à l'ion lanthanide qui va alors réémettre cette lumière.

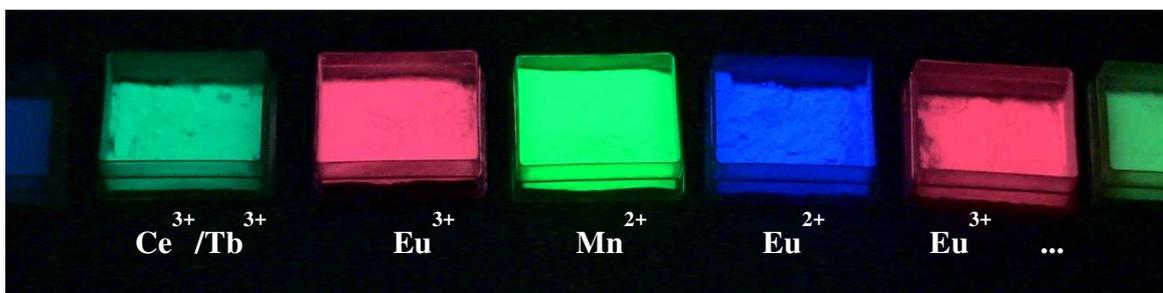


Figure I-9 : Quelques exemples de cations métalliques utilisés pour marquer les billets de banque

Ces technologies sont généralement sensibles d'un point de vue de la propriété intellectuelle, nous n'avons pu trouver qu'un exemple de composés utilisant ces technologies. Les phosphates de lanthane LaPO_4 sont dopés principalement par des ions europium et terbium. Cette forme de marquage des billets de banque est une des manières de distinguer un vrai billet d'un faux billet (Figures I-10 et I-11).



Figure I-10 : Luminescence d'un billet de banque de cinq euros cotés recto et verso. Timbres type "marianne de cheffer" et leurs deux bandes de phosphorescence jaune.^[8]

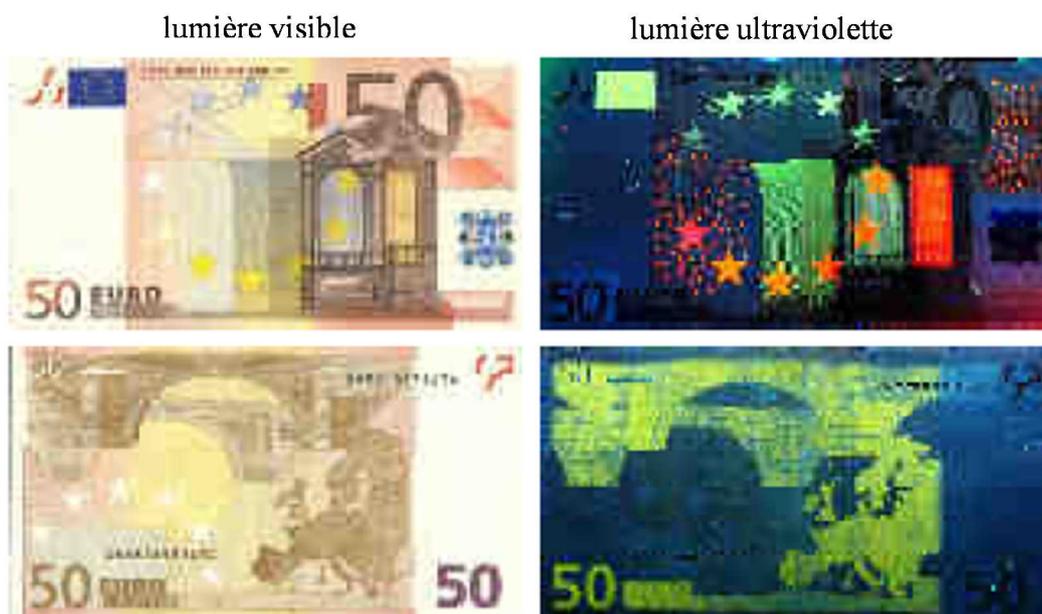


Figure I-11 : Visualisation du marquage de sécurité sur un billet de 50 Euros

Il est intéressant de remarquer que le papier utilisé pour imprimer les billets ne contient pas d'azurants optiques. Nous ne voyons donc pas de fluorescence bleue lorsque le billet de banque est analysé avec une lampe à rayons ultraviolets tandis que les contrefaçons sont généralement réalisées avec du papier ordinaire contenant un azurant optique.

❖ *Sondes biomédicales*^[9]

Cette dernière catégorie est très récente et n'est utilisée que dans le domaine de la biomédecine. Néanmoins, il nous semblait important d'évoquer cette dernière possibilité, comme nouvelle catégorie d'application des luminophores à base de terres rares. On les rencontre sous forme de complexes régio-sélectifs, permettant ainsi de mettre en évidence, d'analyser et de quantifier certains types de virus ou cellules spécifiques. Les complexes sont de préférence à base de ligands organiques, du type β -diketones ou polyaminocarboxylates, et des ions Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} et Dy^{3+} .

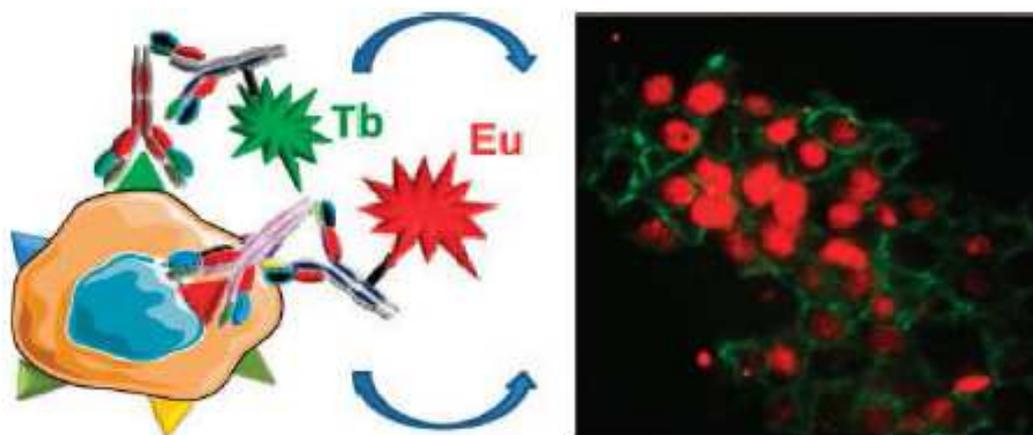


Figure I-12 : Exemple de deux complexes régio-sélectifs différents à base de terbium et d'euporium portant l'un sur la membrane, l'autre le noyau d'un anti-corps. A droite, photo illustrant les différentes régions : luminescence verte (terbium) pour la membrane et rouge (europium) pour le noyau^[10].

I.4 Propriétés optiques des terres rares

Tous les ions terres rares exceptés ceux présentant des orbitales de valence vides ou complètement remplies (Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} et Lu^{3+}) présentent des propriétés de luminescence. Ces éléments ont toujours eu un rôle prépondérant dans les technologies de l'éclairage^[11], de conversion d'énergie^[12] et de matériaux électroluminescents^[13]. Plus récemment, les propriétés optiques des ions terres rares ont été exploitées pour des applications dans le milieu biomédical^[14], dans le domaine des capteurs^[15], des télécommunications^[16] ou encore dans celui de l'imagerie par luminescence^[17]. Avant de considérer les propriétés spectroscopiques des terres rares, il convient de faire un rappel sur les phénomènes de luminescence.

I.4.1 Couleur des ions lanthanides

A l'exception de quelques-uns, les sels de lanthanides sont colorés. Cette coloration varie peu avec l'anion associé. Cette couleur^[18] est donc une signature simple des différents ions. Les couleurs des différents ions trivalents sont données dans le (Tableau I-3).

<i>Tableau I-3 : Couleur des ions Ln^{3+} dans les sels hydratés</i>			
Ion Ln^{3+}	Couleur	Ion Ln^{3+}	Couleur
La	incolore	Tb	rose pâle
Ce	incolore	Dy	jaune
Pr	vert	Ho	Rose – jaune
Nd	violet	Er	rose
Pm	Rose – jaune	Tm	vert
Sm	jaune	Yb	incolore
Eu	rose pâle	Lu	incolore
Gd	incolore	Y	incolore

Cette coloration caractéristique est liée à l'absorption de la lumière blanche par les lanthanides. Les électrons des niveaux d'énergie périphériques sont excités par cette lumière blanche et sont transférés sur des niveaux d'énergie plus élevée. Les transitions qui entrent en jeu pour cette couleur sont des transitions de type 4f-4f interdites. C'est pourquoi elles sont peu affectées par l'environnement et peu intenses.

I.4.2 Généralités sur la luminescence

Le mot luminescence fut inventé en 1888 par le physicien allemand E. Wiedemann, ("luminescenz"), pour désigner l'ensemble des phénomènes mettant en jeu l'émission de lumière ou le rayonnement électromagnétique visible, ultraviolet ou infrarouge qui n'est pas d'origine purement thermique, en opposition à l'incandescence (lumière chaude). Avant cette date, les termes de fluorescence, phosphorescence ou émission de lumière pouvaient être utilisés pour désigner ces phénomènes quelles que soient leurs origines : biologique ou photonique par exemple. Il proposa en plus de ce terme de diviser en six catégories la luminescence à l'aide d'un préfixe en fonction des différents modes d'excitation utilisés : photoluminescence, thermoluminescence, électroluminescence, cristalloluminescence, triboluminescence et chimiluminescence. Actuellement cette classification a légèrement été modifiée pour comporter 9 types de luminescence (Tableau I-4). Par ailleurs, on distingue dans le cas de la photoluminescence, la phosphorescence et la fluorescence. Au XIX^{ème} siècle, cette différence était basée sur l'expérimentation. La fluorescence est définie comme une émission de lumière qui disparaît lorsque l'excitation cesse. Alors que la phosphorescence persiste un certain temps après l'excitation. Les techniques actuelles permettent d'affirmer que dans les deux cas l'émission dure plus longtemps que l'excitation. De plus, dans le cas des molécules luminescentes organiques, la phosphorescence résulte d'un passage des molécules excitées par un état intermédiaire appelé état triplet. Cette distinction n'est donc pas rigoureusement précise bien qu'elle soit encore utilisée de nos jours.

Tableau I-4 : Types de luminescence^[19]

Types de luminescence	mode d'excitation
Bioluminescence	Réaction enzymatique
Cathodoluminescence	Electrons accélérés
Chimiluminescence	Réaction chimique
Electroluminescence	Champ électrique
Photoluminescence	Photons UV, visible
(Phosphorescence, Fluorescence)	
Radioluminescence	Rayonnements α , β , γ , RX
Sonoluminescence	Ultrasons

Thermoluminescence
Triboluminescence

Elévation de température
Frottement, rupture, déformation

L'apport d'énergie par absorption moléculaire d'un photon de fréquence ν conduit à une nouvelle répartition énergétique des électrons. La molécule est alors dans un nouvel état électronique plus énergétique, et donc instable, noté S_1 ou S_2 . La production de l'état électronique excité par l'absorption d'un photon et le devenir de cet état s'effectuent par différents processus indiqués dans le diagramme énergétique de Jablonski (Figure I-13).

➤ L'absorption électronique est un phénomène photophysique de très courte durée (10^{-15} s) et elle a lieu dans un domaine de longueur d'onde lié à la présence de certains motifs moléculaires absorbants, appelés chromophores. L'absorption d'un photon par une substance dans son état électronique singulet fondamental S_0 génère une migration d'un électron vers des états excités de plus haute énergie S_1/S_2 .

➤ La relaxation vibrationnelle et la conversion inter-systèmes : après une excitation lumineuse, l'état électronique singulet excité produit peut donner lieu à une transformation chimique, se relaxer vibrationnellement par transition non radiative et produire l'état singulet S_1 ou se transformer par conversion inter-systèmes et relaxation vibrationnelle dans un état excité triplet T_1 (multiplicité de spin $2S+1 = 3$).

➤ La conversion interne est une transition non radiative entre deux états électroniques de même multiplicité de spin (transition $S_2 \rightarrow S_1$ ou $S_1 \rightarrow S_0$, par exemple) qui s'effectue par une relaxation vibrationnelle qui permet à la molécule d'atteindre le plus bas niveau vibrationnel de l'état électronique final en cédant de l'énergie.

Deux mécanismes correspondant aux transferts radiatifs peuvent avoir lieu^[20] :

La fluorescence ($S_1 \rightarrow S_0$) qui résulte de l'émission d'un photon associé à un transfert de spin de l'état S_1 vers l'état fondamental S_0 . Le temps de vie de l'état excité S_1 est compris entre 10^{-12} et 10^{-6} s.

La phosphorescence ($T_1 \rightarrow S_0$) qui implique une inversion de spin de l'un des électrons célibataires appelé conversion inter-système (10^{-8} s) entre S_1 et le niveau triplet T_1 . La relaxation du niveau T_1 vers S_0 est un phénomène plus lent (10^{-6} à 10s) puisqu'elle est en général interdite du fait de l'implication d'états de multiplicités de spin différentes.

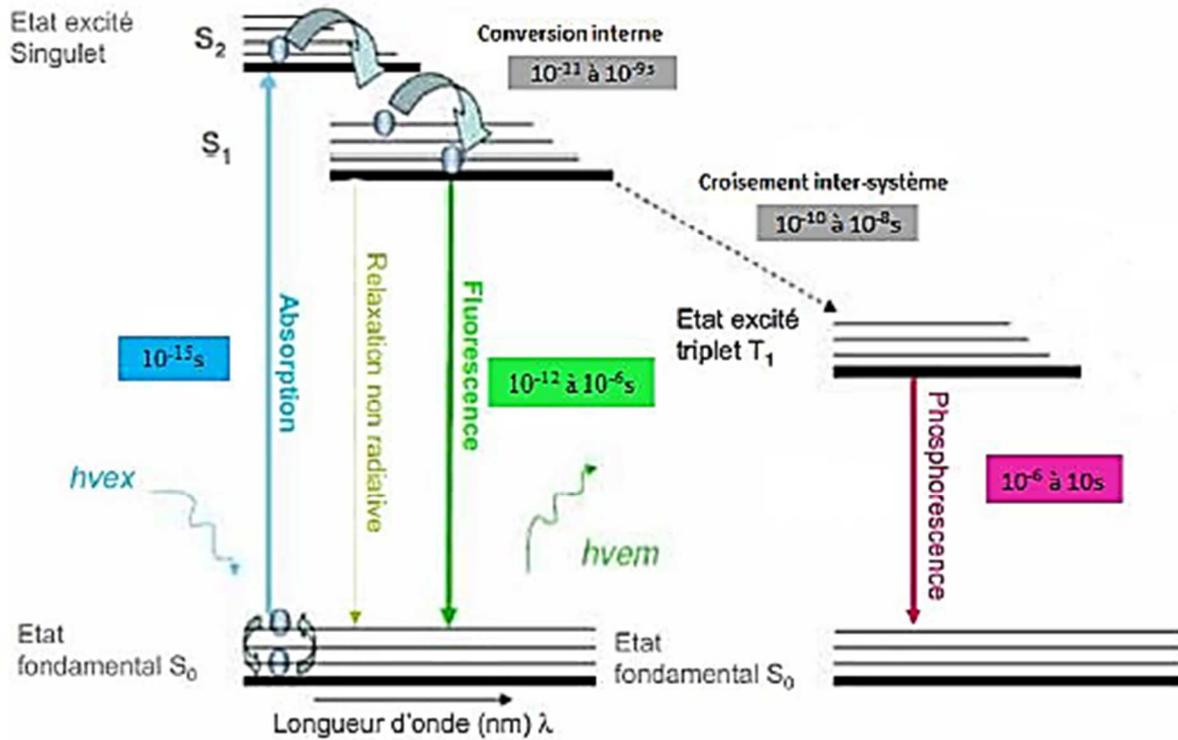


Figure I-13 : Diagramme de Jablonski simplifié.^[20]

I.4.3 Rendement quantique et temps de vie

Deux autres caractéristiques importantes de l'émission radiative sont le rendement quantique et le temps de déclin de luminescence. Suite à l'absorption d'un photon, le retour d'une molécule excitée vers son état fondamental s'effectue par une voie radiative et/ou par divers processus de désexcitation non radiatifs. Ces deux types de processus sont caractérisés par une probabilité k_r pour le processus d'émission de luminescence et par une probabilité notée k_{nr} pour les processus non radiatifs. Nous considérerons que k_{nr} englobe les probabilités de tous les processus non radiatifs, donc prend également en compte les processus de conversion interne et de passage vers l'état triplet. Le temps de déclin, ou durée de vie, correspond à la durée de vie de l'état excité. Il est lié aux constantes de vitesse des processus de désexcitation radiatifs (k_r) et non radiatifs (k_{nr}) tel que :

$$\tau = \frac{1}{K_r + K_{nr}}$$

Le rendement quantique Q quant à lui est défini comme le rapport entre le nombre de photons de fluorescence émis et le nombre de photons absorbés par la molécule. C'est une caractéristique qui mesure l'efficacité de conversion des matériaux luminescents. Il est exprimé en fonction des constantes de vitesse et donc du temps de vie^[21] :

$$Q = \frac{I_{em}}{I_{abs}} = \frac{K_r}{K_r + K_{nr}} = K_r \times \tau$$

Ces constantes de vitesses sont alors accessibles via la mesure de Q et τ :

$$K_r = \frac{Q}{\tau} \text{ et } K_{nr} = \frac{1 - Q}{\tau}$$

I.4.4 Mécanismes de transfert: modèles de Dexter et Förster

Des travaux préliminaires sur le transfert d'énergie ont été effectués par T. H. Förster, mais ce n'est que dans les années cinquante que deux théories sur les transferts d'énergie ont vu le jour. Tout d'abord, en 1953, D. C. Dexter publia une théorie sur le transfert d'énergie basée sur un processus de double échange d'électrons par le biais d'un recouvrement orbitalaire entre le donneur et l'accepteur d'énergie^[22]. Six années plus tard, Förster proposa un autre mécanisme de transfert basé sur des interactions dipolaires et nécessitant un recouvrement spectral entre le donneur et l'accepteur.

➤ Le mécanisme de Dexter est un modèle d'échange électronique. C'est un mécanisme d'échange de double-électrons dans lequel un électron excité est transféré d'une molécule (donneur) à une seconde molécule (accepteur) par voie non-radiative. Ce transfert nécessite un contact entre les orbitales moléculaires du donneur et de l'accepteur et se produit uniquement sur des courtes distances (moins de 10 Å) (Figure I-14).

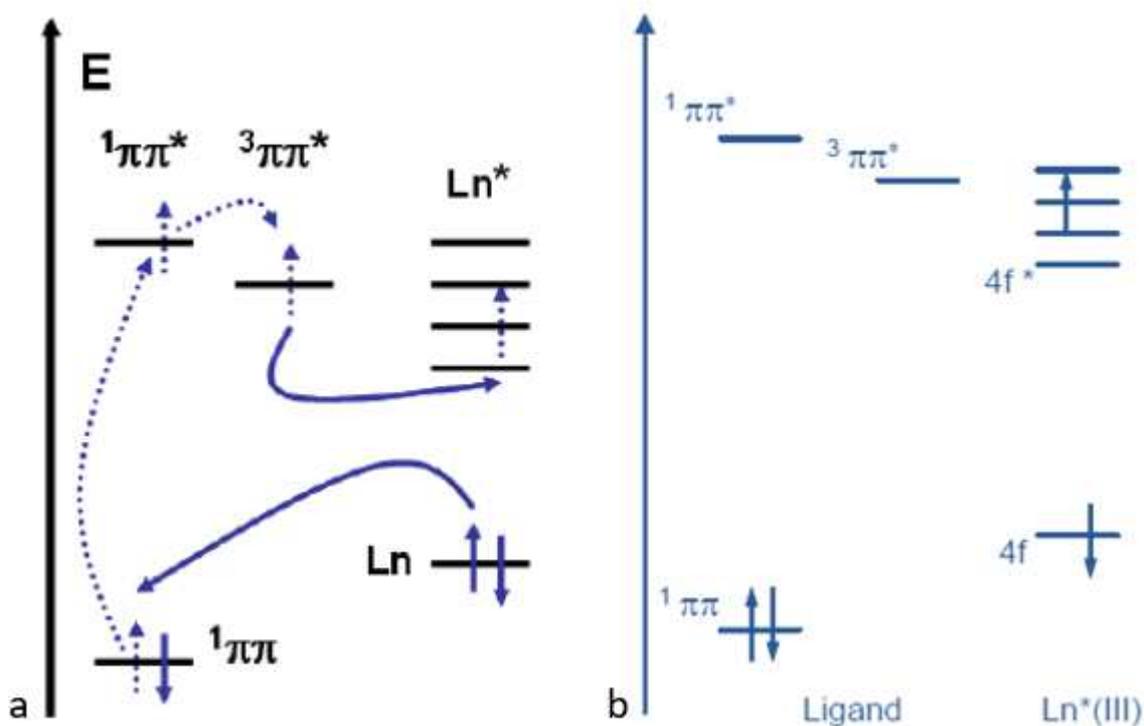


Figure I-14 : Mécanisme de transfert de type Dexter : a) avant, b) après désexcitation du ligand.^[22]

☞ Le mécanisme de Förster appelé aussi mécanisme coulombique ou de résonance, définit un transfert d'énergie par interaction dipôle-dipôle, et ne nécessite donc pas d'interaction orbitale spécifique entre le donneur et l'accepteur. L'interaction coulombique est une "action à distance". Le donneur à l'état excité induit un dipôle chez l'accepteur qui passe à l'état excité. L'efficacité du transfert peut être estimée à partir de l'équation :

$$E = \frac{1}{1 + (R/R_0)^6}$$

Où R est la distance entre le donneur et l'accepteur et R_0 est la distance de Förster correspondant à une efficacité de transfert moyenne de 50%. Ce mécanisme apparaît alors pour des distances allant jusqu'à 100 Å. (Figure I-15).

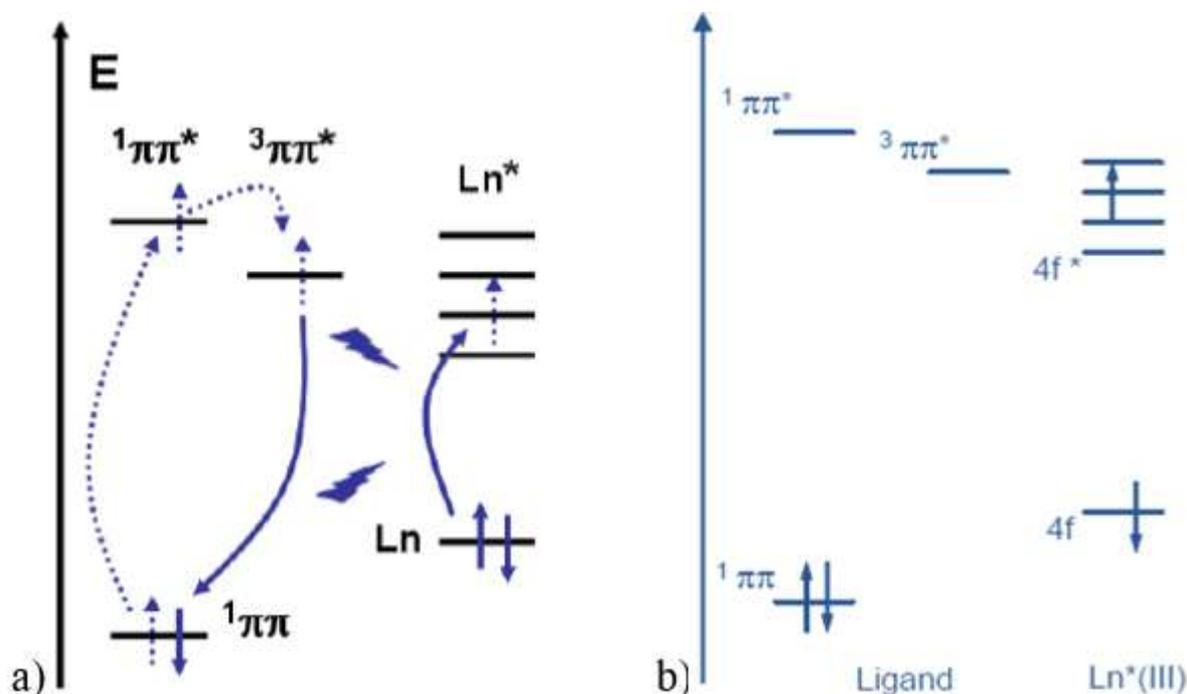


Figure I-15 : Mécanisme de transfert de type Förster : a) avant, b) après désexcitation du ligand.^[22]

Dans certains cas, ces deux mécanismes peuvent avoir lieu simultanément dans un même système. Il reste tout de même possible, grâce à la nature des transitions impliquées et à la distance entre le donneur et l'accepteur, de déterminer quelle composante, et donc quel mécanisme, est prédominant. La principale différence entre ces deux modèles est la distance sur laquelle ces interactions peuvent avoir lieu. Le mécanisme de Dexter n'est efficace que pour des distances très courtes (< 10 Å), car un fort recouvrement orbitale est requis, alors que le mécanisme de Förster s'applique à des distances beaucoup plus longues (jusqu'à 100 Å) et est fortement dépendant du recouvrement spectral du spectre d'émission du donneur et du spectre

d'absorption de l'accepteur. Les figures (I-14 et I-15) illustrent ces deux modèles sur un polymère de coordination à base de terres rares.

Sur la figure (I-14 et I-15), les flèches en pointillés indiquent les transferts électroniques vers les niveaux excités du donneur, qui sont communs aux deux mécanismes. A gauche, les flèches pleines indiquent le transfert électronique de l'état triplet du donneur vers le niveau excité de l'accepteur. En parallèle, il s'opère un second transfert du niveau fondamental de l'accepteur vers celui du donneur. A droite, les flèches pleines indiquent la désexcitation électronique du niveau triplet du donneur vers son niveau fondamental. Cette désexcitation induit un transfert électronique du niveau fondamental de l'accepteur vers son état excité.

I.5 Choix du ligand

Pour que le ligand soit efficace dans un composé de coordination à base de terre rare, il doit :

☉ avoir un coefficient d'absorption molaire élevé afin de pouvoir absorber et transférer suffisamment d'énergie à l'ion lanthanide;

☉ avoir un ou plusieurs groupes donneurs durs au sens de Pearson (COO^- , OH^- , ...) afin de se coordonner facilement avec l'ion terre rare [23] ;

☉ avoir un gap d'énergie singulet-triplet, $\Delta E(^1\pi\pi^* - ^3\pi\pi^*)$, d'au moins 5000 cm^{-1} afin d'avoir une conversion inter-système efficace [24] ;

☉ avoir un niveau d'énergie de l'état triplet proche des niveaux excités de l'ion lanthanide [pour Eu^{3+} : $2500 \text{ cm}^{-1} < \Delta E(^3\pi\pi^* - ^5D_0) < 3500 \text{ cm}^{-1}$, pour Tb^{3+} : $2500 \text{ cm}^{-1} < \Delta E(^3\pi\pi^* - ^5D_4) < 4000 \text{ cm}^{-1}$] [25]. Lorsque cet écart est trop petit il y'a un retour d'énergie vers l'état triplet du ligand et lorsque l'écart est trop grand, le transfert d'énergie n'est plus efficace.

I.6 Propriétés magnétiques des ions lanthanides (III)

Les éléments disposant d'électrons non appariés sont dits paramagnétiques et sont dotés d'un moment magnétique non-nul ainsi que d'une susceptibilité magnétique positive (qui traduit la faculté d'aimantation d'un matériau sous l'action d'un champ magnétique) ; ils sont attirés par un champ magnétique. Un composé est diamagnétique si tous ses électrons sont appariés et l'effet subi par un champ magnétique demeure faible.

Tous les ions lanthanides possédant des électrons 4f non appariés sont paramagnétiques. Seuls les cations 3+ de lanthane ($4f^0$) et de lutétium ($4f^{14}$) sont des éléments diamagnétiques. Parmi eux, l'ion Gd(III), situé au milieu de la série, est particulièrement intéressant, car ses 7 électrons non-appariés ($S = 7/2$) lui confèrent un moment magnétique J élevé et la symétrie de

son état S lui permet de présenter un temps de relaxation électronique long ($T_{1e} > 10^{-9}$ s) par rapport aux autres lanthanides (Eu, Yb et Dy) paramagnétiques ($\sim 10^{-13}$ s)^[26]. De ce fait, les complexes de Gd(III) sont largement utilisés comme agents de contraste pour l'imagerie médicale par résonance magnétique.

I.7 Propriétés spectroscopiques

Nous avons montré précédemment que les électrons de la couche 4f sont écrantés par les couches pleines 5p et 5s des ions terres rares. Les transitions électroniques entre les niveaux de la couche 4f sont responsables de la singularité des propriétés optiques des ions lanthanides. Nous développerons dans cette partie les propriétés de ces ions.

Les terres rares paramagnétiques comprises entre le lanthane et le lutécium présentent toutes des propriétés de luminescence. Les niveaux énergétiques dans le modèle atomique sont recensés par des termes spectroscopiques qui traduisent les nombres quantiques associés à chaque état. Dans le cas d'un système "noyau - N électrons" l'opérateur hamiltonien^[27] s'exprime sous la forme :

$$H_{tot} = H_0 + H_{RE} + H_{SO} + H_{CL} = -\frac{1}{2} \sum_i \Delta_i - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i>j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \xi(r_i) \vec{S}_i \cdot \vec{L}_i + V_L$$

H_0 : opérateur hamiltonien pour le modèle à un électron

H_{RE} : composante hamiltonienne liée à la répulsion électronique

H_{SO} : composante hamiltonienne liée au couplage spin-orbite, ξ est la constante de couplage spin-orbite

H_{CL} : composante hamiltonienne liée au champ de ligand, potentiel...

Initialement, un ion métallique est décrit par sa configuration électronique en indiquant le nombre d'électrons dans chaque orbitale (exemple : $[Xe]4f^1$ pour Ce^{3+}). En réalité, dans le détail, on observe plusieurs micro-états dégénérés liés à la façon dont les électrons se répartissent dans les différentes orbitales accessibles. La répulsion coulombienne entre chaque électron et le couplage spin-orbite, induisent une levée de dégénérescence partielle de ces micro-états qui sont alors décrits par les termes spectroscopiques $^{2S+1}\Gamma$ où :

Γ dépend du moment orbital total $L = \sum l_i$ avec l_i nombre quantique orbital de l'électron i .

$L = 0, 1, 2, 3, \dots$ correspondent respectivement aux termes $\Gamma = S, P, D, F, \dots$

S est la valeur du moment de spin total $S = \sum s_i$ avec s_i le spin de l'électron i . $2S+1$ est la multiplicité de spin. S'ajoute à cela le couplage spin-orbite qui introduit un éclatement des termes spectroscopiques en niveaux spectroscopiques $^{2S+1}\Gamma_J$ tel que $L-S < J < L+S$.

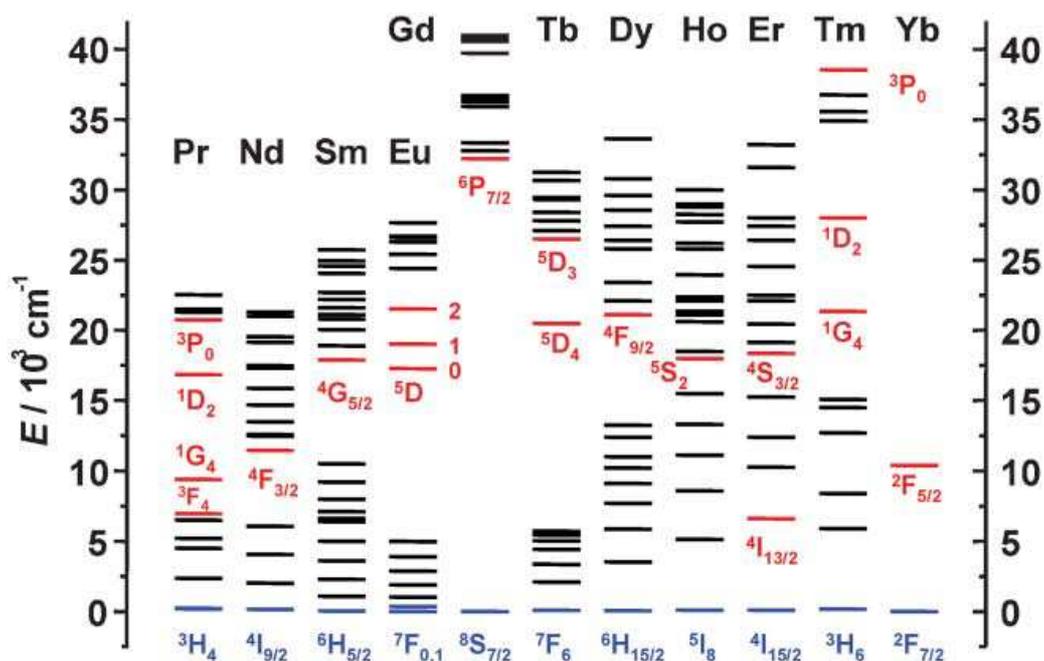


Figure I-17 : Diagramme énergétique des ions Ln^{3+} dopés dans une matrice de LaCl_3 .^[32]

Le caractère écrané des orbitales 4f est ainsi responsable des propriétés optiques particulières de ces ions et les transitions f-f sont très intéressantes sur le plan spectroscopique :

- ☉ Bandes d'absorption et d'émission étroites (de l'ordre du cm^{-1}).
- ☉ Niveaux des états excités relativement longs (entre la μs et ms).
- ☉ Emission s'étalant de l'UV (Gd^{3+}) au visible (Pr^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , et Tm^{3+}) et le proche infra-rouge (Pr^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , et Yb^{3+}).

Certains ions sont fluorescents ($\Delta S = 0$), d'autres sont phosphorescents ($\Delta S \neq 0$), et d'autres encore revêtent ces deux caractères à la fois. En raison de la fraction de champ cristallin faible, les raies d'émission f-f sont fines. A partir du diagramme de niveau d'énergie pour les ions lanthanides aqueux (Figure I-17)^[32], les principales émissions de transition sont listées dans le (Tableau I-8)^[32].

Le spectre caractéristique de chacun des ions lanthanides est représenté dans la (Figure I-16)^[33].

<i>Tableau I-6 : Principales transitions lumineuses des ions lanthanides trivalents aqueux^[32]</i>						
Ln	Etat excité ^a	Etat fondamental ^b		Type luminescence ^c	λ nm ^d	Couleur d'émission
Pr	¹ G ₄	³ H _J	J = 4-6	P	1300	NIR
	¹ D ₂	³ F _J	J = 2-4	P	890, 1060	NIR
	³ P ₀	³ H _J	J = 4-6	F	525, 680	Orange
Nd	⁴ F _{3/2}	⁴ I _J	J = 9/2-15/2	F	1060	NIR
Sm	⁴ G _{5/2}	⁶ H _J	J = 5/2-15/2	P	590	Orange
Eu	⁵ D ₀	⁷ F _J	J = 0-6	P	620	Rouge
Gd	⁶ P _{7/2}	⁸ S _{7/2}		P	312	UV
Tb	⁵ D ₄	⁷ F _J	J = 6-0	P	550	Verte
Dy	⁴ F _{9/2}	⁶ H _J	J = 15/2-5/2	P	570	Jaune-Orange
Ho	⁵ F ₅	⁵ I _J	J = 8-4	F	970, 1450	NIR
	⁵ S ₂	⁵ I _J	J = 8-4	F	540	Verte
Er	⁴ S _{3/2}	⁴ I _J	J = 15/2-9/2	F		
	⁴ I _{13/2}	⁴ I _{15/2}		F	1530	NIR
Tm	¹ G ₄	³ H _J	J = 6-4	P		
Yb	² F _{5/2}	² F _{7/2}		F	980	NIR

^a Plusieurs états excités.

^b Gammes des valeurs de J indiquées au niveau du côté droit.

^c P : phosphorescence; F : fluorescence.

^d Longueurs d'ondes approximatives des états d'émission les plus intense ou gammes d'émission.

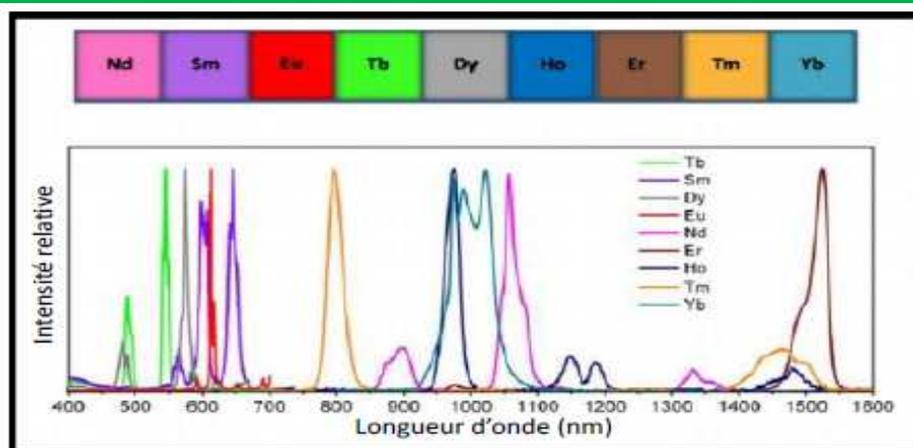


Figure I-18 : Spectres d'émission normalisés de complexes luminescents en solution.^[33]

Cette finesse spectrale des raies d'émission des ions lanthanides en fait un atout par rapport aux propriétés spectroscopiques de chromophores organiques^[34-35], des clusters de métaux de transition^[36], des complexes de métaux de transition^[37] ou des Quantum Dots^[38] qui présentent des raies d'émission bien plus larges.

A noter que le taux de désexcitation non-radiative dépend de la présence de vibrateurs moléculaires de type O-H, N-H, C-H dans la première sphère de coordination de l'ion lanthanide. Ceci entraîne une diminution de la luminescence et est appelé généralement "quenching"^[39].

La luminescence des ions lanthanides "isolés" est donc faible^[40], ils ne réémettent qu'une petite partie de l'énergie d'irradiation. Le paragraphe suivant envisage les voies conventionnelles de sensibilisation.

I.8 Sensibilisation et Optimisation du rendement quantique

I.8.1 Définitions des polymères de coordination à base de terres rares

Le terme polymère de coordination est utilisé pour la 1^{ère} fois en 1964 par J-C Bailar. Ce terme définit un composé de coordination où un ligand forme un pont entre les centres métalliques, où chaque métal relie plus d'un ligand pour former un réseau infini de centres métalliques. Un "polymère de coordination" désigne une espèce polymérique de dimensionnalité ($D = 1,2,3$)^[41]. Parfois, le terme anglophone Metal-Organic Framework est utilisé à la place de polymère de coordination pour désigner des composés poreux ou de dimensionnalité $D = 3$.

Nous distinguons des composés homonucléaires qui contiennent un seul type d'ion métallique dans leur structure et des composés hétéronucléaires qui contiennent deux ou plusieurs ions métalliques différents. En raison du caractère interne des orbitales 4f de valence et des propriétés chimiques similaires des ions lanthanides, il est parfois possible de synthétiser des composés hétéronucléaires dans lesquels les différents ions lanthanides sont répartis de façon aléatoire sur les sites métalliques de la structure cristalline (Figure I-19)^[42-43].

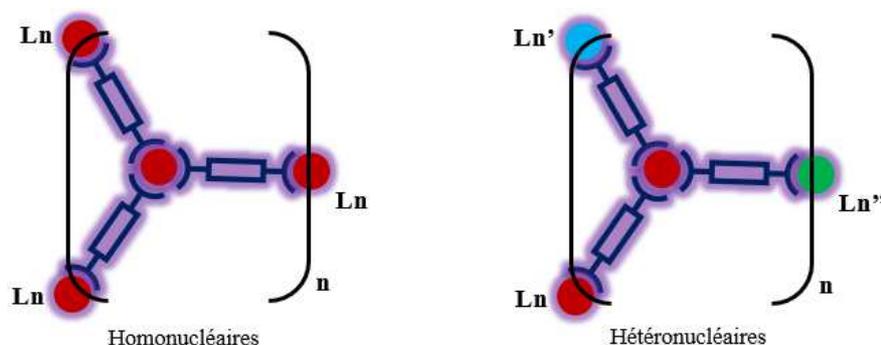


Figure I-19 : Composés homonucléaires et hétéronucléaires.

I.8.2 Spectres d'émission des composés homonucléaires à base de lanthanides

Les propriétés d'émission des ions lanthanides couvrent toute la gamme spectrale de l'UV au NIR. Des spectres d'émission typiques de certains ions lanthanides sont brièvement décrits ci-dessous. Selon l'environnement chimique des ions, la forme des spectres peut être légèrement différente, mais les énergies des transitions restent relativement inchangées.

a) ion Sm^{3+} .

L'émission des ions Sm^{3+} est située dans la région spectrale rouge-orange et consiste en la transition de l'état excité ${}^4\text{G}_{5/2}$ ($\approx 18\,000\text{ cm}^{-1}$) vers l'état fondamental ${}^6\text{H}_J$ ($J = 5/2, 7/2, 9/2$ et $11/2$). Les bandes d'émissions de l'ion Sm^{3+} correspondantes sont centrées respectivement vers 564 nm (${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$), 598 nm (${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$), 645 nm (${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$) et 710 nm (${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$) (figure I-20).^[44]

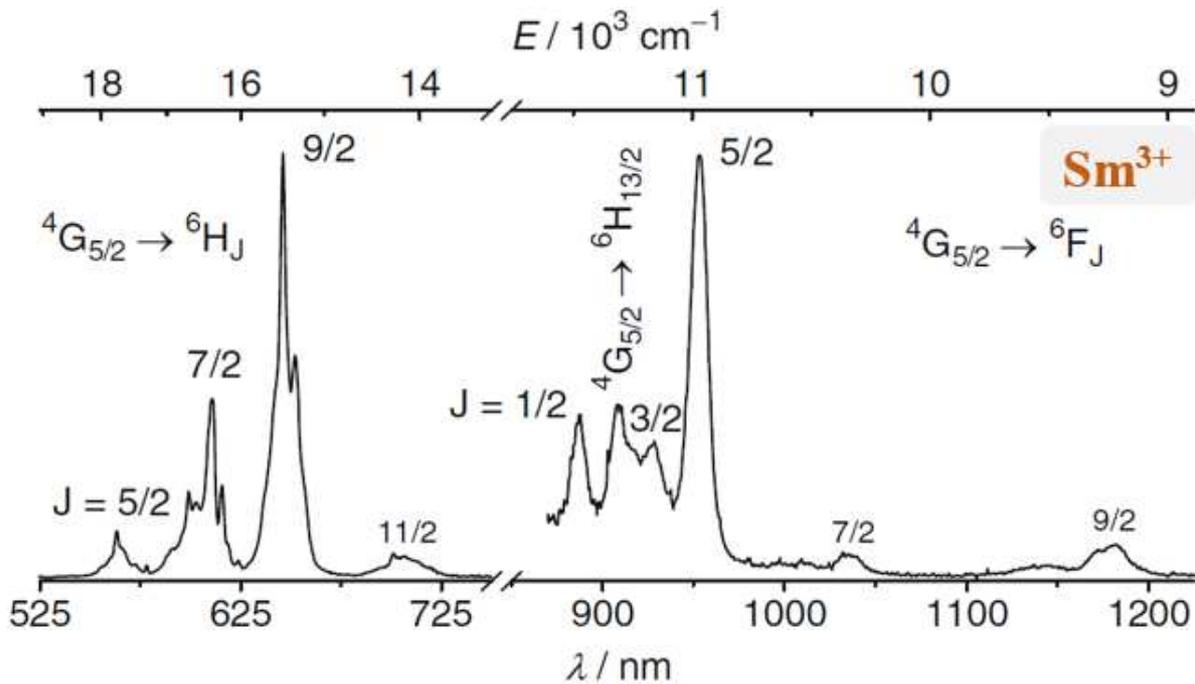


Figure I-20 : Spectre d'émission de l'ion Sm^{3+} .^[44]

b) ion Eu^{3+} .

L'émission de l' Eu^{3+} est habituellement observée dans la région du rouge. Les lignes correspondent aux transitions de l'état excité (${}^5\text{D}_0$) ($E \approx 17\,000\text{ cm}^{-1}$) vers l'état fondamental (${}^7\text{F}_J$ $J = 0-6$) (Figure I-21).^[44] Comme le niveau ${}^5\text{D}_0$ ne peut pas être divisé par le champ cristallin ($J = 0$), les transitions d'émission correspondent à 580 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$), 592 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$), 615 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$), 650 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$), 693 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$), 741 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_5$) et 805 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_6$). L'émission principale de l'ion Eu^{3+} est le plus souvent concentrée dans la transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, alors que le pic à 805 nm est habituellement difficile à observer. Parfois, on peut aussi observer l'émission à partir de niveaux plus élevés ${}^5\text{D}_0$, tels que ${}^5\text{D}_1$ et ${}^5\text{D}_2$.

Tableau I-7 : Transitions de luminescence de l'ion Eu^{3+}			
Transition	Longueur d'onde (nm)	Intensité	Commentaires
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$	580	faible	Hautement interdite, non dégénérée
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$	592	forte	Permise, indépendante de l'environnement
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$	615	forte	Hypersensible, interdite s'il y a un centre d'inversion
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$	650	très faible	Interdite
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$	693	moyenne	Permise sauf s'il y a un centre d'inversion
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_5$	741	très faible	Interdite
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_6$	805	faible	Permise sauf s'il y a un centre d'inversion

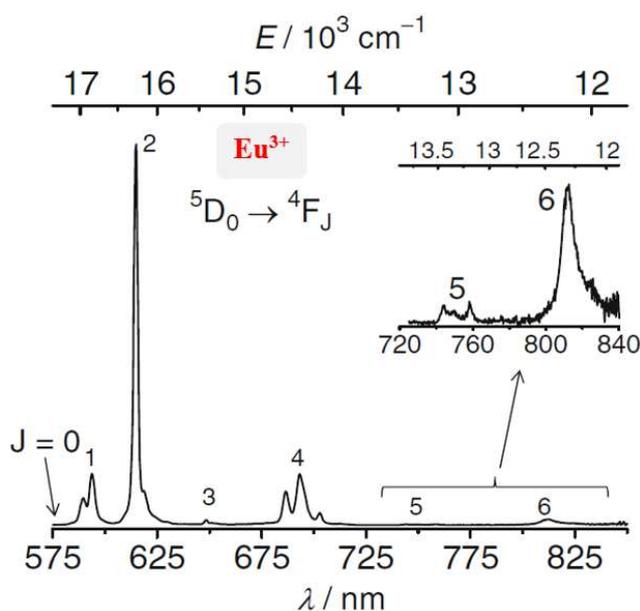
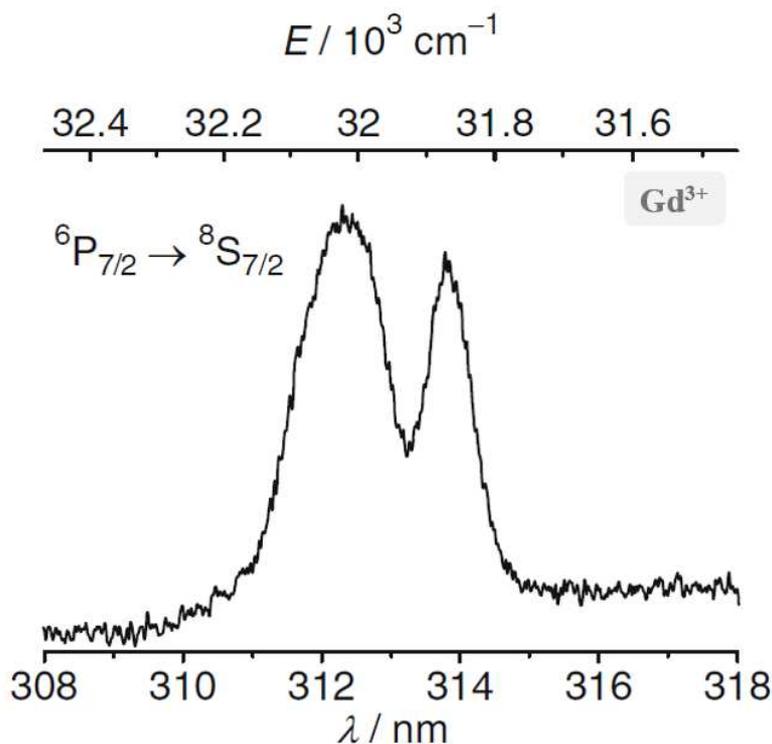


Figure I-21 : Spectre d'émission de l'ion Eu^{3+} .^[44]

c) ion Gd^{3+} .

L'ion Gd^{3+} a un état fondamental très stable (${}^8\text{S}_{7/2}$) et l'énergie du niveau excité (${}^6\text{P}_{7/2}$) est supérieure à $32\,000 \text{ cm}^{-1}$. Par conséquent, l'émission du Gd^{3+} est dans la région spectrale ultraviolette (Figure I-21).^[44] Par ailleurs, la bande phosphorescente des spectres d'émission du composé contenant du Gd à 77 K est utile pour estimer l'état triplet de l'énergie du ligand.^[45]


 Figure I-22 : Spectre d'émission de l'ion Gd³⁺.^[44]
b) ion Tb³⁺.

L'ion Tb³⁺ est généralement un bon émetteur vert. Les lignes d'émission correspondent aux transitions de l'état excité (⁵D₄) ($E \approx 20\,000 \text{ cm}^{-1}$) vers l'état fondamental (⁷F_J J = 6-0) (Figure I-23).^[44] En raison des valeurs de J élevées, le champ cristallin lève la dégénérescence des niveaux dans de nombreux sous-niveaux qui résultent en un spectre d'émission compliqué. Les bandes d'émission sont habituellement observées vers 490 nm (⁵D₄ → ⁷F₆), 550 nm (⁵D₄ → ⁷F₅), 585 nm (⁵D₄ → ⁷F₄), 624 nm (⁵D₄ → ⁷F₃), 653 nm (⁵D₄ → ⁷F₂), 670 nm (⁵D₄ → ⁷F₁) et 684 nm (⁵D₄ → ⁷F₀) et la transition ⁵D₄ → ⁷F₅ (550 nm) est dominante. Par conséquent, les complexes de terbium (Tb) sont couramment utilisés comme émetteurs de vert clair.

 Tableau I-8 : Transitions de luminescence de l'ion Tb³⁺

Transition	Longueur d'onde (nm)	Intensité	Commentaires
⁵ D ₄ → ⁷ F ₆	490	faible	très faible
⁵ D ₄ → ⁷ F ₅	550	faible	très faible
⁵ D ₄ → ⁷ F ₄	585	faible	sensible à l'environnement
⁵ D ₄ → ⁷ F ₃	624	moyenne	forte activité optique
⁵ D ₄ → ⁷ F ₂	653	Moyenne – forte	hypersensible, activité optique moyenne
⁵ D ₄ → ⁷ F ₁	670	forte	forte activité optique
⁵ D ₄ → ⁷ F ₀	684	Moyenne – forte	hypersensible

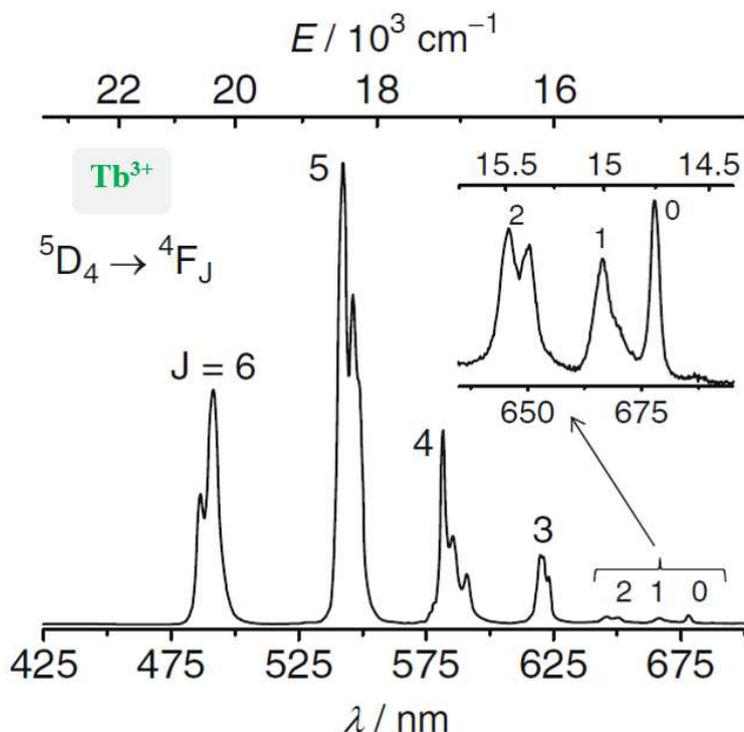


Figure I-23 : Spectre d'émission de l'ion Tb^{3+} .^[44]

d) ion Dy^{3+} .

L'émission des ions Dy^{3+} provient de la transition de l'état excité $^4F_{9/2}$ ($E \approx 21\,000\text{ cm}^{-1}$) vers l'état fondamental 6H_J ($J = 15/2, 13/2, 11/2$ et $9/2$). Les bandes d'émission sont localisées autour de 480 nm ($^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$), 575 nm ($^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$), 660 nm ($^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$) et 760 nm ($^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$), respectivement et la transition à 575 nm ($^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$) est dominante (Figure I-24).^[44]

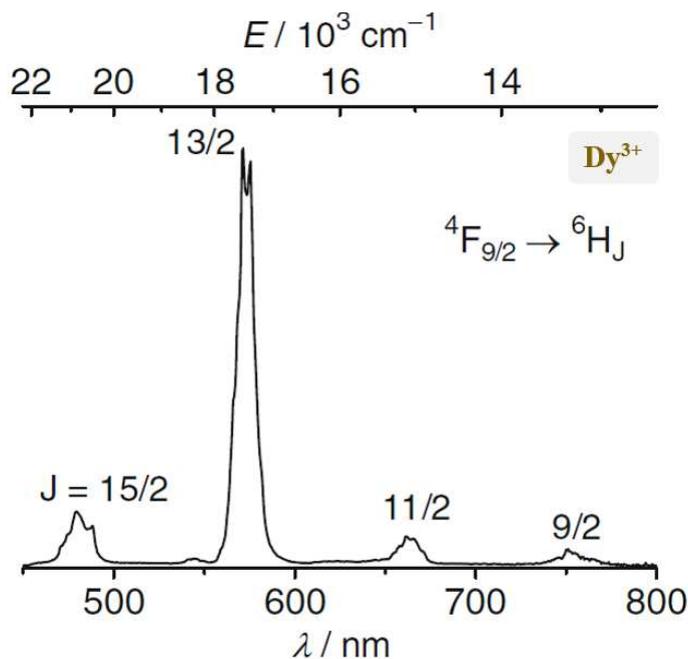


Figure I-24 : Spectre d'émission de l'ion Dy^{3+} .^[44]

I.9 Effet antenne ou Sensibilisation de luminescence

Comme déjà mentionné, pendant de nombreuses années, une stratégie populaire pour générer des capteurs hautement luminescents a été d'incorporer des ions lanthanides (Ln) dans une matrice supramoléculaire fonctionnelle. Des ions tels qu'Eu (III) et Tb (III) sont des luminophores attractifs en raison de leur étroite émission spectrale, même en solution. Malheureusement, les transitions électroniques sont interdites, conduisant ainsi à une faible absorbance et les rendements quantiques sont également faibles.

Une façon courante de contourner ce problème est la complexation du lanthanide par un ligand fortement absorbant. Un transfert d'énergie du ligand à l'état excité au niveau d'énergie approprié du métal est possible. Ce couplage conduit à une forte augmentation de la luminescence et est connu sous le nom d'effet antenne^[46].

Le mécanisme de l'effet d'antenne se décompose en trois étapes : tout d'abord le ligand est excité par une source lumineuse (le plus souvent dans le proche UV) et passe de l'état fondamental singulet S_0 à l'état excité singulet S_1 . Le ligand passe de l'état singulet S_1 à l'état triplet T_1 ($^1\pi\pi^* \rightarrow ^3\pi\pi^*$). Le ligand transfère ensuite l'énergie à l'ion lanthanide qui se désexcite radiativement. Le transfert d'énergie entre le ligand et l'ion lanthanide n'est pas total, il se peut que le ligand récupère une partie de son énergie et la restitue ensuite sous forme de phosphorescence ou de phénomènes non radiatifs.

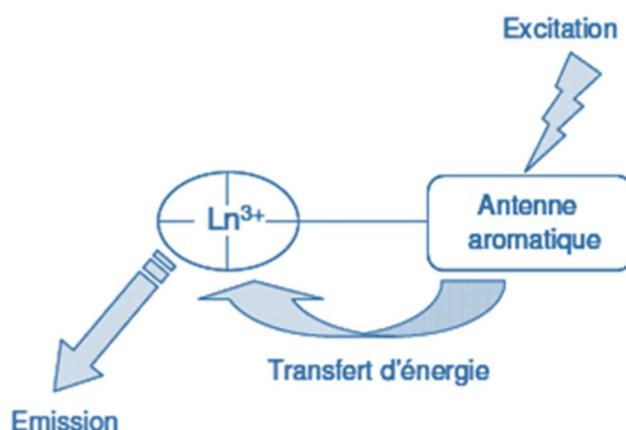


Figure I-25 : Principe de l'effet d'antenne conduisant à la luminescence d'un complexe de lanthanide.

Le diagramme de Jablonski rapporté dans la (Figure I-26) illustre cet effet. Il montre la migration de l'énergie des états singulet et triplet du ligand vers les niveaux excités 4f de la terre rare. Les terres rares bénéficient alors d'une excitation plus importante.

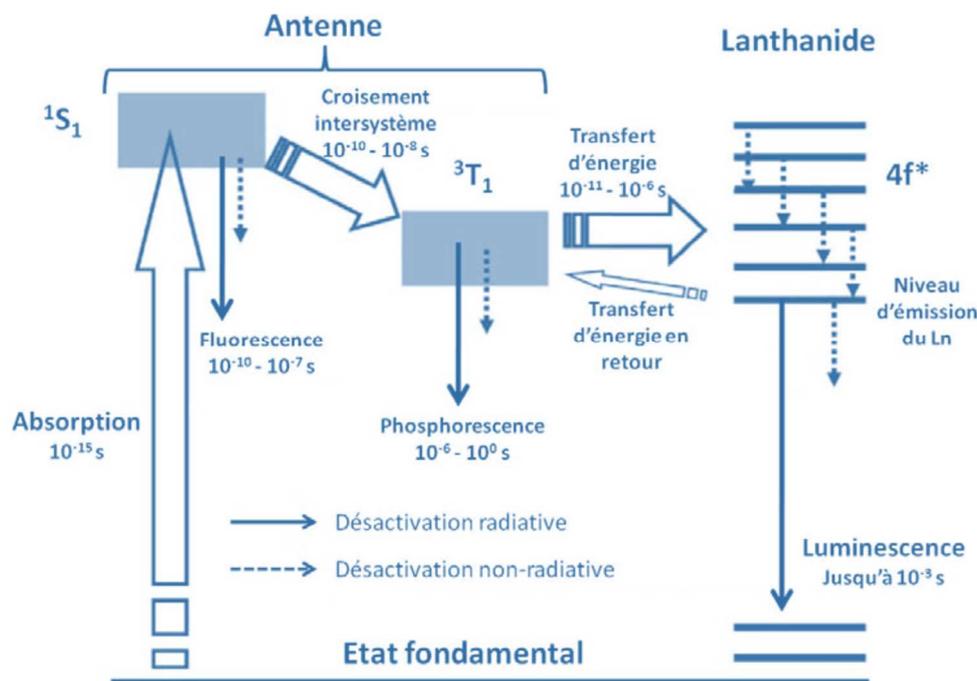


Figure I-26 : Diagramme simplifié caractérisant les principaux transferts énergétiques durant la sensibilisation de la luminescence des lanthanides via les ligands de leurs sphères de coordination.^[32]

Le rendement quantique intrinsèque associé à l'excitation directe sur les bandes lanthanides ou niveaux d'énergie 4f est alors noté :

$$Q_{Ln}^{Ln} = \frac{K_{rad}}{K_{obs}} = \frac{\tau_{obs}}{\tau_{rad}}$$

Ce rendement intrinsèque dépend de l'écart énergétique entre le niveau excité le plus bas (émissif) et le plus haut sous-niveau du multiplet fondamental du métal. Plus cet écart est grand, plus la probabilité de désexcitation vibrationnelle est faible. Au regard de la Figure I-15, il apparaît clairement que les ions Eu^{3+} ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_6$ $\Delta E \sim 12\,300\text{ cm}^{-1}$), Gd^{3+} ($^6\text{P}_{7/2} \rightarrow ^8\text{S}_{7/2}$ $\Delta E \sim 32\,200\text{ cm}^{-1}$), Tb^{3+} ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_0$ $\Delta E \sim 14\,800\text{ cm}^{-1}$) et Yb^{3+} ($^5\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ $\Delta E \sim 10\,250\text{ cm}^{-1}$) sont les meilleurs candidats. Le rendement quantique global désigne quant à lui la qualité de l'émission du lanthanide lors de l'excitation des niveaux énergétiques du ligand, il est noté :

$$Q_{Ln}^L = Q_{Ln}^{Ln} \times \eta_{sens} \text{ où } \eta_{sens} \text{ est l'efficacité de la sensibilisation}^{[47]}.$$

En absence de désexcitation non radiative, ce qui est rarement le cas, $k_{rad} = k_{obs}$ et le rendement quantique intrinsèque est donc de 1. Quelques exemples sont présents dans la littérature notamment un benzoate de terbium qui présente un rendement quantique global de 100%^[48].

Ces valeurs élevées de rendement quantique sont permises par un positionnement adéquat du niveau triplet du ligand par rapport aux niveaux accepteurs de la terre rare considérée^[49]. En 1997, Latva et al. ont publié une étude expérimentale fournie dont le but était

d'estimer la position idéale de l'état triplet par rapport aux niveaux énergétiques des ions Tb³⁺ et Eu³⁺. L'étude a été réalisée sur plus de 40 ligands, l'énergie associée à l'état triplet étant modulée par le greffage de divers substituants. Une règle empirique a été proposée à partir de ces travaux : typiquement, le gap énergétique doit être supérieur à 1850 cm⁻¹ pour les ions Tb³⁺ et compris entre 2500 à 4800 cm⁻¹ pour les ions Eu³⁺^[50]. Cette condition peut être étendue aux autres ions lanthanides. Lorsque les niveaux donneurs et accepteurs sont trop proches en énergie, des phénomènes de transfert en retour s'opèrent et la sensibilisation est amoindrie.

D'une manière générale et pour un même ligand le rendement quantique du terbium est souvent supérieur à celui de l'euporium. Cette tendance est intrinsèque à la nature de la terre rare et reflète une plus faible différence énergétique entre les niveaux émetteurs et fondamental, de l'euporium qui est ainsi plus susceptible de subir les désexcitations vibrationnelles.

Avant de conclure cette partie, il faut noter qu'un composé avec un rendement quantique global élevé n'est pas forcément très lumineux. Rentre également en ligne de compte la capacité d'absorption du sensibilisateur. Dans le contexte de luminophores à base de terres rares, il est nécessaire d'estimer l'intensité de la luminescence. Les grandeurs physiques adaptées à cette quantification sont :

☛ la luminance (L en Cd/m²) qui tient compte de la diffusion étendue selon la direction d'observation en fonction de l'aire apparente de la substance luminescente

☛ l'illuminance (IL en Cd/W) qui est le rapport entre la luminance de la substance et le flux de la lampe UV.

La définition de ces grandeurs photométriques est illustrée à l'aide de la figure I-27.

En première approximation, nous pouvons relier le coefficient d'absorption du ligand et le rendement quantique global du système par la relation de proportionnalité suivante^[51] :

$$IL (Cd/W) \text{ ou } L (Cd/m^2) \propto \varepsilon_{\lambda} \times Q_{Ln}^L$$

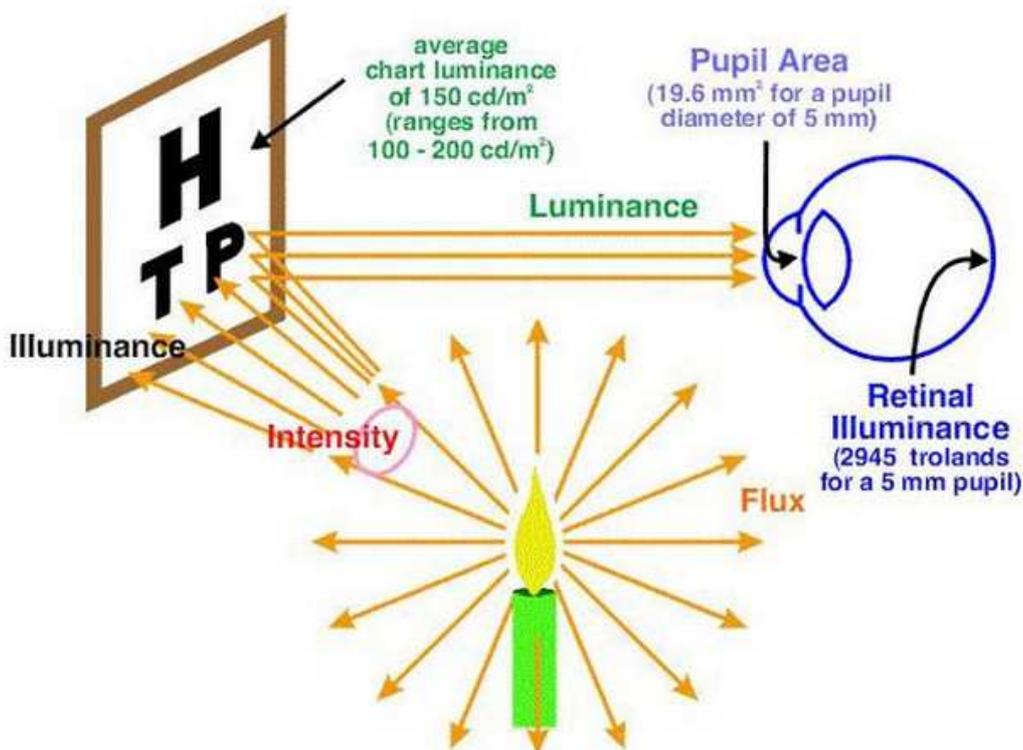


Figure I-27 : Schéma illustrant les différentes quantités photométriques comme le flux, l'intensité, l'illuminance et la luminance.^[52]

I.10 Propriétés de luminescence des composés hétéronucléaires

I.10.1 Transfert Tb³⁺ - Eu³⁺

L'un des premiers composés hétéronucléaires de polymères de coordination à base de terres rares contenant simultanément du Tb³⁺ et de l'Eu³⁺ est [(Eu,Tb)(C₆H₈O₄)₃(H₂O)₂](C₁₀H₈N₂) publié dans la littérature en 2009 par C. L. Cahill *et al.*^[53] Le facteur déterminant l'efficacité du transfert est la distance entre les sites métalliques. Pour le couple Tb-Eu, il est communément admis que 10 Å est un seuil au-delà duquel le transfert d'énergie devient moins efficace. Dans ce cas, l'ion Tb³⁺ dans son état excité transmet une grande partie de son énergie de relaxation au niveau excité de l'Eu³⁺ (Figure I-28). Dans ce cas, la luminescence du terbium est amoindrie tandis que celle de l'euporium est exacerbée.

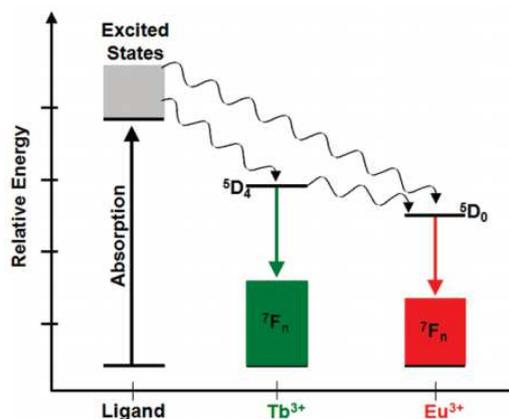
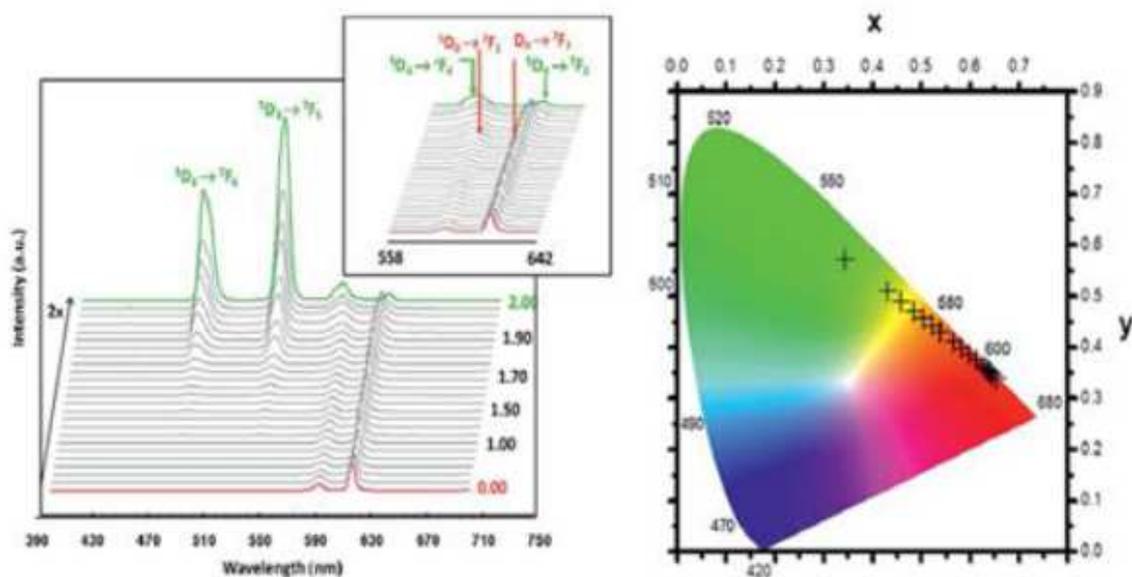


Figure I-28 : Diagramme de transfert d'énergie.

Notre groupe a préparé des polymères de coordination de formule générale $[Eu_{2-2x}Tb_{2x}(C_8O_4H_4)_3(H_2O)_4]_{\infty}$ et a étudié leurs propriétés de luminescence en détail. Cette étude révèle qu'il y a un double processus de transfert d'énergie dans le système (Ligand \rightarrow Tb et Tb \rightarrow Eu) (Figure I-29) et que l'évolution des propriétés colorimétriques et spectroscopiques en fonction du rapport Tb/Eu est non-linéaire^[43].



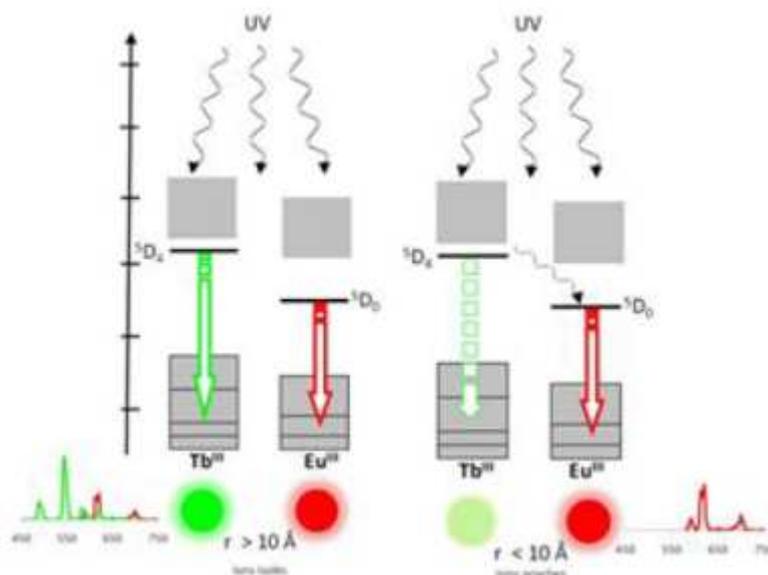


Figure I-29 : Représentation des propriétés de luminescence et des transferts énergétiques dans le système $Tb^{3+} - Eu^{3+}$ au sein d'un composé hétéro-nucléaire.

Il est possible de mesurer l'efficacité du transfert entre les terres rares (en mesurant les temps de vie du donneur (Tb^{3+}) en présence (ou en absence (de l'accepteur (Eu^{3+})) :

$$\eta_{ET} = 1 - \frac{\tau_{obs}}{\tau_0}$$

Pour rappel cette efficacité est également définie par la théorie de Förster :

$$\eta_{ET} = \frac{1}{1 + \left(\frac{R_{Ln-Ln'}}{R_0}\right)^6}$$

R_0 est la distance pour laquelle le processus de transfert est égal à 50%, elle dépend de la nature de chaque couple et surtout du recouvrement entre le spectre d'émission du donneur et le spectre d'absorption de l'accepteur. La gamme de distance moyenne $R_{Ln-Ln'}$ entre terres rares au sein de la structure étudiée peut alors être déduite à partir de cette dernière expression. L'exploitation de ce phénomène mène à l'éventuelle optimisation du rendement quantique d'un système luminescent mais également à sa caractérisation par la corrélation structure-luminescence.

I.10.2 Transfert $Gd^{3+} - Tb^{3+}$ ou $Gd^{3+} - Eu^{3+}$

L'ion trivalent Gd^{3+} optiquement non actif agit comme diluant optique dans les composés hétéronucléaires. A partir de l'étude des composés mixtes (Gd/Tb), il est possible d'obtenir la durée de vie τ_0 et de l'utiliser pour calculer le rendement du transfert d'énergie pour les composés mixtes (Tb/Eu). Cette étude (Figure I-30) a aussi montré que :

(1). L'addition de l'ion trivalent Gd^{3+} optiquement inactif provoque une augmentation de la distance moyenne entre l'ion luminescent (Tb^{3+} ou Eu^{3+}) sans perturber la structure cristalline.

(2). Pour certains ligands à effet d'antennes, une dilution n'est bénéfique que jusqu'à un certain niveau, au-delà de cette limite, on assiste à une diminution de l'intensité de la luminescence^[54]. Par conséquent, il est possible d'utiliser un de ces ions optiquement non actif moins coûteux (Gd^{3+} , La^{3+} , Lu^{3+} ou Y^{3+}) pour améliorer l'intensité de la luminescence en remplaçant les ions luminescents coûteux (Tb^{3+} ou Eu^{3+}).

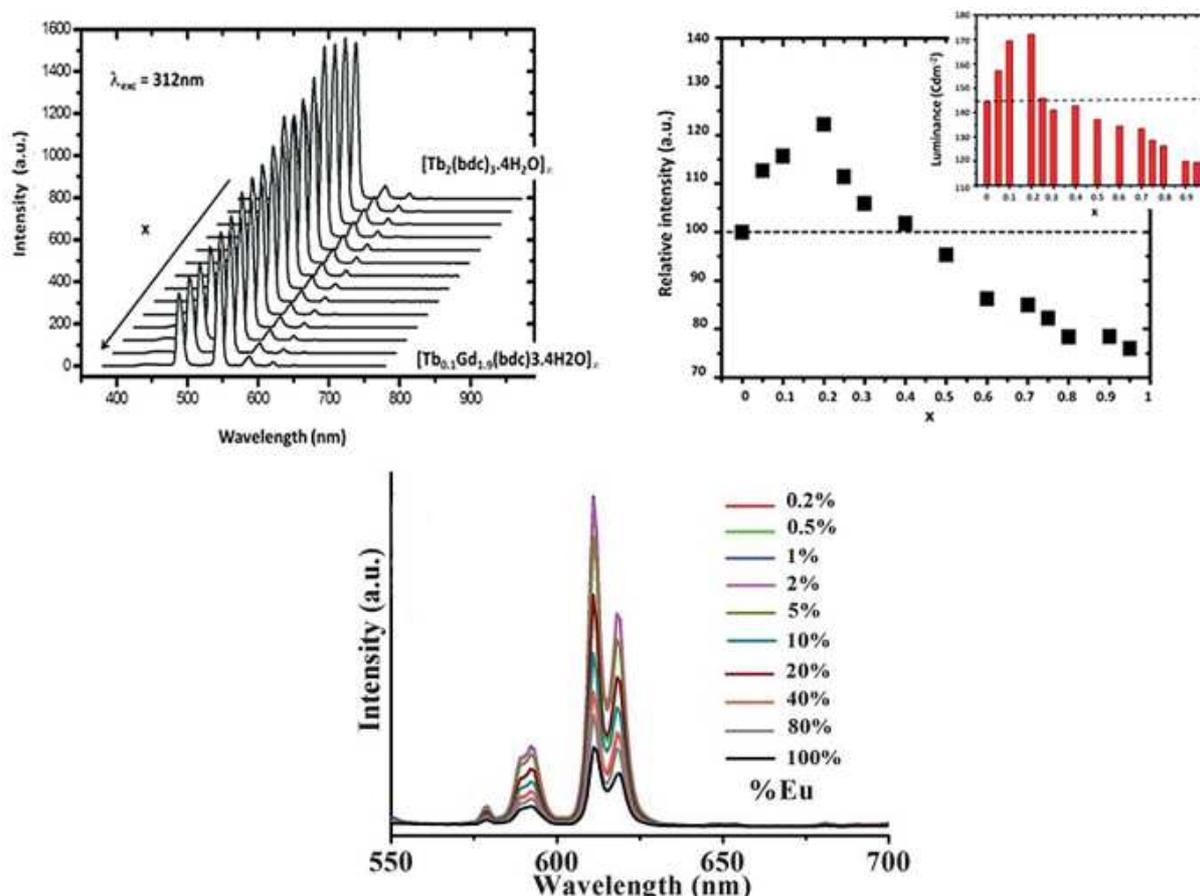


Figure I-30 : à gauche spectre d'émission, à droite, intensité intégrée et en insert à droite luminance (Cd/m^2) du composé $[Gd_{2x}Tb_{2-2x}(C_6H_8O_4)_3(H_2O)_4]$ en fonction de x sous excitation UV à 312 nm. Et en bas, variation de l'intensité de luminescence en fonction de la teneur en ion europium.

I.10.3 Autres types de composés hétéro-nucléaires

Les composés de coordination hétéro-nucléaires à base de lanthanides présentent des propriétés de luminescences fascinantes. C'est pourquoi de nombreuses recherches sont actuellement menées dans ce domaine. Ainsi, beaucoup de composés hétéro-nucléaires à base de terres rares ont été étudiés par différents groupes de recherche ci-dessous :

☞ Zheng Z.-P. *et al* ont synthétisé une série de composés hétéro-nucléaires $\{[La_xEu_yTb_{1-x-y}(BTPCA)(H_2O)], 2DMF, 3H_2O\}_\infty$ (BTPCA symbolise le 1,1',1''-(benzene-1,3,5-triyl)tripiperidine-4-carboxylate) qui peuvent être excités par des longueurs d'onde d'excitation différentes et présentent une couleur d'émission accordable du rouge au vert.^[55]

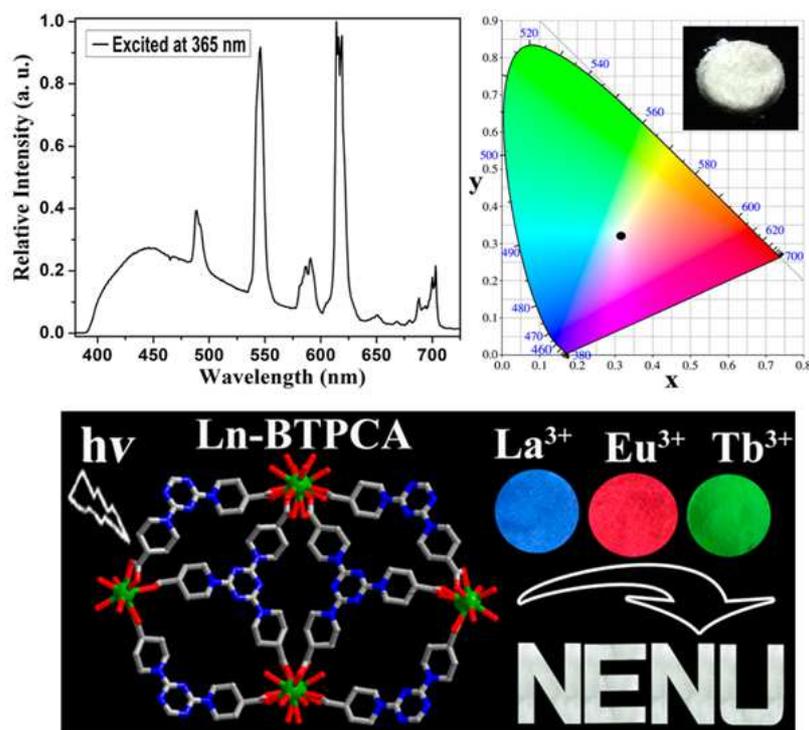


Figure I-31 : Spectre d'émission (à gauche), Diagramme trichromatique (à droite), photographie du composé (en médaillon en bas) sous excitation UV à 365 nm du composé trinucéaire $La_{0,6}Eu_{0,1}Tb_{0,3}(BTPCA)$.

➔ K. Müller-Buschbaum et ses collaborateurs aussi ont synthétisé une série de composés de formule chimique générale $\{[Gd_{2-x}Eu_xTb_yCl_6(bipy)_3], 2bipy\}_n$ (bipy symbolise la 4,4'-bipyridine), qui présentent une variation de couleur linéaire du vert au rouge orangé^[56].

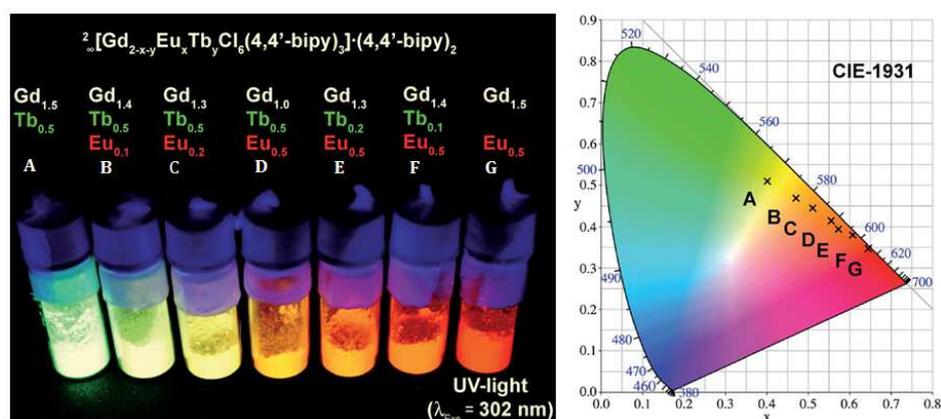


Figure I-32 : Photoluminescence et diagramme trichromatique de la série $\{[Gd_{2-x}Eu_xTb_yCl_6(bipy)_3], 2bipy\}_n$ sous la lumière UV à 302 nm.

➔ Notre groupe a également étudié les composés hétéro-nucléaires de formule chimique générale $[Er_{2-2x}Yb_{2x}(C_8O_4H_4)_3(H_2O)_4]_n$ pour leurs propriétés de luminescence, dans le proche IR^[57] et préparé un grand nombre de composés de formule chimique générale $[Tb_{2-x}$

$y\text{Eu}_x\text{La}_y(\text{C}_8\text{O}_4\text{H}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4]_\infty$ qui présentent une grande variété de propriétés lumineuses (Figure I-33) [58]

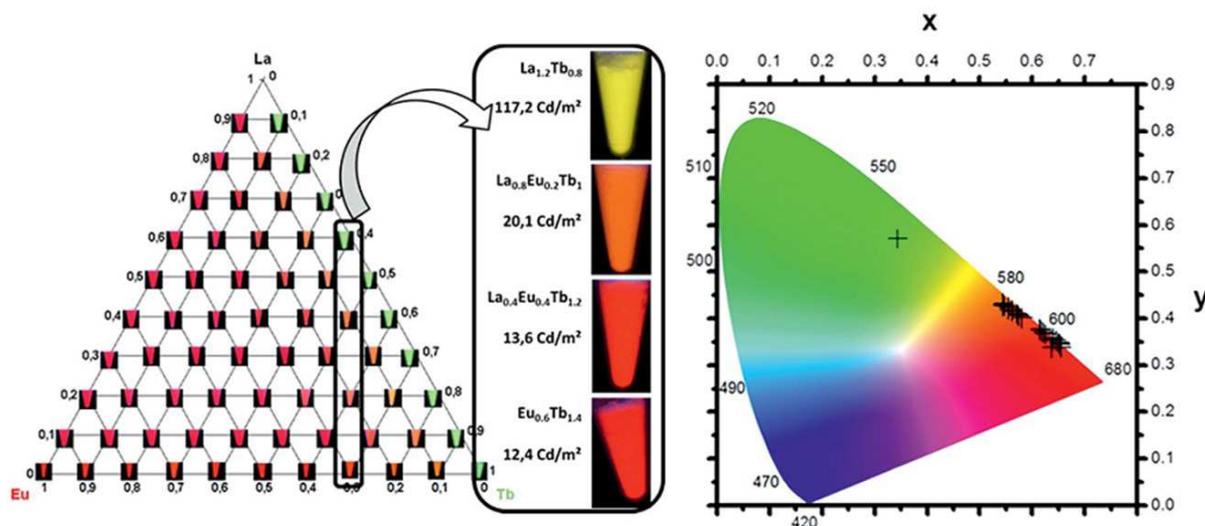


Figure I-33 : Luminescence des composés de la série $[\text{Tb}_{2x}\text{Eu}_{2y}\text{La}_{2-2x-2y}(\text{bdc})_3(\text{H}_2\text{O})_4]$ ($0 \leq x, y \leq 1$).

I.11 Phénomène du quenching

Le quenching de luminescence est caractérisé par un mélange complexe de phénomènes de diverses natures qui atténuent l'émission lumineuse. En premier lieu, nous citerons les phénomènes de réabsorption ou relaxation croisée^[59,60] pour les composés solides mononucléaires (Tb^{3+} , Eu^{3+} , Dy^{3+} , Sm^{3+}). Les transferts intermétalliques entre paires $\text{Ln}^{3+} - \text{Ln}^{3+}$ engendrent la réduction de probabilité de transition en particulier celles de hautes énergies (ex : transition dans le bleu, $\lambda_{\text{em}} = 416 \text{ nm}$, des ions $\text{Tb}^{3+} {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$ ^[61]). La stratégie à mettre en place pour s'affranchir de la relaxation croisée est alors de réduire la probabilité de transfert entre les paires en les dissociant par introduction d'un ion optiquement inactif (La^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+} , Lu^{3+}) visant à contrôler la concentration locale des ions actifs. D'autres mécanismes non moléculaires et plus triviaux ont lieu, comme les phénomènes d'absorption, ou d'atténuation de la lumière incidente sur les centres luminescents, c'est-à-dire les effets d'écrantage.

La luminescence des ions lanthanides peut être affectée comme nous l'avons vu par la présence de "quencher" vibrationnels que ce soit au sein de matrice solide (association à des ligands) ou en solution (interaction avec les solvants). Ces désexcitations multi-phonons qui sont les principales causes de quenching sont soumises au mécanisme de Förster. L'interaction est donc fonction de la distance métal-ligands ou métal-solvants^[61].

Hormis le transfert en retour thermo-dépendant lié à un mauvais positionnement de l'état triplet du ligand, un phénomène de quenching très efficace est apporté par les groupements O-H, voire

C-H. Il est maintenant établi que la désexcitation est fonction du nombre de phonon correspondant au gap énergétique de l'ion lanthanide^[28]. Ainsi, un écart énergétique faible entre niveaux émetteurs et récepteurs (typiquement pour les ions Yb^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} mais aussi Sm^{3+} et Dy^{3+}) engendre un nombre faible d'intermédiaires vibrationnels, le quenching est alors efficace. L'écart d'énergie entre les modes vibratoires des groupements O-H est de l'ordre de 3600 cm^{-1} . Le remplacement de l'atome d'hydrogène par son isotope deutérium O-D permet de réduire cet écart à 2200 cm^{-1} . Pour un même ion lanthanide, le nombre d'intermédiaires sera donc plus important dans le cas d'un vibreur O-D (Figure I-34), minimisant ainsi les désexcitations non radiatives, ce qui se traduit physiquement par des temps de vie et des rendements quantiques plus importants.

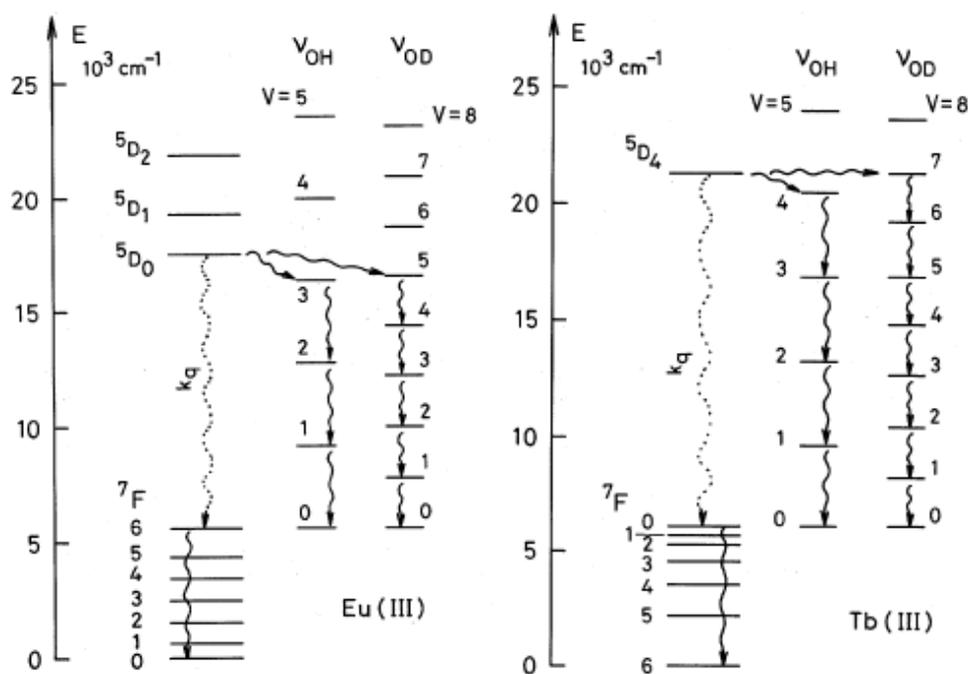


Figure I-34 : Désexcitations vibrationnelles de complexes à base d' Eu^{3+} et Tb^{3+} en solution dans H_2O et D_2O .^[51]

En toute logique, pour s'affranchir du quenching vibrationnel, les complexes doivent être solubilisés dans des solvants deutérés et synthétisés à partir de ligands deutérés. Bien entendu, pour une raison économique évidente, cette alternative ne constitue pas une stratégie raisonnable d'optimisation de la luminescence.

Elle peut toutefois être exploitée analytiquement pour déterminer le taux d'hydratation des ions. De nombreux travaux ont établi sur cette base une bibliothèque de relations^[62-66] en fonction du métal (Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Yb^{3+}) et du type de ligand (suivant les contenus en N-H, C-H, O-H). Nous retiendrons pour l'ion Eu^{3+} la relation simplifiée suivante puisque bien adaptée à notre contexte :

$$q = A(K_{OH} - K_{OD}) \qquad K_{OH} = \frac{1}{\tau_{OH}} \text{ et } K_{OD} = \frac{1}{\tau_{OD}}$$

Où q est le nombre de molécules d'eau dans la sphère de coordination du métal, A est une constante empirique de valeur 1,05 H₂O/ms pour Eu (4,2 H₂O/ms pour Tb). Les valeurs τ_{OH} et τ_{OD} correspondent respectivement au temps de vie de luminescence du complexe étudié dans un solvant protoné et deutéré.

Le meilleur moyen de s'affranchir du quenching vibrationnel est de concevoir autour du métal un environnement rigide et protecteur vis-à-vis des milieux solvants (encapsulation). Les liaisons H inter- et intramoléculaires dans les édifices solides permettent de réduire efficacement les degrés de liberté des vibrateurs.

Références bibliographiques

- [1] N. Maindron, "Synthèse de sondes lanthanidiques luminescentes : applications au marquage covalent et à la détection de biomolécules". *Chimie organique. Université de Rouen*, **2012**.
- [2] a) V. A. G. Rivera, F. A. Ferri, and E. Marega Jr, *Chemistry "Plasmonics - Principles and Applications"*, **2012**.
b) A. J. Freeman and Watson, *Phys. Rev.* 127, 2058, **1962**.
- [3] a) Cotton, Simon. *Lanthanide and Actinide Chemistry*, *John Wiley Sons Ltd*, **2006**.
b) J.-C. G. Bünzli and S. V. Eliseeva, in *Lanthanide Luminescence*, 7, 1-45, **2010**
- [4] Y. Q. Jia, *Solid Chem*, 95, 184-187, **1991**.
- [5] R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.*, 45, 581, **1968**.
- [6] M. Baaden, M. Burgard, C. Boehme, AND G. Wipff, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3, 1317-1325, **2001**.
- [7] P. Maestro, "Luminophores à base de terres rares pour l'éclairage et l'affichage", *Collège Fr.*, mars **2005**.
- [8] Les barres phosphorescentes et leurs variétés, <http://www.premiumorange.com/barres.phospho>, **2011**.
- [9] J. C. B. Bünzli, *Chem Rev*, 110, 2729, **2010**.
- [10] V. Fernández-Moreira, B. Song, V. Sivagnanam, A.-S Chauvin, C. D. B. Vandevyver, M. Gijis, I. Hemmilä, H.-A. Lehrd and J.-C. G. Bünzli, *The Analyst*, 135, 42-52, **2010**.
- [11] W. M. Yen, S. Shionoya, and H. Yamamoto, *Phosphor Handb. 2nd Ed CRC Press*, **2006**.
- [12] S. V. Eliseeva and J.-C. G. Bünzli, *Chem Soc Rev*, 39, 189-227, **2010**.
- [13] J. Kido and Y. Okamoto, *Chem. Rev.*, 102, 2357-2368, **2002**.
- [14] I. Hemmilä and V. Laitala, *J. Fluoresc.*, 15, 529-542, **2005**.
- [15] A. Beeby, S. W. Botchway, I. M. Clarkson, S. Faulkner, A. W. Parker, D. Parker and J. A. G. Williams, *J. Photochem. Photobiol. B*, 57, 83-89, **2000**.
- [16] K. Kuriki, Y. Koike, and Y. Okamoto, *Chem. Rev.*, 102, 2347-2356, **2002**.
- [17] S. Faulkner, S. J. A. Pope, and B. P. Burton-Pye, *Appl. Spectrosc. Rev.*, 40, 1-31, **2005**.
- [18] N. Kaltsoyannis and P. Scott, *F Elem. Oxf. Univ. Press Inc*, New York, **1999**.
- [19] B. Valeur, *Invitation à la fluorescence moléculaire*, *Boeck Ed.*, ISBN : 2804145972, **2004**.
- [20] a) J. C. G. Bünzli and G. R. Choppin, *Elsevier*, 219-293, **1989**. b) C. Neaime, Thèse de doctorat, INSA RENNES-France, **2015**.
- [21] M. Sauer, J. Hofkens, and J. Enderlein, *Handb. Fluoresc. Spectrosc. Imaging - Basic Princ. Fluoresc. Spectrosc. Wiley-VCH Verl. GmbH Co KGaA*, 1-30, **2011**.
- [22] a) D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.*, 21, 836-850, **1953**.
b) J.-C. G. Bünzli and S. V. Eliseeva, in *Lanthanide Luminescence*, 7, 1-45, **2010**.
- [23] J.-C. Bünzli, *Rare Earths Madr. Editor. Complut.*, **1998**.
- [24] F. J. Steemers, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, E. B. van der Tol, and J. W. Verhoeven, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 9408-9414, **1995**.
- [25] M. Latva, H. Takalo, V.-M. Mikkala, C. Matachescu, J. C. Rodríguez-Ubis, and J. Kankare, *J. Lumin.*, 75, 149-169, **1997**.
- [26] P. Caravan, J. J. Ellison, T. J. McMurry, and R. B. Lauffer, *Chem. Rev.*, 99, 2293-2352, **1999**.
- [27] J. Livage, *Cours Collège Fr.*
- [28] J.-C. Bünzli and S. Eliseeva, *Lanthan. Lumin. Springer Berl. Heidelb.*, 1-45, **2011**.
- [29] J. B. Gruber, K. L. Nash, R. M. Yow, D. K. Sardar, U. V. Valiev, A. A. Uzokov and G.W. Burdick, *J. Lumin.*, 128, 1271-1284, **2008**.

- [30] J. P. Morley, T. R. Faulkner, and F. S. Richardson, *J. Chem. Phys.*, 77, 1710-1733, **1982**.
- [31] J.-G. Kang and T.-J. Kim, *Korean Chem. Soc.*, 26, 1057-1064, **2005**.
- [32] J.-C. G. Bünzli and C. Piguet, *Chem. Soc. Rev.*, 34, 1048-1077, **2005**.
- [33] C. d. b. moléculaire, *Httpcbmcnrs-Orleansfrspipphprubrique47*.
- [34] D. Avnir, D. Levy, and R. Reisfeld, *J. Phys. Chem.*, 88, 5956-5959, **1984**.
- [35] C.-T. Chen, *Chem. Mater.*, 16, 4389-4400, **2004**.
- [36] S. Cordier, F. Dorson, F. Grasset, Y. Morlard, B. Fabre, H. Haneda, T. Sasaki, M. Mortier, S. Ababou-Girard and C. Perrin, *J. Clust. Sci.*, 20, 9-21, **2009**.
- [37] M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, 75, 4-6, **1999**.
- [38] W. C. W. Chan and S. M. Nie, *Science*, 281, 2016-2018, **1998**.
- [39] C. G. R. Bünzli J.C.G, *Elsevier*, **1989**.
- [40] K. Binnemans, *Chem. Rev.*, 109, 4283-4374, **2009**.
- [41] K. Biradha, A. Ramanan, and J. J. Vittal, *Cryst. Growth Des.*, 9, 2969-2970, **2009**.
- [42] V. Haquin, F. Gumy, C. Daiguebonne, J.-C. Bünzli, and O. Guillou, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 4491-4497, **2009**.
- [43] N. Kerbellec, D. Kustaryono, V. Haquin, M. Etienne, C. Daiguebonne, and O. Guillou, *Inorg. Chem.*, 48, 2837-2843, **2009**.
- [44] J.-C. G. Bünzli and S. V. Eliseeva, in *Lanthanide Luminescence*, 7, 1-45, **2010**.
- [45] N. Kerbellec, D. Kustaryono, V. Haquin, M. Etienne, C. Daiguebonne, and O. Guillou, *Inorg Chem*, 48, 2837-2843, **2009**.
- [46] N. Sabbatini, M. Guardigli, and J. M. Lehn, *Coord. Chem. Rev.*, 123, 201-228, **1993**.
- [47] J.-C. G. Bünzli, A.-S. Chauvin, H. K. Kim, E. Deiters, and S. V. Eliseeva, *Coord. Chem. Rev.*, 254, 2623-2633, **2009**.
- [48] B. M. Bredol, U. Kynast, and C. Ronda, *Adv. Mater.*, 3, 361-367, **1991**.
- [49] A. D'Aléo, F. Pointillart, L. Ouahab, C. Andraud, and O. Maury, *Coord. Chem. Rev.*, 256, 1604-1620, **2012**.
- [50] M. Latva, H. Takalo, V.-M. Mikkala, C. Matachescu, J. C. Rodríguez-Ubis, and J. Kankare, *J. Lumin.*, 75, 149-169, **1997**.
- [51] J.-C. G. Bünzli, S. Comby, A.-S. Chauvin and C. D. B. Vandevyver, *Journal of Rare Earths*, 25, 257-274, **2007**.
- [52] <http://psico0809.wordpress.com/category/pedro/page/3/>.
- [53] D. T. de Lill, A. de Bettencourt-Dias, and C. L. Cahill, *Inorg. Chem.*, 46, 3960-3965, **2007**.
- [54] S. Dang, J.-H. Zhang, and Z.-M. Sun, *J Mater Chem*, 22, 8868- 8873, **2012**.
- [55] Q. Tang, S. Liu, Y. Liu, D. He, J. Miao, X. Wang, Y. Ji and Z. Zheng, *Inorg. Chem.*, 53, 289-293, **2014**.
- [56] P. R. Matthes, C. J. Höller, M. Mai, J. Heck, S. J. Sedlmaier, S. Schmiechen, C. Feldmann, W. Schnick and K. Müller-Buschbaum, *J. Mater. Chem.*, 22, 10179-10187, **2012**.
- [57] V. Haquin, F. Gumy, C. Daiguebonne, J.-C. G. Bünzli, and O. Guillou, *Eur J Inorg Chem*, 1099, **2009**.
- [58] N. Kerbellec, D. Kustaryono, V. Haquin, M. Etienne, C. Daiguebonne, and O. Guillou, *Inorg Chem*, 18, 2837-2843, **2009**.
- [59] P. S. May and K. D. Sommer, *J. Phys. Chem. A*, 101, 9571-9577, **1997**.
- [60] D. Pi, F. Wang, X. Fan, M. Wang, and Y. Zhang, *Spectrochim. Acta. A*, 61, 2455-2459, **2005**.
- [61] S. Hufner, *Opt. Spectra Transparent Rare Earth Compd. Elsevier*, **2012**.
- [62] W. D. Horrocks and D. R. Sudnick, *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 334-340, **1979**.

- [63] T. Kimura and Y. Kato, *J. Alloys Compd.*, 275, 806-810, **1998**.
[64] T. Kimura and Y. Kato, *J. Alloys Compd.*, 225, 284-287, **1995**.
[65] G. R. Choppin and D. R. Peterman, *Coord. Chem. Rev.*, 174, 283-299, **1998**.
[66] A. Beeby, I. M. Clarkson, R. S. Dickins, S. Faulkner, D. Parker, L. Royle, A. S. de Sousa, J. A. G. Williams and M. Woods, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 2, 493-503, **1999**.

CHAPITRE II
BIBLIOGRAPHIE DES CODES-BARRES A BASE
DE LANTHANIDES ET DES LIGANDS
ORGANIQUES (HCPB, H₃BTC ET H₂DCPA)

Les travaux présentés dans ce mémoire sont essentiellement consacrés à l'étude de trois ligands : l'acide 4-carboxyphénylboronique (Hcpb), l'acide 1,3,5-benzènetricarboxylique (H₃btc) et l'acide 4,5-dichlorophthalique (H₂dcpa). Ce chapitre bibliographique sera donc consacré à ces ligands associés aux lanthanides pour Hcpb et H₂dcpa et aux alcalino-terreux pour H₃btc mais il nous a semblé utile de l'élargir à quelques MOF à base de lanthanides qui pourraient trouver leur application comme code-barres luminescents. Ce chapitre sera donc scindé en deux parties.

- La première traitera des polymères de coordination ou "metal-organic frameworks (MOFs)" à base de lanthanides.
- La seconde traitera des polymères de coordination à base de ligands utilisés lors de cette thèse (Hcpb, H₃btc et H₂dcpa).

II.1. Polymères de coordination ou "metal-organic frameworks (MOFs)" à base de lanthanides.

Les codes-barres sont attrayants en tant qu'étiquettes dans les dosages bioanalytiques multiplexés et en tant qu'étiquettes de chiffrement.^[1-9] De tels systèmes fournissent une manière non ambiguë de reconnaître l'identité d'une entité biologique ou d'un objet. Ces matériaux peuvent jouer un rôle important dans des applications liées à la sécurité nationale, comme le repérage et l'identification d'objets dans les aéroports, en transit, en entrepôt. Un matériau à code-barre idéal doit répondre aux spécifications suivantes : Il doit être robuste et disponible à grande échelle, sa synthèse doit être simple, hautement reproductible et configurable pour fournir de nombreuses combinaisons de codage possibles. En outre, sa signature spectrale doit être facilement et rapidement acquise et interprétée sans ambiguïté avec un équipement peu coûteux et portable.

Dans cette étude, nous présentons une nouvelle approche conceptuelle pour la création de systèmes à codes-barres luminescents basés sur l'utilisation de polymères de coordination contenant plusieurs lanthanides émettant dans le visible ou le proche IR (NIR) et ayant des compositions et des propriétés photophysiques bien contrôlées.^[10-18]

Dans la littérature, les polymères de coordination à base de lanthanides utilisables comme codes-barres luminescents sont nombreux et sont obtenus par beaucoup de techniques de cristallisation (hydrothermale, solvothermale, cristallisation lente,...). Nous citons ici quelques composés.

- $(DMA)_2[Tb_6(\mu_3-OH)_8(BPDC)_6] \cdot x(Solvant)$ (1) et $(DMA)_2[Eu_6(\mu_3-OH)_8(BPDC)_6] \cdot x(Solvant)$ (2).

Ces deux composés de formule chimique générale $(DMA)_2[Ln_6(\mu_3-OH)_8(BPDC)_6] \cdot x(Solvant)$ (avec $Ln = Tb$ et Eu) ont été synthétisés par le groupe de Ming-Liang Gao *et al.*^[19] en 2017. Ils ont été obtenus par voie solvothermale. Ces composés sont isostructuraux et seul le composé à base de terbium est décrit structuralement. Il cristallise dans le système cubique, groupe d'espace $Fm\bar{3}m(225)$ avec les paramètres de maille : $a = 27,5460(11) \text{ \AA}$, $b = 27,5460(11) \text{ \AA}$, $c = 27,5460(11) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. L'unité asymétrique contient six ions Ln^{3+} cristallographiquement indépendants (Figure II-1)^[20]. Les propriétés de luminescence des composés à base d'euprium et de terbium ont été étudiées en détail (Figure II-2). Une excitation à 293 nm du composé à base de terbium induit une émission qui présente les bandes caractéristiques à 490, 547, 588 et 623 nm correspondant aux transitions de l'ion $Tb^{3+} \ ^5D_4 \rightarrow \ ^7F_J$ ($J = 6-3$) respectivement. Une excitation à 316 nm du composé à base d'euprium induit une émission présentant les bandes caractéristiques à 578, 592, 613, 650 et 698 nm qui correspondent aux transitions de l'ion $Eu^{3+} \ ^5D_0 \rightarrow \ ^7F_J$ ($J = 0-4$) respectivement.

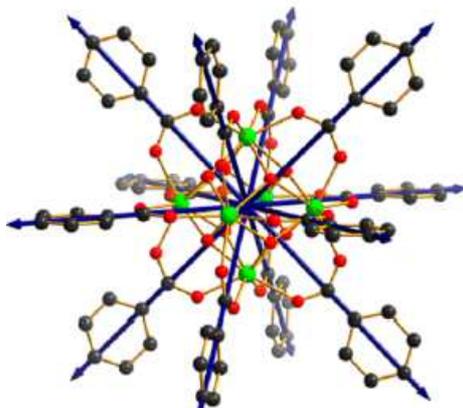


Figure II-1 : Représentation balle-et-bâton du ligand BPDC et unité hexanucléaire, $[Tb_6(\mu_3-OH)_8(COO)_{12}]$.^[20]

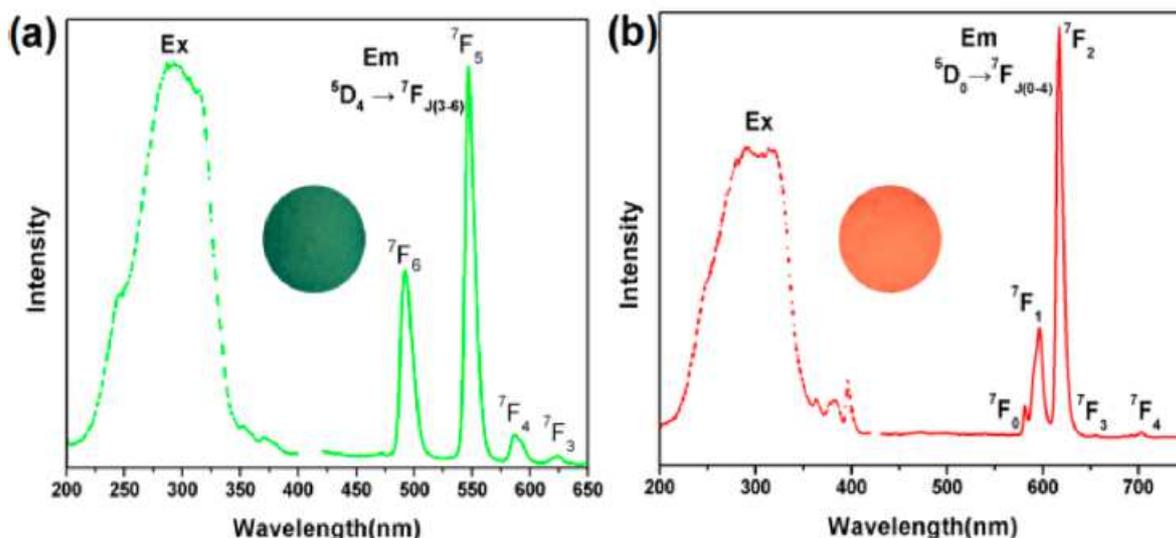


Figure II-2 : Spectres d'excitation et d'émission des composés à base d'ions Tb^{3+} (a) et Eu^{3+} (b).

➤ **(DMA)₂[Eu_{6x}Tb_{6(1-x)}(μ₃-OH)₈(BPDC)₆]·x(Solvant)**

Ces composés bimétalliques de formule chimique générale (DMA)₂[Eu_{6x}Tb_{6(1-x)}(μ₃-OH)₈(BPDC)₆]·x(Solvant) (**3-6**) ont été publiés par Ming-Liang Gao et *al.* en 2017^[19] et présentent des structures tridimensionnelles. Les cristaux ont été obtenus par voie solvothermale. Les propriétés de luminescence des composés homo (**1-2**) et bimétalliques (**3-6**) ont été très succinctement étudiées (Figure II-3). Les coordonnées colorimétriques de ces composés **1-6** ont également été mesurées (figure II-3).

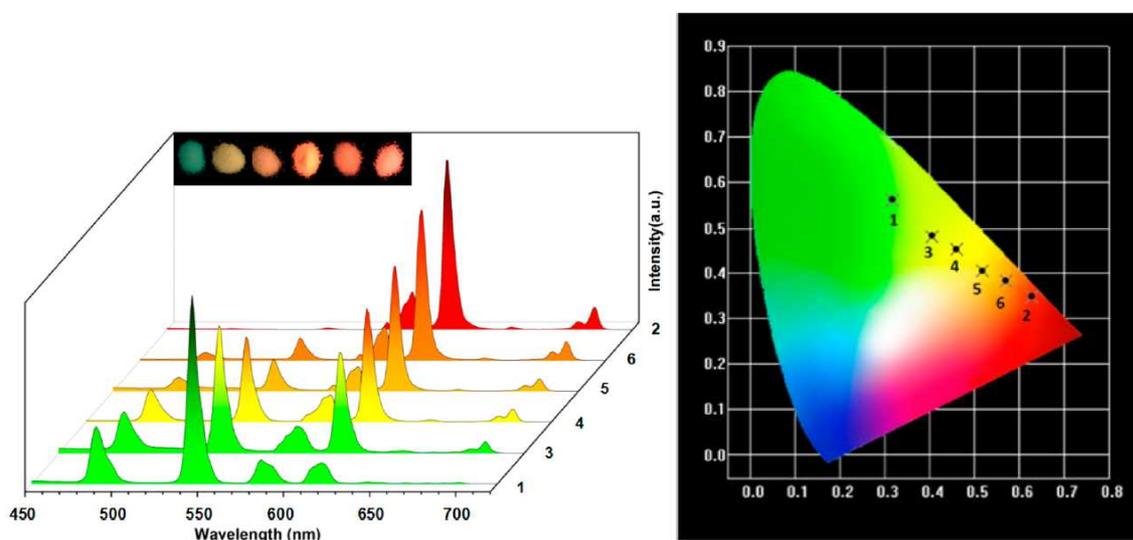


Figure II-3 : Spectres d'émission de luminescence des composés 1-6 ($\lambda_{exc} = 300$ nm) et Photographie des poudres microcristalline sous excitation UV de 254 nm (à gauche). Coordonnées colorimétriques des composés bimétallique 1-6 sous excitation UV à 300 nm, montrant une variation dépendant du rapport atomique (Tb^{3+}/Eu^{3+}) (à droite).

Compte tenu de la proximité énergétique des premiers états singulet et triplet excités du ligand et des niveaux émetteurs du Tb^{3+} , un processus complexe de transfert d'énergie se produit qui permet d'observer la luminescence du terbium et de l'euporium et la phosphorescence du ligand BPDC (Figure II-4).

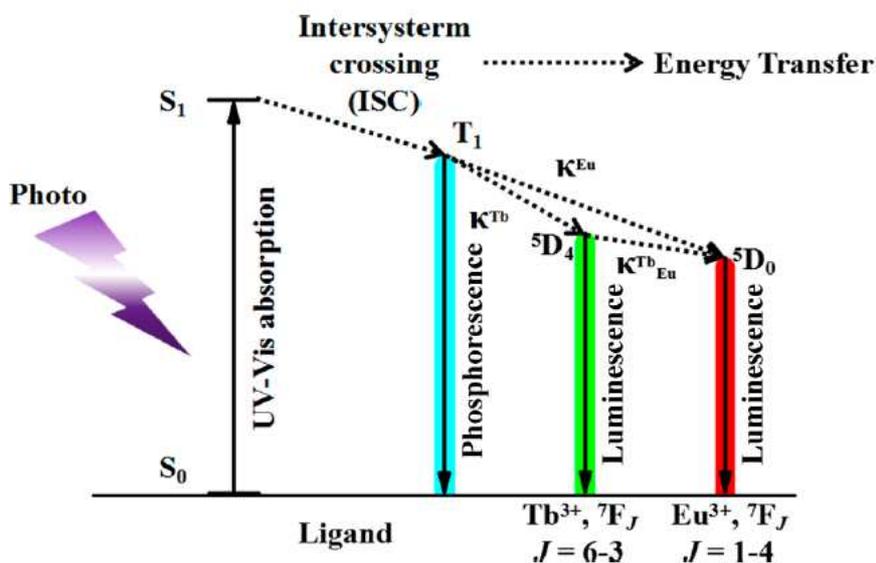
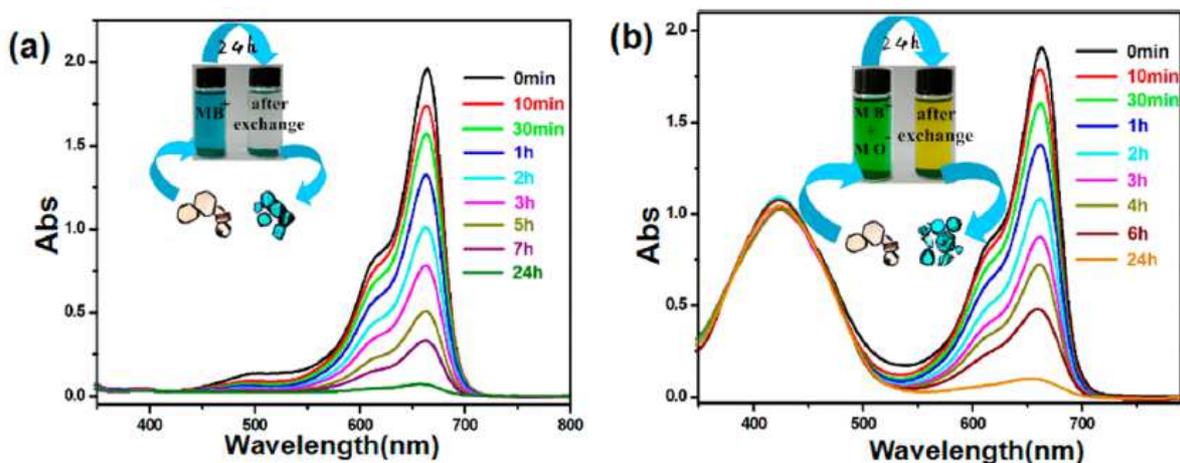


Figure II-4 : Schéma représentant le transfert d'énergie du ligand vers le métal et la désexcitation intermétallique terbium(III) \rightarrow euporium(III).

Ces composés présentent un intérêt potentiel en tant que matériau multi-émissif (lumière visible) et pourraient trouver leur application comme codes-barres luminescent (Figures II-5 et II-6).^[21-24]



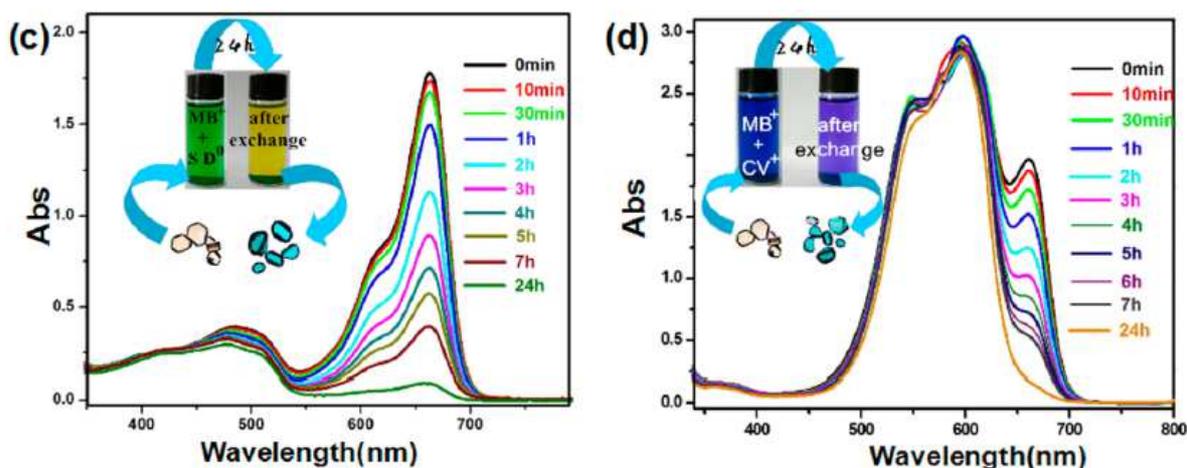


Figure II-5 : Evolution des spectres d'absorption en solution d'une suspension de DMF sous irradiation UV en fonction du temps.^[25]

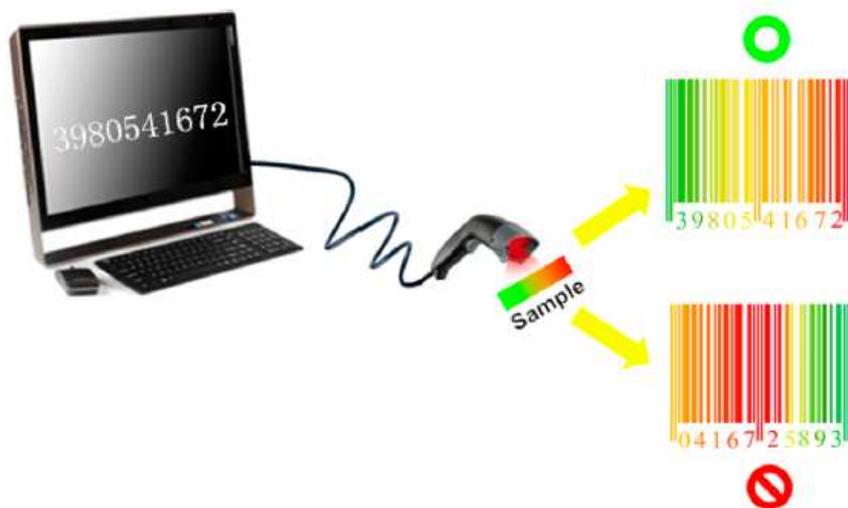


Figure II-6 : Représentation schématique de la démonstration de l'utilisation des matériaux actuels pour les bandes de cryptage et la technologie anti-contrefaçon avec de nombreuses combinaisons de codage possibles.^[26]

➤ $[\text{Pr}(\text{TMPBPO})_2(\text{NO}_3)_3] \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Ce complexe a été publié par le groupe de Bin-Bin Du et *al* en 2015.^[27] Les cristaux de couleur verte claire de LIFM-17(Pr) ont été obtenus par diffusion lente avec un rendement de 68%. Ce composé bidimensionnel cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace $P2_1/c(14)$ avec les paramètres de maille $a = 12,6863(5) \text{ \AA}$, $b = 19,0520(7) \text{ \AA}$, $c = 18,5676(8) \text{ \AA}$, $\beta = 91,8550(10)^\circ$. L'unité asymétrique contient un seul ion Pr^{3+} cristallographiquement indépendant (Figure II-7). L'ion Pr^{3+} est déca-coordiné par dix atomes d'oxygène dont quatre proviennent de quatre ligands TMPBPO et six proviennent de trois groupements anioniques NO_3^- (Figure II-7). Parmi les quatre ligands TMPBPO autour de l'ion Pr^{3+} , deux prennent une configuration de type cis et les deux autres la configuration de type trans.

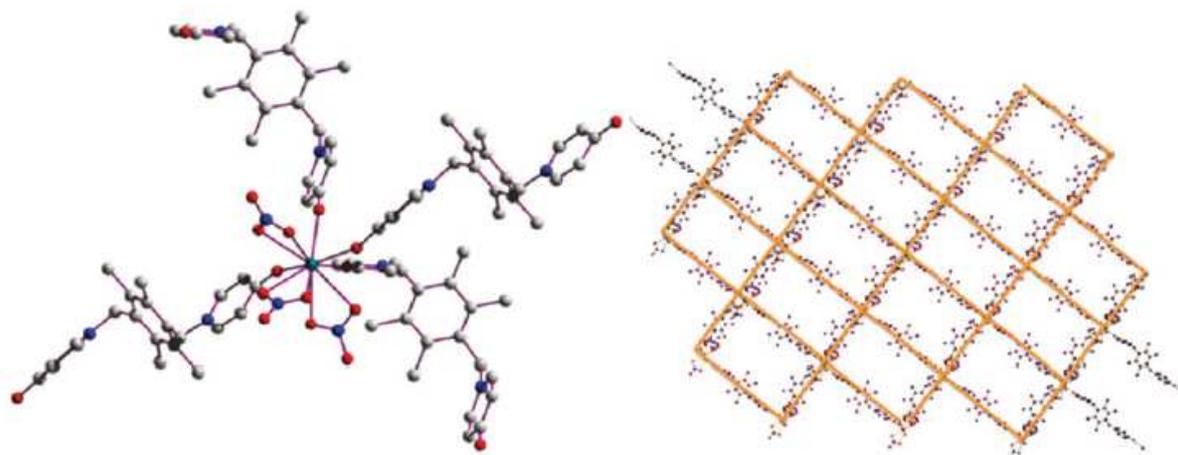


Figure II-7 : Structure cristalline du complexe LIFM-17(Pr). Environnement de coordination de l'ion Pr^{3+} (à gauche), et du diagramme de mise en réseau (4, 4) (à droite). Les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté.

Les propriétés de luminescence du composé LIFM-17(Pr) ont été étudiées en détail. Les spectres d'absorption UV-Vis et d'excitation à l'état solide indiquent que le ligand TMPBPO présente un effet d'antenne vis-à-vis de l'ion Pr^{3+} . Les états excités $^3T^*$ et ILCT (Transfert de Charge Intra-Ligand); du ligand TMPBPO sont situés dans les niveaux d'énergie compris entre 17 000 et 25 000 cm^{-1} , qui sont appropriés pour le transfert d'énergie aux ions Pr^{3+} et peuvent ainsi sensibiliser efficacement les émissions f-f de l'ion Pr^{3+} dans les régions visibles et NIR. Les spectres d'émission montrent que les bandes d'émission classiques de LIFM-17(Pr) sont attribuées aux transitions f-f de $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$, $^3P_0 \rightarrow ^3H_5$, $^3P_0 \rightarrow ^3H_6$, $^3P_0 \rightarrow ^3F_2$, $^3P_0 \rightarrow ^3F_3$ et $^3P_0 \rightarrow ^3F_4$ de Pr^{3+} centrées à 480, 550, 590, 620, 650 et 690 nm, respectivement (Figure II-8). Une émission importante dans la région NIR (bandes d'émission centrées autour de 850, 1020 et 1470 nm) est également générée dans LIFM-17(Pr). Ces bandes d'émission sont attribuables aux transitions f-f à partir du niveau d'émission 1D_2 du Pr^{3+} vers les états 3F_2 , 3F_4 et 1G_4 , respectivement. Ceci est particulièrement intéressant dans la mesure où des matériaux multi-luminescents sont recherchés.

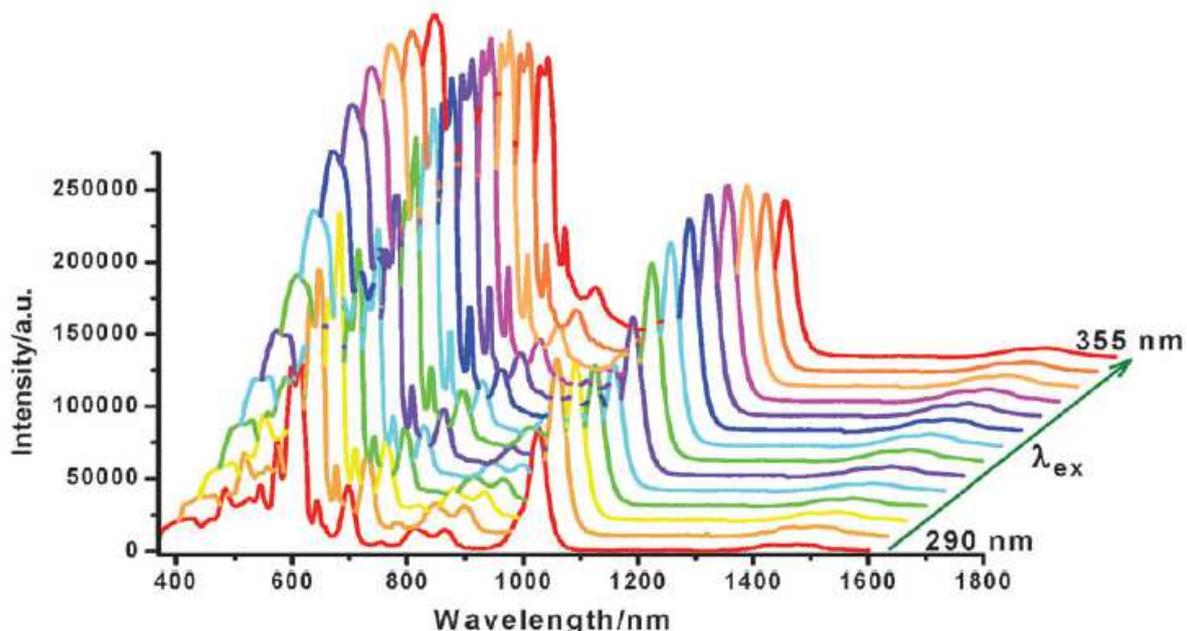


Figure II-8 : Spectres de luminescence (émission) de LIFM-17(Pr) en faisant varier la longueur d'onde ($\lambda_{exc} = 290$ à 355 nm avec un intervalle de 5 nm).

Les coordonnées colorimétrique du composé LIFM-17(Pr) ont également été mesurées (Figure II-9). Ce composé peut donc trouver son application dans le domaine des codes-barres luminescents (Figure II-10) pour permettre de lutter contre les contrefaçons ou le vol de matériels, par exemple.^[28]

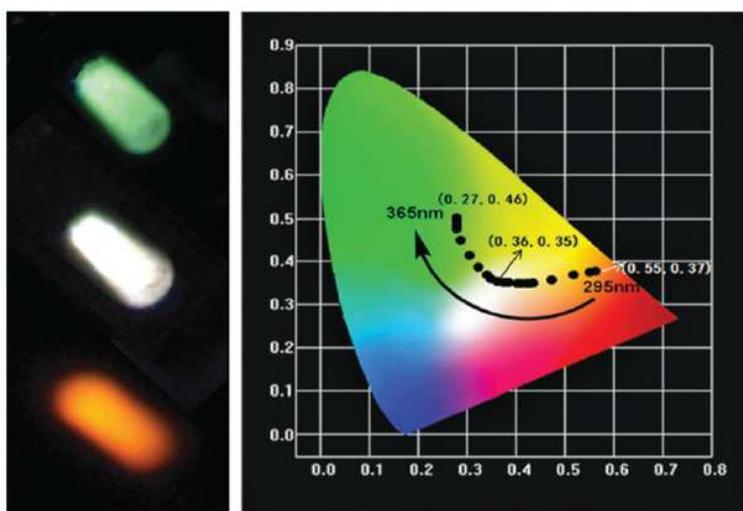


Figure II-9 : Lumière blanche et émission accordable de LIFM-17 (Pr) dans la région visible détectée à température ambiante. (Gauche) photographie à différentes longueurs d'onde d'excitation de 295 (orange), 335 (blanc) et 365 nm (vert), respectivement. (Droite) coordonnées colorimétrique CIE des spectres d'émission à différentes longueurs d'onde d'excitation de 295 à 365 nm (l'intervalle de longueur d'onde d'excitation est de 5 nm).

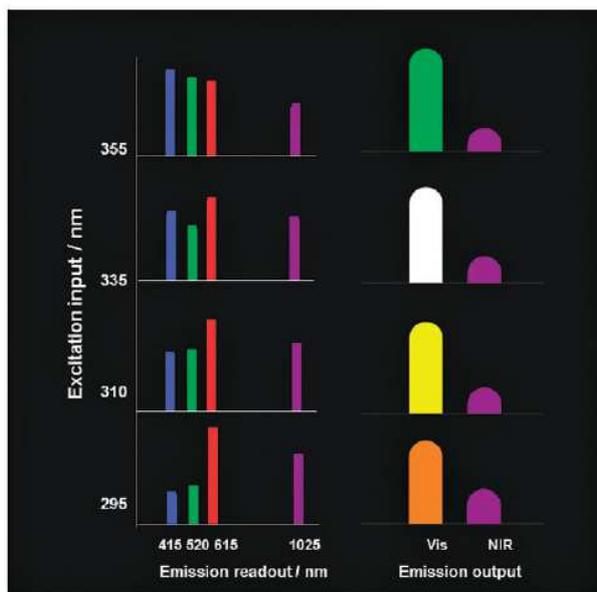


Figure II-10 : Démonstration de l'utilisation des émissions accordables du LIFM-17 (Pr) en tant que canal double module de codes-barres lisible.

➤ $[\text{Ln}_n\text{Ln}'_{1-n}(\text{TTP})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$

Quatorze composés de formule chimique générale $[\text{Ln}_n\text{Ln}'_{1-n}(\text{TTP})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$ ($\text{Ln} = \text{Ln}' = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{et Gd}$, **1–3**; $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Ln}' = \text{Tb}$, **4–8**; $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Ln}' = \text{Eu}$, **9–11**; $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Ln}' = \text{Tb}$, **12–14**; $0 < n < 1$; $\text{TTP} = 1',1''\text{-(2,4,6-triméthylbenzène-1,3,5-triyl)tris(méthylène)tris(pyridine-4(1H)-one)}$) ont été publiés en 2015 par Qing-Yuan Yang et *al.*^[29] Tous ces composés sont isostructuraux. Tous les complexes ont été obtenus sous forme de produits cristallins et leurs structures moléculaires et puretés de phase ont été identifiées par des mesures représentatives de diffraction des rayons X sur les monocristaux (figures II-11 et II-12). Les monocristaux ont été obtenus par évaporation lente du filtrat pendant cinq jours.

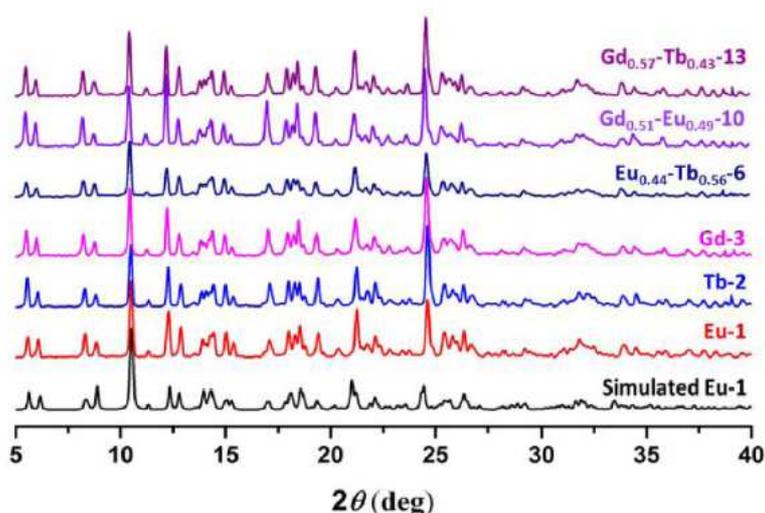


Figure II-11 : Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre des complexes monométalliques 1-3 et des complexes bimétalliques représentatifs 6, 10 et 13 en comparaison avec le modèle simulé de la structure cristalline.

Ces composés cristallisent dans le groupe d'espace $P2_1(4)$ avec comme paramètres de maille : $a = 14,331 \text{ \AA}$, $b = 13,839 \text{ \AA}$, $c = 15,678 \text{ \AA}$, $\beta = 90,68^\circ$. Dans la structure cristalline, l'unité asymétrique contient un seul ion Ln^{3+} cristallographiquement indépendant, deux TTP, trois Cl^- non coordinés, une molécule d'eau de coordination et quelques molécules de solvant. Comme représenté sur la figure II-12c, chaque ion Ln^{3+} présente une géométrie pentagonale-bipyramidale coordonnés par sept atomes d'oxygène provenant de six ligands TTP différents et d'une molécule d'eau de coordination. Dans la structure cristalline, les ions Ln^{3+} et les ligands TTP alternent pour former des chaînes hélicoïdales unidimensionnelles (1D).

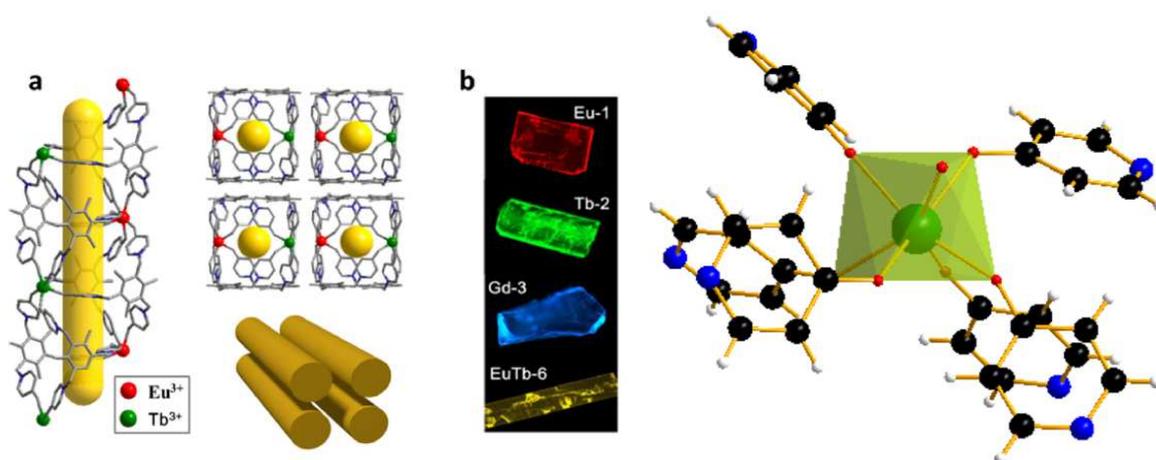


Figure II-12 : (a) Structure cristalline des complexes isomorphes montrant la chaîne tubulaire 1D et le mode d'empilement. (b) Images réelles de monocristaux émettant des couleurs différentes ($\lambda_{exc} = 340\text{-}380 \text{ nm}$). (c) Environnement de coordination des ions Ln^{3+} .

Les propriétés de luminescence et les coordonnées colorimétriques des composés monométalliques (1-3) et bimétalliques (4-14) qui constituent la famille $[\text{Ln}_n\text{Ln}'_{1-n}(\text{TTP})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$ ont été étudiées en détail (Figures II-13).

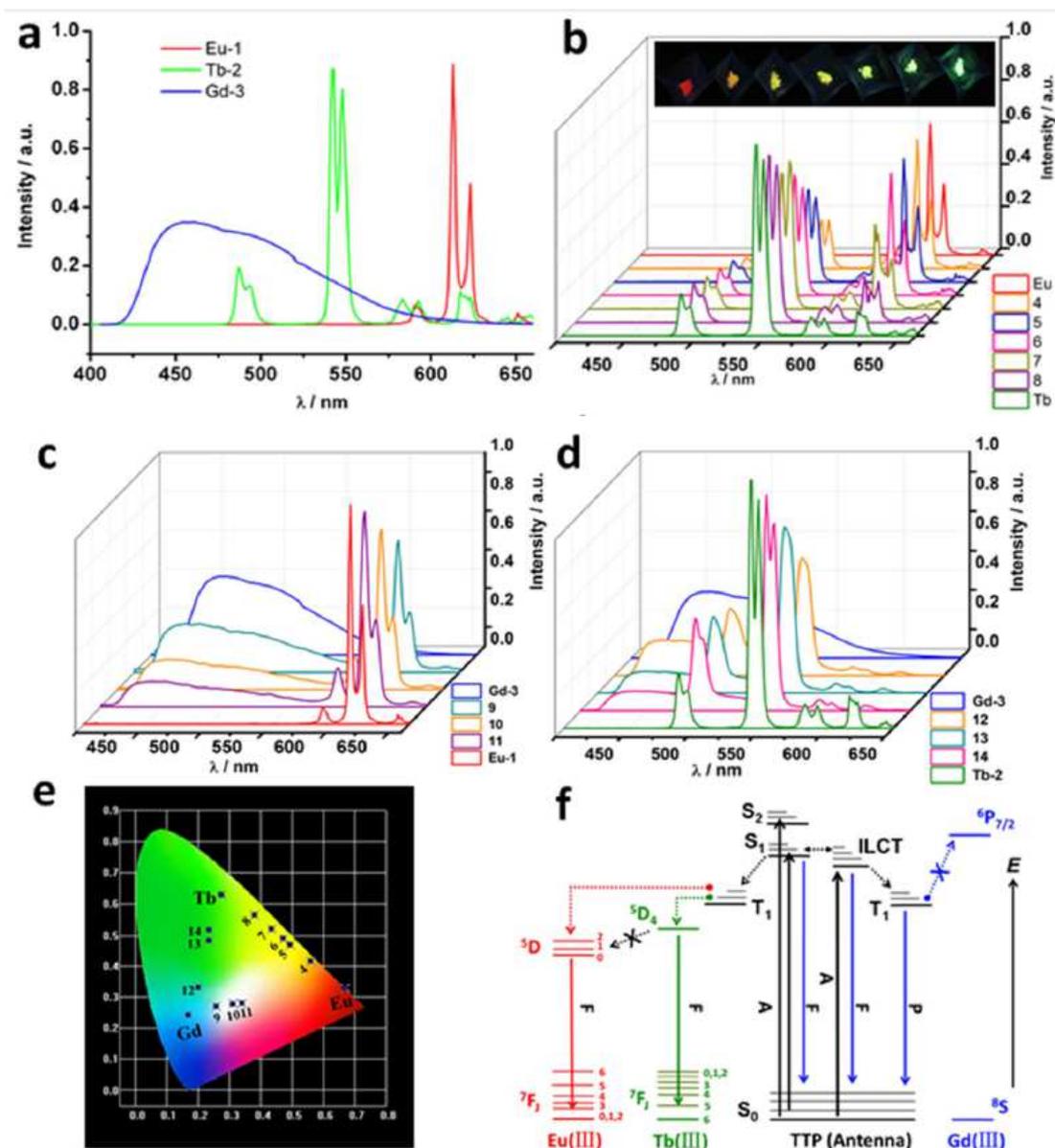


Figure II-13 : (a) Spectres d'émission à l'état solide des complexes monométalliques 1-3, (b) bimétalliques Eu_nTb_{1-n} 4-8 en comparaison de 1 et 2 ($\lambda_{exc} = 290$ nm) avec un encart montrant des photographies émissives d'échantillons, (c) bimétalliques Eu_nGd_{1-n} 9-11 en comparaison de 1 et 3 ($\lambda_{exc} = 365$ nm) et (d) bimétallique Tb_nGd_{1-n} 12-14 en comparaison de 2 et 3 ($\lambda_{exc} = 365$ nm). (e) Les coordonnées colorimétriques (CIE) pour tous les composés. (f) Représentation schématique des processus photophysiques. A, absorption; F, fluorescence; P, phosphorescence; S, singulet; T, triplet; ILCT, transfert de charge intra ligand; E, énergie. Les processus de transfert inverse ne sont pas dessinés par souci de clarté.

En concevant un ligand multifonctionnel adapté à la photosensibilisation ainsi qu'à l'auto-émission bleue, il est possible de modifier de manière reproductible les compositions ioniques en Ln^{3+} dans les complexes bimétalliques et donc de contrôler les intensités d'émission individuelles résultantes de manière linéaire. Les complexes monométalliques isostructuraux

(Eu³⁺, Tb³⁺ et Gd³⁺) sont qualifiés d'émetteurs primaires RGB, la combinaison de deux de ces trois ions Ln³⁺ permet d'obtenir des complexes bimétalliques de couleurs dichromatiques variables de RG, GB, et BR (Figure II-14). De cette façon, il est possible d'affiner les couleurs d'émission le long du triangle RVB en modifiant simplement le contenu métallique relatif et en changeant les longueurs d'onde d'excitation.

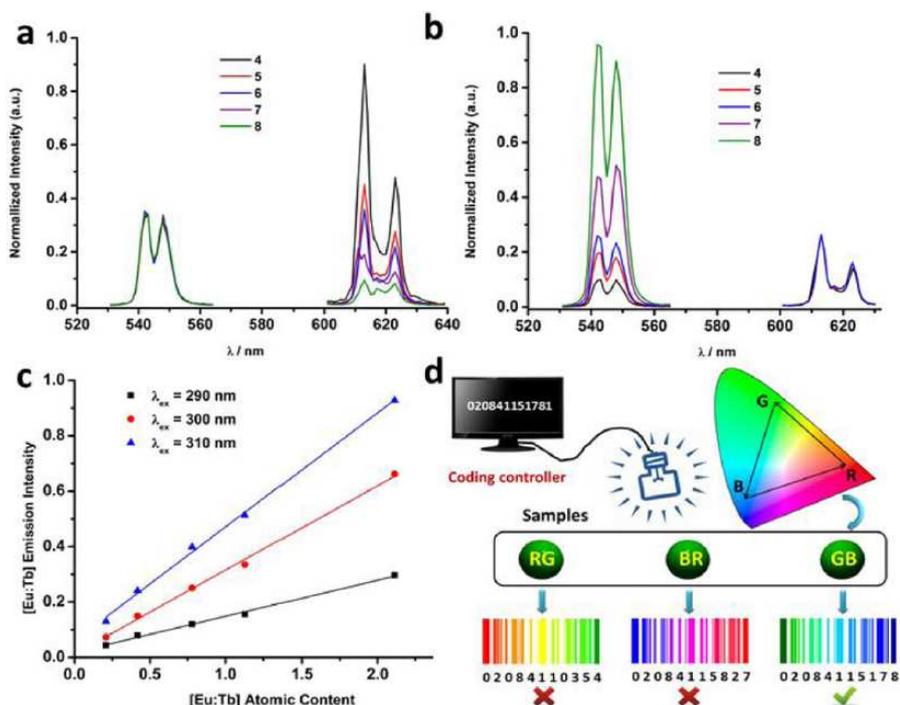


Figure II-14 : (a) Variation des intensités d'émission de l'Eu³⁺ (613 nm) normalisée à celles du Tb³⁺ (542 nm), et (b) variation des intensités d'émission du Tb³⁺ (542 nm) normalisée à celles de l'Eu³⁺ (613 nm) pour la série binaire Eu_nTb_{1-n} 4-8. (c) Tracés des rapports des intensités d'émission intégrées par rapport aux rapports de métaux Eu/Tb (noir, λ_{exc} = 290 nm, rouge, λ_{exc} = 300 nm, bleu, λ_{exc} = 310 nm). L'excitation à chaque longueur d'onde spécifique produit des émissions simultanées Eu³⁺ et Tb³⁺ corrélées linéairement aux rapports métalliques Eu/Tb. (d) Démonstration de l'utilisation des composés mixtes Ln-MOF en tant que matériaux luminescents linéairement ajustables pour des bandes de cryptage et une technologie anti-contrefaçon avec de nombreuses combinaisons de codage possibles.

Les polymères de coordination mixtes Ln-Ln' pourraient trouver leur application dans des dispositifs optiques sécurisés, des étiquettes de cryptage et des technologies anti-contrefaçon. Par souci de simplicité, nous définissons trois barres de couleur : jaune (0,45, 0,50), orange (0,54, 0,43) et rouge (0,61, 0,37). A partir de la matrice 2D montrée à la Figure II-15, ils peuvent facilement déterminer différents rapports des proportions d'alimentation Eu/Tb pour les synthèses de matériaux. Par exemple, ils ont pu obtenir trois séries de complexes Eu_nTb_{1-n}, (I, II, III), (IV, V, VI), et (VII, III, VIII), pour obtenir ces trois couleurs définies à des excitations de 330, 300, et 290 nm, respectivement. Cela signifie qu'ils sont capables de

concevoir autant de combinaisons de codes que possible entre les compositions Eu/Tb et l'excitation longueurs d'onde pour un ensemble de barres de couleurs prédéfinies. D'autre part, pour chaque série de complexes isostructuraux Eu_nTb_{1-n} , leurs barres de couleur peuvent être encore modifiées par variation des longueurs d'onde d'excitation.

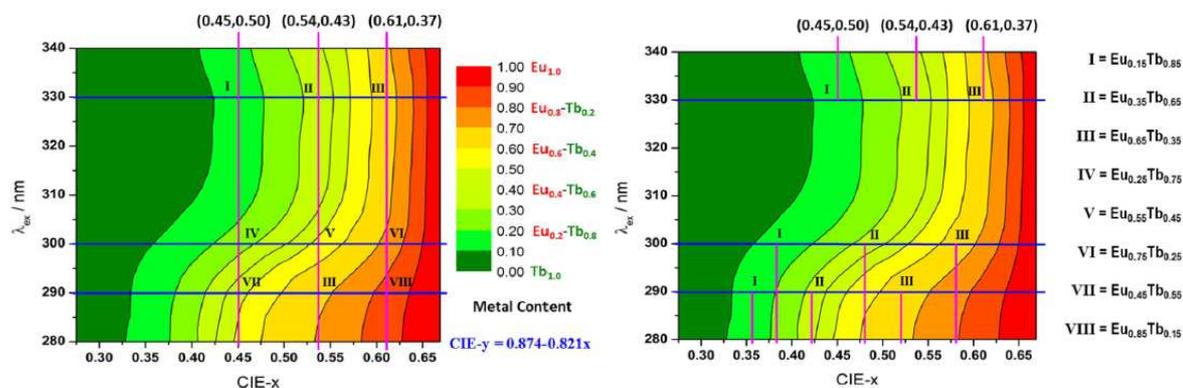


Figure II-15 : Démonstration de l'utilisation de la matrice de corrélation 2D des complexes Eu_nTb_{1-n} dans le contrôle synthétique et la lecture optique des paramètres. (A gauche) Les lignes bleues montrent comment obtenir différentes coordonnées CIE à une excitation sélectionnée en préparant un MOF à base de lanthanides mixtes contenant les rapports métalliques désirés, et les lignes violettes montrent comment obtenir la même coordonnée CIE (couleur d'émission) à partir de MOF à base de lanthanides mixtes contenant différents rapports métalliques en sélectionnant la longueur d'onde appropriée. Chaque point de passage définit un ensemble de paramètres incluant la longueur d'onde d'excitation, la couleur d'émission et le rapport des métaux. (A droite) Comment lire les coordonnées CIE de trois complexes Eu_nTb_{1-n} prédéfinis à différentes excitations.

➤ Yb-PVDC-1 et Yb-PVDC-2

Kiley A. White et al.^[30] ont publié en 2009 deux composés LnMOFs (Ln = Yb ou Er) à base de lanthanides présentant la même structure cristalline. Les cristaux sont obtenus sous forme d'aiguilles jaunes. Ces cations luminescents de lanthanides ont des avantages uniques pour la création de matériaux luminescents à codes-barres (Figure II-16). Ils présentent des bandes d'émission nettes, non chevauchantes et facilement identifiables à la fois dans le visible^[31] et le NIR^[32].

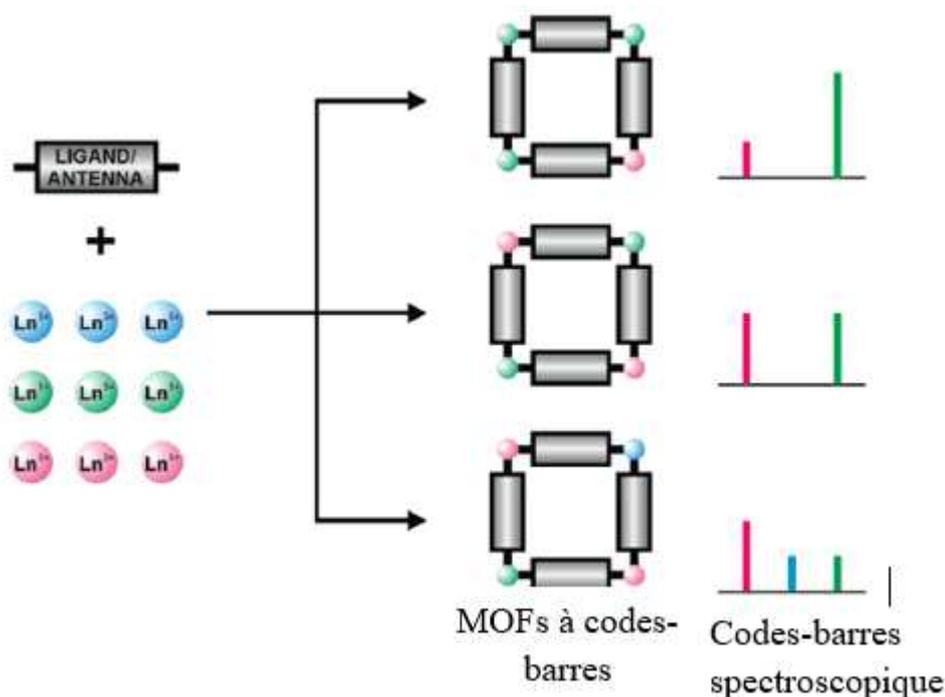
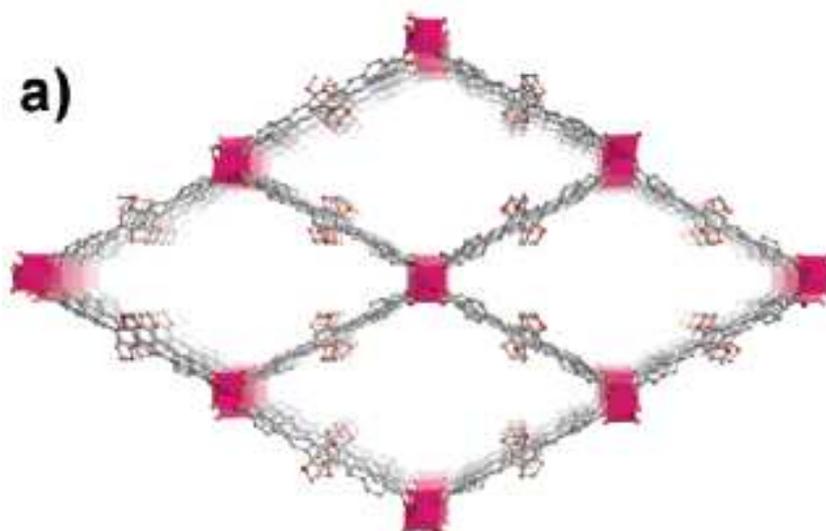


Figure II-16 : Représentation schématique de la préparation contrôlée des MOF à codes-barres.

Des études de photoluminescence ont été effectuées sur chaque échantillon afin de déterminer si les différentes compositions de lanthanides conduiraient à des matériaux ayant des signaux codés en barre uniques et discernables (Figures II-17 et II-18). Ces matériaux ont des durées de vie de luminescence relativement longues et des rendements quantiques élevés par rapport à d'autres systèmes à base d'ion Yb^{3+} . Le composé Yb-PVDC-1 (Figure II-17a) a été synthétisé pour obtenir des charpentes à codes-barres contenant à la fois de l'ytterbium et de l'erbium. Les ions Yb^{3+} et Er^{3+} ont été choisis parce qu'ils ont des profils d'émission très distincts dans le NIR.



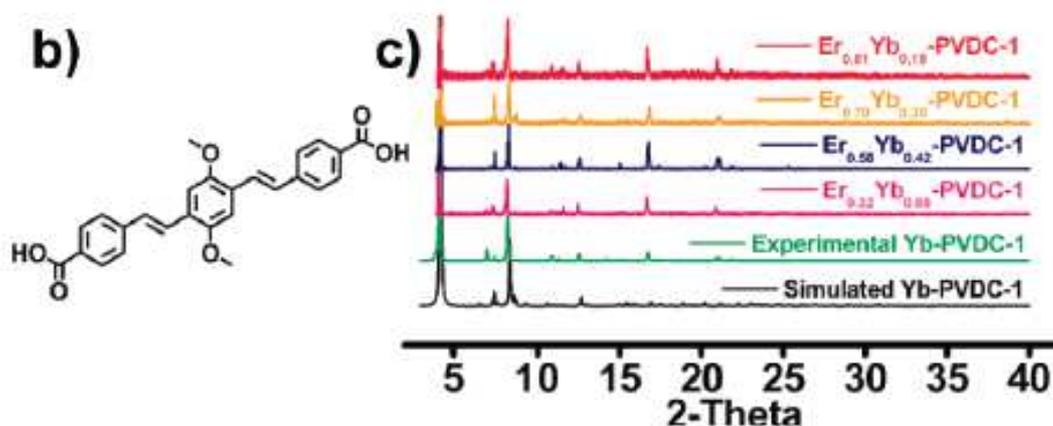


Figure II-17 : (a) Structure cristalline de Yb-PVDC-1 observée le long de l'axe cristallographique \bar{c} (b) l'acide H2-PVDC. (c) Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre (PXRD) pour Yb-PVDC-1 et analogues 1-4.

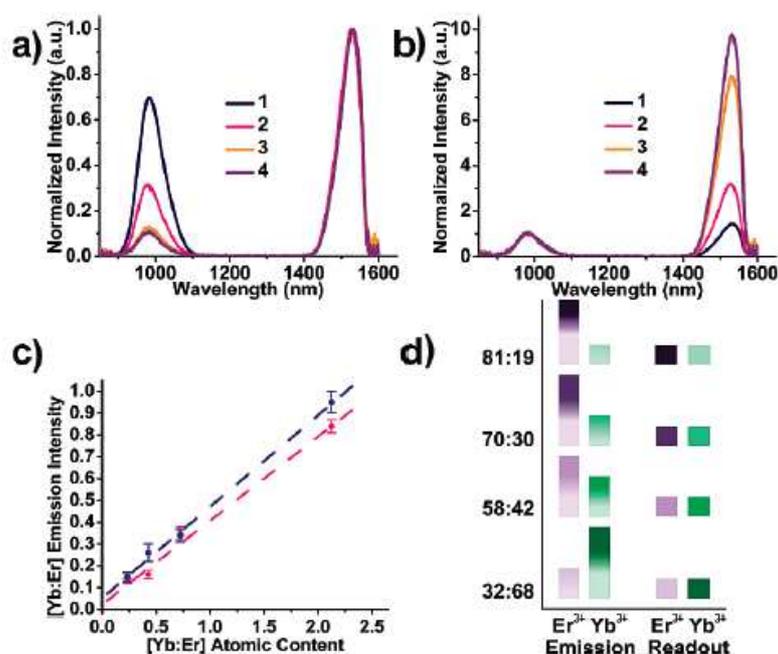


Figure II-18 : (a, b) spectres d'émission Yb³⁺ (980 nm) et Er³⁺ (1530 nm) enregistrés sous une excitation à 490 nm : (a) normalisée au signal Er³⁺ ; (b) normalisé au signal Yb³⁺. (c) Tracé du rapport des intensités d'émission intégrées par rapport à leur rapport atomique mesuré par EDS (bleu, $\lambda_{exc} = 370$ nm; rose, $\lambda_{exc} = 490$ nm). (d) Schéma de code couleur de l'affichage du code-barres.

Le nombre et la diversité des codes-barres peuvent être augmentés en utilisant un plus grand nombre de rapports Ln/Ln' ou en incorporant des cations de lanthanides supplémentaires dans le matériau. Le composé Nd_{0,09}Er_{0,55}Yb_{0,36}-PVDC-1 (5) présente un signal de code-barres sophistiqué composé des signaux dans le NIR des trois cations lanthanides (Figure II-19). Pour des applications pratiques, les matériaux à codes-barres doivent être incorporés dans des objets (par exemple, de l'argent ou des vêtements) d'une manière qui n'affecte pas leurs signaux (Figure II-20).

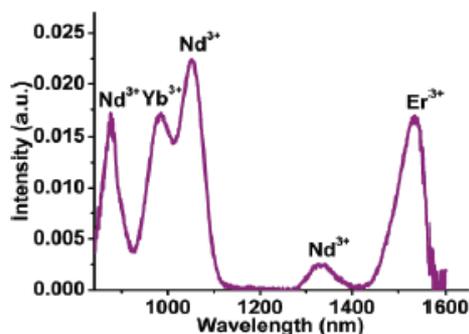


Figure II-19 : Spectre d'émission ($\lambda_{exc} = 490 \text{ nm}$) Yb^{3+} , Er^{3+} et Nd^{3+} .

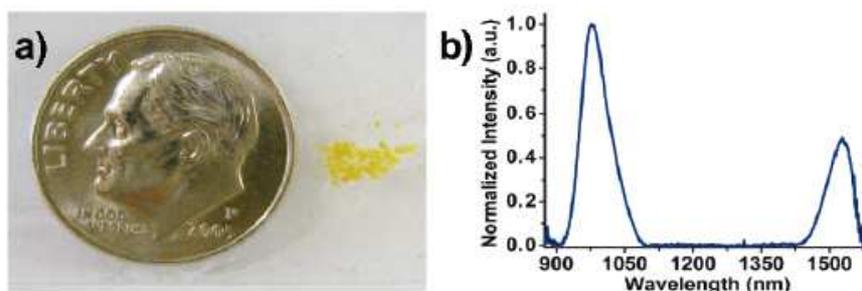


Figure II-20 : (a) Échantillon de 2 séché et collé sur une lame de microscope (la pièce de dix cents est présente pour donner la taille). (b) Spectres d'émission Yb^{3+} (980 nm) et Er^{3+} (1530 nm) pour cet échantillon ($\lambda_{exc} = 490 \text{ nm}$).

II.2. Polymères de coordination à base de ligands organique (H_2dcpa , Hcpb et H_3btc)

II.2.1 Ligand acide 4,5-dichlorophthalique (H_2dcpa)

A notre connaissance, il n'y a pas de polymère de coordination à base de lanthanide avec ce ligand rapporté jusqu'à présent.^[33–35] Notre groupe de recherche est le premier à obtenir des polymères de coordination à base de terres rares avec ce ligand (H_2dcpa).

Il n'existe pas non plus dans la littérature beaucoup de composés structurellement caractérisés avec le sel de l'acide 4,5-dichlorophthalique à base de métaux de transitions. Nous avons identifié quatre composés mettant en jeu le ligand 4,5-dichlorophthalate.

II.2.1.1 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_8\text{H}_3\text{Cl}_2\text{O}_4)(\text{C}_8\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}_4)] \cdot (\text{C}_8\text{H}_3\text{Cl}_2\text{O}_4)$

Ce composé a été synthétisé par le groupe de recherche Graham Smith. Urs .D. Wermuth en 2009 par évaporation lente.^[33] Ce composé bidimensionnel cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace $P2_1/c$. L'unité asymétrique contient un ion cristallographiquement indépendant. L'atome de cuivre est hexa-coordiné par six atomes d'oxygène dont deux proviennent des groupements carboxyliques de deux ligands Hdcpa^- et quatre molécules d'eau de coordination. Le polyèdre de coordination est un octaèdre $[\text{CuO}_6]$ distordu de manière tétragonale avec les quatre molécules d'eau occupant les sites équatoriaux

[Cu-O, 1.962(4) -1.987(4) Å] et les donneurs monodentés de carboxy-O de deux ligands Hdcpa⁻ dans les sites axiaux (Figure II-21). Les données cristallographiques de ce composé sont regroupées dans le Tableau II-1 ci-dessous.

Tableau II-1 : Données cristallographiques de [Cu(H₂O)₄(C₈H₃Cl₂O₄)(C₈H₄Cl₂O₄)]·(C₈H₃Cl₂O₄).

Formule moléculaire	C ₂₄ H ₁₈ CuCl ₆ O ₁₆
Masse molaire (g mol ⁻¹)	838,62
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P2 ₁ /c
a (Å)	20,1376(7)
b (Å)	12,8408(4)
c (Å)	12,1910(4)
β (°)	105,509(4)
V (Å ³)	3037,60(17)
Z	4
D _c (g.cm ⁻³)	1,834
μ(mm ⁻¹)	1,324
Temp. (K)	298(2)
CCDC	719,987

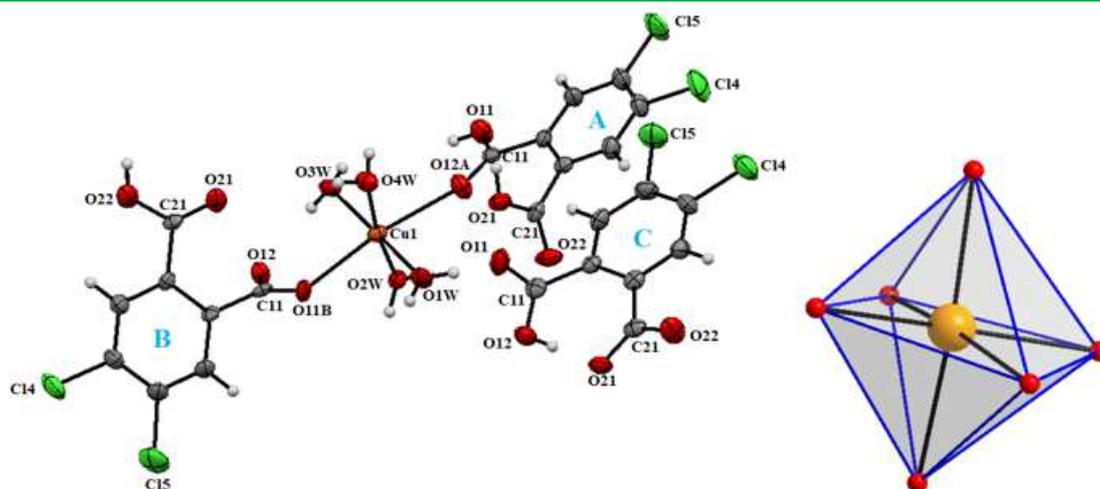


Figure II-21 : (gauche) Environnement de l'ion Cu²⁺ et (droite) polyèdre de coordination CuO₆ dans le composé [Cu(H₂O)₄(C₈H₃Cl₂O₄)(C₈H₄Cl₂O₄)]·(C₈H₃Cl₂O₄).

II.2.1.2 [Ag₂(dcpa)]_n

Le polymère de coordination bidimensionnel à base d'argent (I), à savoir {[Ag₂(dcpa)]_n} a été synthétisé en 2014 par Yunus Zorlu et *al.* via la méthode d'évaporation lente.^[34] L'unité asymétrique contient deux ions Ag⁺ cristallographiquement indépendants et un ligand dcpa²⁻ (Figure II-22). La structure bidimensionnelle peut être décrite comme un sandwich métal-organique cristallisant dans le système monoclinique, groupe d'espace P2₁/c. Les données cristallographiques de ce composé sont regroupées dans le tableau II-2 ci-dessous.

Tableau II-2 : Données cristallographiques du composé $[Ag_2(dcpa)]_n$

Formule moléculaire	$C_8H_2Ag_2Cl_2O_4$
Masse molaire ($g\ mol^{-1}$)	448,74
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/c$
a (Å)	14,7066(3)
b (Å)	6,30520(10)
c (Å)	10,8906(2)
β (°)	91,6130(10)
V (Å ³)	1009,46(3)
Z	4
D_c ($g\ cm^{-3}$)	2,953
μ (mm^{-1})	4,398
Température (K)	296(2)
CCDC	914902

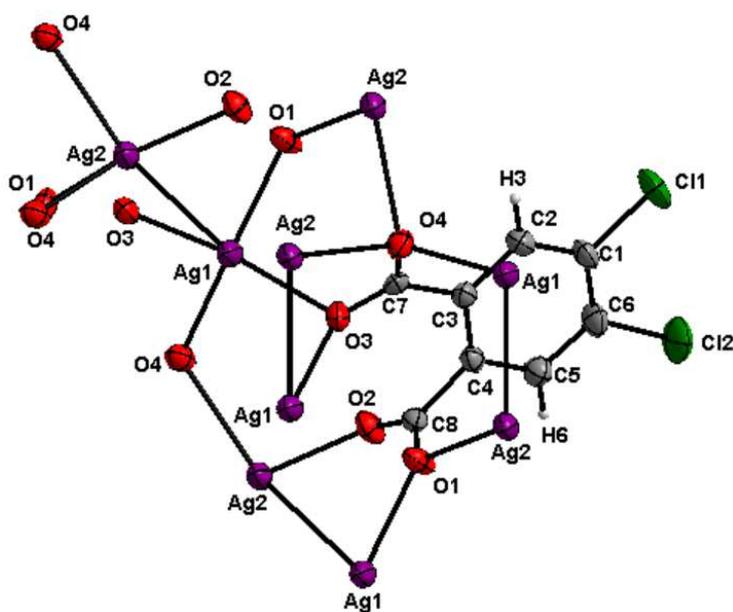


Figure II-22 : Environnement de coordination des ions Ag^+ dans le composé $[Ag_2(dcpa)]_n$.

Fait intéressant, comme le montrent les figures II-23 et II-24, la couche 2D représente un modèle de sandwich métal-organique. Les atomes Ag1 et Ag2 sont coordonnés par quatre atomes d'oxygène provenant de quatre ligands $dcpa^{2-}$ différents. Le ligand benzènedicarboxylate adopte un nouveau mode de coordination $\mu_8-\eta^3:\eta^2:\eta^2:\eta^1$ en reliant les ions Ag1 et Ag2, dans lequel un groupe carboxylate a le mode de coordination $\mu_5-\eta^3:\eta^2$ et l'autre a un mode de coordination $\mu_3-\eta^2:\eta^1$, pour construire une couche polymérique 2D le long du plan (\vec{b}, \vec{c}) . Les anneaux Ag_2O_2 à quatre chaînons sont également fondés sur des unités Ag_4O_2 à six chaînons constituées d'une conformation chaise déformée dans l'agencement répétitif le long de l'axe \vec{c} .

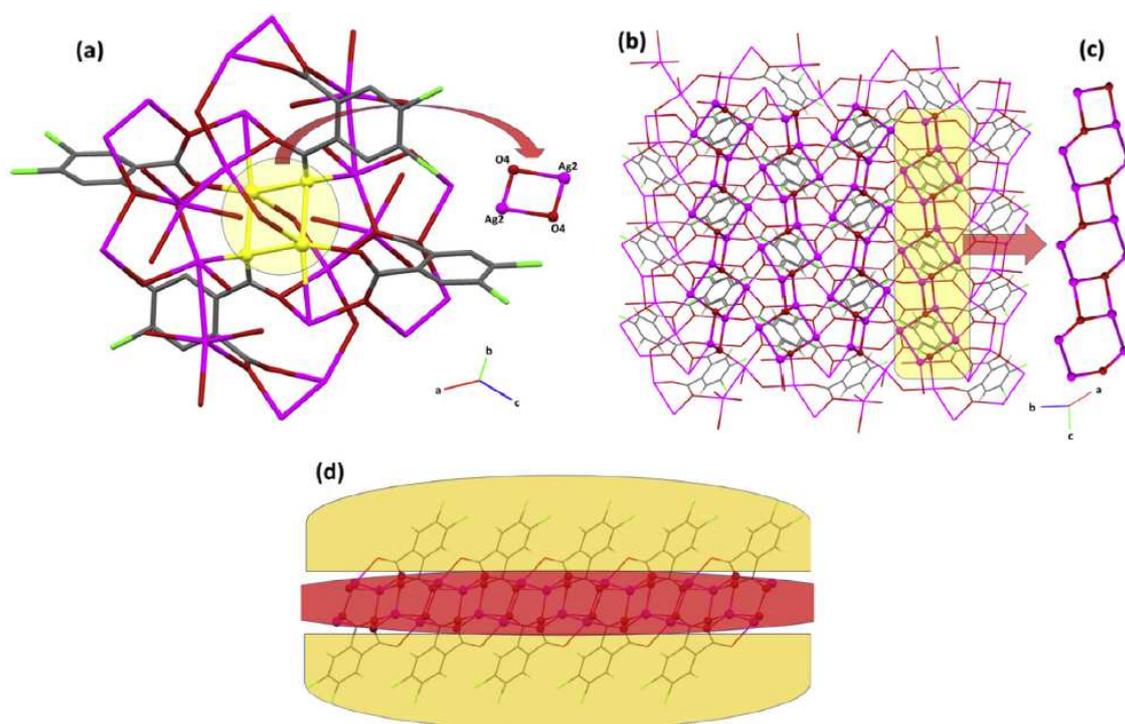


Figure II-23 : (a) Vue en perspective du composé $[Ag_2(dcpa)]_n$ montrant un anneau à quatre chaînons. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté. (b) Vue en perspective de la structure 2D le long du plan (\vec{b}, \vec{c}) . (c) Agencement de la structure 1D constituée d'anneaux adjacents les uns aux autres le long de l'axe \vec{c} . (d) Modèle sandwich métal-organique de $[Ag_2(dcpa)]_n$.

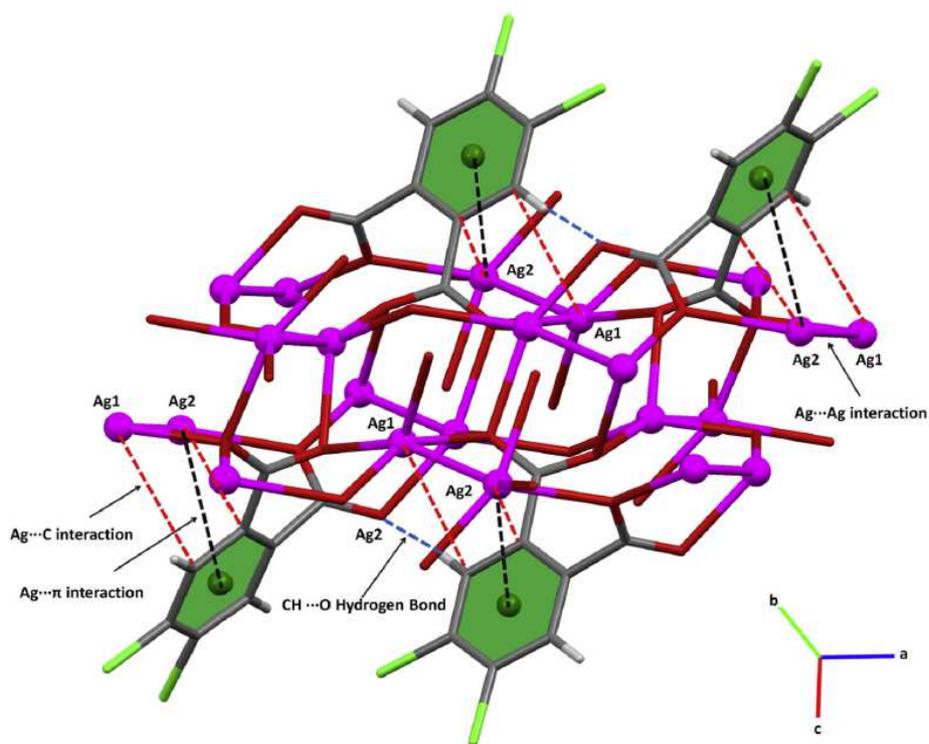


Figure II-24 : Vue en perspective de $[Ag_2(dcpa)]_n$ montrant les interactions $Ag \cdots Ag$, $Ag \cdots \pi$ (lignes pointillées noires), $Ag \cdots C$ (lignes pointillées rouges) et $CH \cdots O$ (lignes pointillées bleues). Le centroïde de l'anneau benzénique est représenté par une boule verte.

II.2.1.3 C₈H₂Cl₂O₄Zn (1) et C₈H₂Cl₂O₄Cd (2)

Deux autres polymères de coordination de formule brute C₈H₂Cl₂O₄Zn (**1**) et C₈H₂Cl₂O₄Cd (**2**) ont été publiés en 2012 par Gabriel C. O. Silva et *al.*^[35] Les structures bidimensionnelles sont assez similaires entre elles car elles ne diffèrent que par leurs nombres de molécules d'eau de coordination. Les cristaux ont été obtenus par voie hydrothermale.

Le composé (**1**) cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace *P2₁/c*. Dans la structure cristalline, il y a un seul ion Zn²⁺ cristallographiquement indépendant (Figure II-25a). L'ion Zn²⁺ est pentacoordiné par cinq atomes d'oxygène provenant des groupements carboxylates du ligand (Hdcpa)⁻ (Figure II-25b). Les couches sont connectées dans un réseau bidimensionnel à travers des ponts O-Zn-O-Zn-O (Figure II-25c). Le polyèdre de coordination peut être décrit comme bipyramidal trigonal (ZnO₅) déformé. Il est constitué par les atomes O1, O1, O2, O3 et O4 des groupes carboxylates de cinq anions (Hdcpa)⁻ différents. Les distances Zn-O varient entre 1,925(11) et 2,406(11) Å.

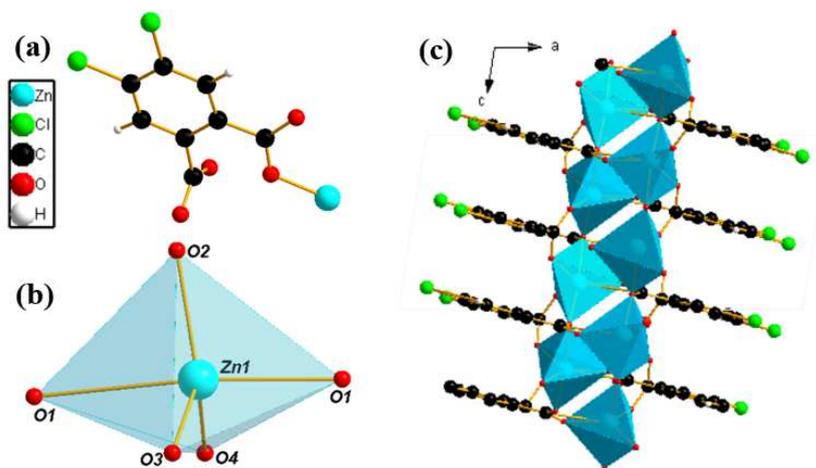


Figure II-25 : (a) Unité asymétrique, (b) Polyèdre de coordination de l'ion Zn²⁺ et (c) Vues selon l'axe \vec{c} de la structure étendue du composé (**1**).

Le composé (**2**) cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace *P2₁/a*. La représentation de l'unité asymétrique montre clairement que la structure cristalline contient un cation Cd²⁺ cristallographiquement indépendant coordonné avec un ligand (Hdcpa)⁻ (Figure II-26a). L'ion Cd²⁺ est hepta-coordiné, la sphère de coordination étant constituée de sept atomes d'oxygène qui proviennent de cinq groupements carboxylates de cinq ligands (Hdcpa)⁻ cristallographiquement indépendants. Son polyèdre de coordination est un prisme trigonal monocappé déformé (Figure II-26b). Dans la structure cristalline, les ions Cd²⁺ se lient via les carboxylates pour former des chaînes qui engendrent des couches moléculaires. Ces couches sont à leur tour interconnectées via les ligands donnant ainsi à l'architecture globale une structure 2D (Figure II-26c).

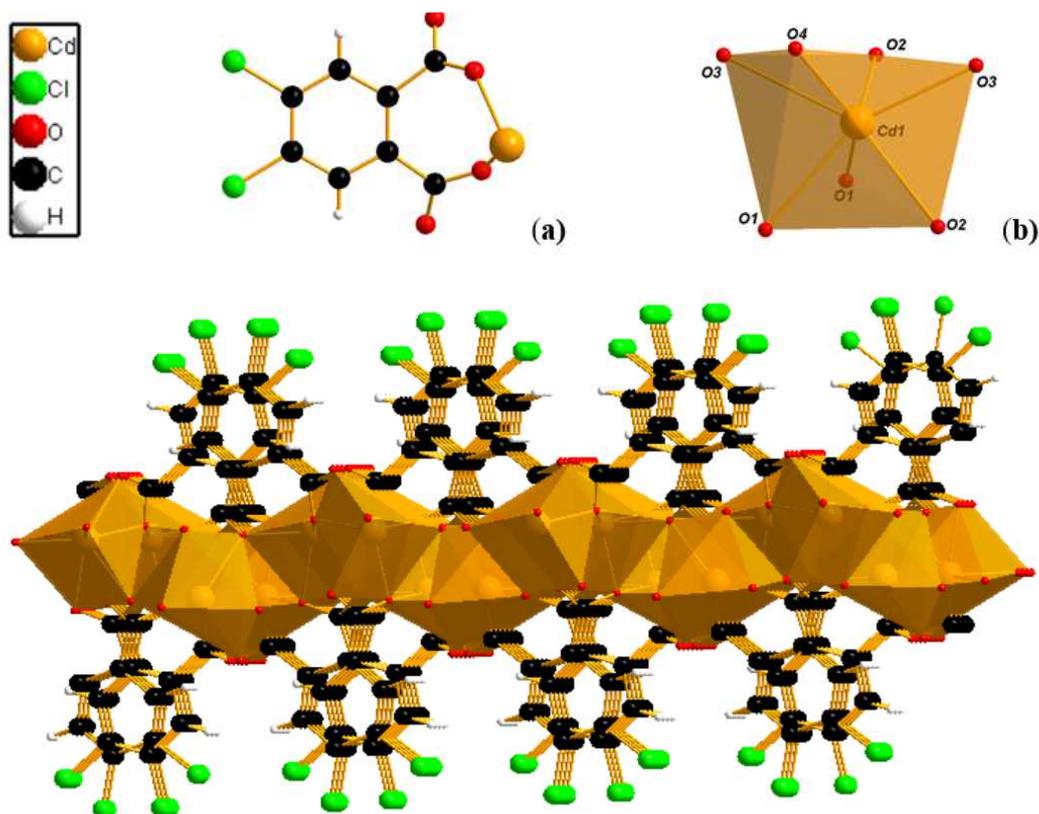


Figure II-26 : (a) Unité asymétrique, (b) Polyèdre de coordination de l'ion Cd^{2+} et (c) Vue selon l'axe \vec{a} de la structure étendue du composé (2).

Les propriétés de luminescence et les coordonnées colorimétriques des composés (1), (2) et du ligand $(\text{Hdcpa})^-$ ont été étudiées en détail (Figures II-27). Les données cristallographiques de ces deux composés sont regroupées dans le tableau II-3.

Tableau II-3 : Données cristallographiques des composés $\text{C}_8\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_4\text{Zn}$ (1) et $\text{C}_8\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_4\text{Cd}$ (2)

	(1)	(2)
Formule moléculaire	$\text{C}_8\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_4\text{Zn}$	$\text{C}_8\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_4\text{Cd}$
Masse molaire (g mol^{-1})	298,37	345,40
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/c$	$P2_1/a$
a (Å)	16,991(4)	7,882(5)
b (Å)	7,158(2)	7,035(5)
c (Å)	7,480(2)	16,863(5)
β (°)	99,014(10)	97,547(5)
V (Å ³)	898,48(4)	927,0(9)
Z	4	4
D_c (g cm^{-3})	2,206	2,475
Absorption coefficient / mm^{-1}	3,312	2,917
GoF	1,040	1,125
CCDC	1020344	1020345

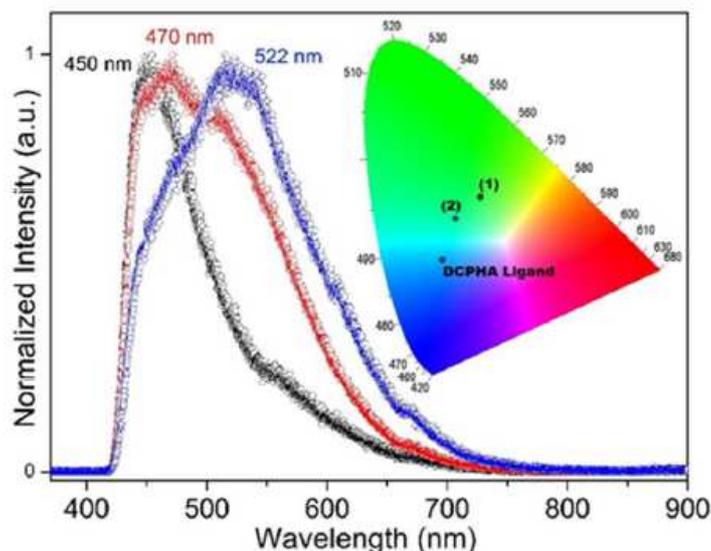
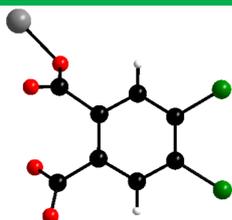


Figure II-27 : Spectres d'émission ($\lambda_{exc} = 330 \text{ nm}$), les spectres bleu, rouge et noir correspondent à (1), (2) et le ligand $Hdcpa^-$, respectivement. L'encart montre le diagramme chromatique CIE pour 1, 2 et $Hdcpa^-$.

II.2.1.4 Les modes de coordination du ligand $(dcpa)^{2-}$

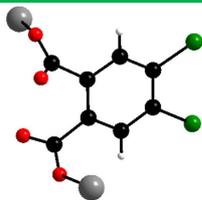
Comme il n'existe pas de polymère de coordination à base d'ion lanthanide Ln^{3+} connu jusqu'ici dans la littérature, seuls les modes de coordination du ligand avec les métaux de transition trouvés dans nos recherches bibliographiques sont connus. On en a répertorié plus d'une dizaine dont on peut citer quelques uns :

Tableau II-4 : Quelques modes de coordination observés dans les polymères de coordination à base de métaux de transition et du ligand $dcpa^{2-}$ [33-35]



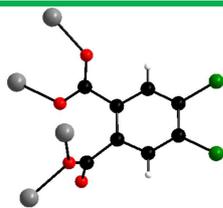
Mode I : Mode de coordination μ_1 monodentate $(\eta^1-\eta^0-\mu_1)(\eta^0-\eta^0-\mu_0)-\mu_1$

L'un des groupements carboxylates adopte un mode de coordination monodentate. Le ligand est monodentate entouré d'un seul centre métallique.



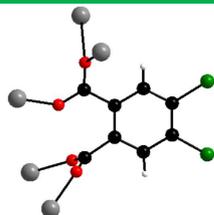
Mode II : Mode de coordination μ_2 bis-monodentate $(\eta^1-\eta^0-\mu_1)(\eta^0-\eta^1-\mu_1)-\mu_2$

Les deux groupements carboxylates adoptent un mode de coordination monodentate. Le ligand est entouré de deux centres métalliques.



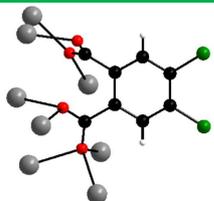
Mode III : Mode de coordination μ_4
bidentate pontant ($\eta^1-\eta^1-\mu_2$)($\eta^2-\eta^0-\mu_2$)- μ_4

Les deux groupements carboxylates adoptent des modes de coordination bidentate pontant. Le ligand est tétradentate entouré de quatre centres métalliques.



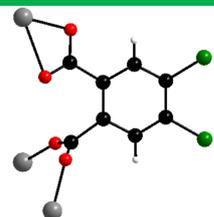
Mode IV : Mode de coordination μ_5
tridentate et bidentate pontant ($\eta^2-\eta^1-\mu_3$)(η^1-
 $\eta^1-\mu_2$)- μ_5

Les deux groupements carboxylates ont respectivement des modes de coordination tridentate et bidentate pontant. Le ligand est pentadentate entouré de cinq centres métalliques.



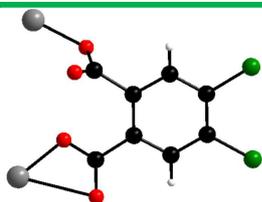
Mode V : Mode de coordination μ_8 tridentate
et pentadentate pontant ($\eta^1-\eta^2-\mu_3$)($\eta^2-\eta^3-\mu_5$)- μ_8

Les deux groupements carboxylates adoptent respectivement des modes de coordination tridentate et pentadentate pontant. Le ligand est octadentate entouré de huit centres métalliques.



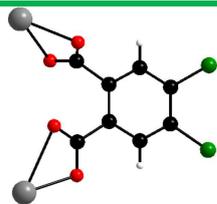
Mode VI : Mode de coordination μ_3
bidentate chélatant et bidentate pontant (η^1-
 $\eta^1-\mu_1$)($\eta^1-\eta^1-\mu_2$)- μ_3

Les deux groupements carboxylates adoptent respectivement des modes de coordination bidentate chélatés ($\eta^1-\eta^1-\mu_1$) et bidentate pontant ($\eta^1-\eta^1-\mu_2$). Le ligand est tétradentate entouré de trois centres métalliques.



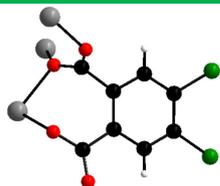
Mode VII : Mode de coordination μ_2
monodentate et bidentate chélatant ($\eta^1-\eta^0-$
 μ_1)($\eta^1-\eta^1-\mu_1$)- μ_2

Les deux groupements carboxylates adoptent respectivement des modes de coordination monodentate ($\eta^1-\eta^0-\mu_1$) et bidentate chélatés ($\eta^1-\eta^1-\mu_1$). Le ligand est tridentate entouré de deux centres métalliques.



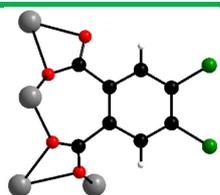
Mode VIII : Mode de coordination μ_2 bis-bidentate chélatant $(\eta^1-\eta^1-\mu_1)(\eta^1-\eta^1-\mu_1)-\mu_2$

Les deux groupements carboxylates ont respectivement un mode de coordination bidentate chélate $(\eta^1-\eta^1-\mu_1)$. Le ligand est tétradentate entouré de deux centres métalliques.



Mode IX : Mode de coordination μ_3 tridentate pontant et monodentate $(\eta^1-\eta^2-\mu_3)(\eta^1-\eta^0-\mu_1)-\mu_3$

Les deux groupements carboxylates ont respectivement des modes de coordination tridentate pontant $(\eta^1-\eta^2-\mu_3)$ et monodentate $(\eta^1-\eta^0-\mu_1)$, cependant les deux fonctions en position ortho chélatent un des métaux pour former un cycle à sept. Le ligand est tétradentate entouré de trois centres métalliques.



Mode X : Mode de coordination μ_4 tridentate et tétradentate chélatant pontant $(\eta^1-\eta^2-\mu_2)(\eta^2-\eta^2-\mu_3)-\mu_4$

Les deux groupements carboxylates adoptent respectivement des modes de coordination tridentate $(\eta^1-\eta^2-\mu_2)$ et tétradentate pontant chélatant $(\eta^2-\eta^2-\mu_3)$. Le ligand est heptadentate entouré de quatre centres métalliques.

II.2.2 Ligand acide 4-carboxyphénylboronique

A notre connaissance, un acide borique est utilisé pour la première fois en 2015^[36] pour synthétiser un polymère de coordination à base de terre rare de formule chimique générale $\{[\text{Ln}(\text{cpbOH})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{cpb})\}_\infty$ avec $\text{Ln} = (\text{Pr} - \text{Nd}, \text{Sm} - \text{Lu}, \text{plus Y})$. Ce composé synthétisé au laboratoire a été obtenu par cristallisation en milieu gel (tube en U/TMOS). L'unité asymétrique est constituée d'un seul ion Tb (III) cristallographiquement indépendant (Figure II-28). La structure bidimensionnelle (2D) peut être décrite comme la superposition de plans ondulés qui se propagent parallèlement au plan (\vec{a}, \vec{b}) . Les propriétés luminescentes et magnétiques sont également étudiées pour estimer l'intérêt de ces composés pour des applications potentielles (Figures II-29 et II-30). Les données cristallographiques de ce composé sont présentées dans le Tableau II-5.

Tableau II-5 : Données cristallographiques du composé $[Tb(cpbOH)(H_2O)_2.(cpb)]_\infty$

Formule moléculaire	TbO ₁₁ C ₁₄ H ₁₇ B ₂
Masse molaire (g mol ⁻¹)	541,82
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	<i>Pbca</i> (61)
a (Å)	8,5704(1)
b (Å)	19,5441(1)
c (Å)	21,4191(3)
V (Å ³)	3587,71(7)
Z	8
D _c (g cm ⁻³)	1,98
μ (mm ⁻¹)	4
R (%)	3,8
R _w (%)	9,01
GoF	1,082
CCDC	962513

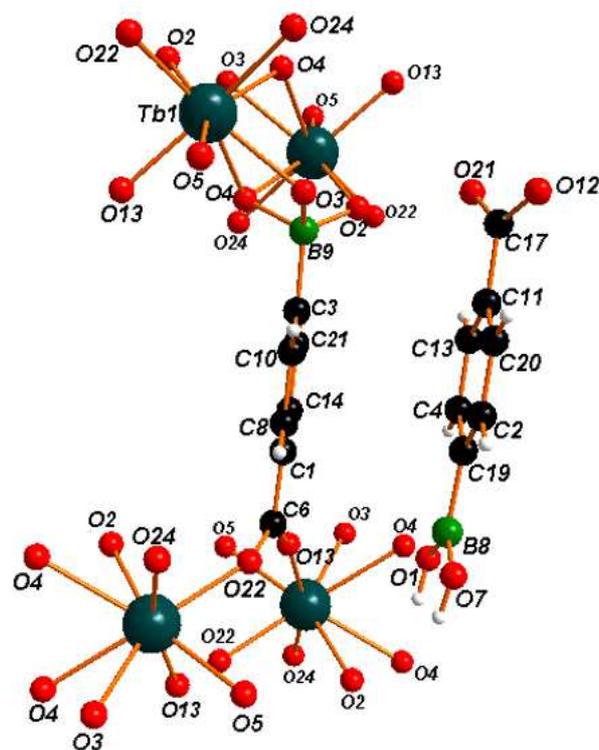


Figure II-28 : Unité asymétrique du composé $\{[Tb(cpbOH)(H_2O)_2](cpb)\}_\infty$

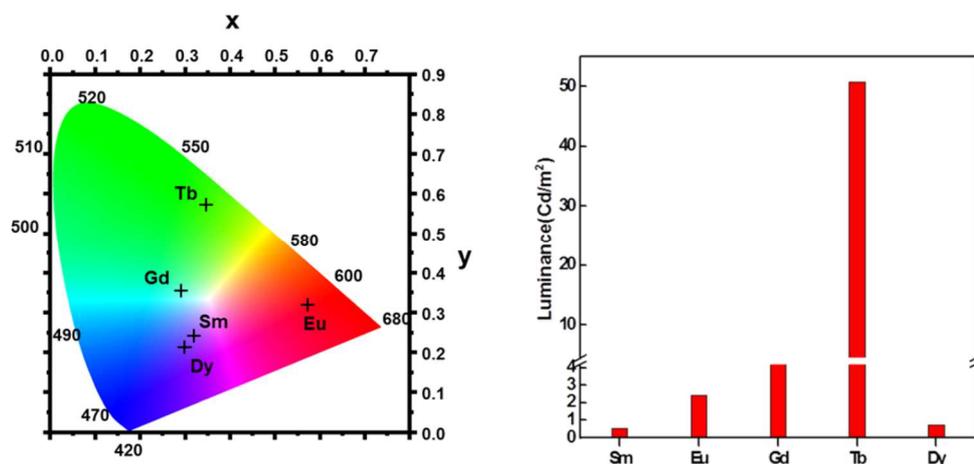


Figure II-29 : Coordonnées colorimétriques (à gauche) et luminance (à droite) des composés $\{[Ln(cpbOH)(H_2O)_2](cpb)]_\infty$ avec $Ln = Sm, Eu, Tb, Dy$ et Gd sous excitation UV (312 nm).

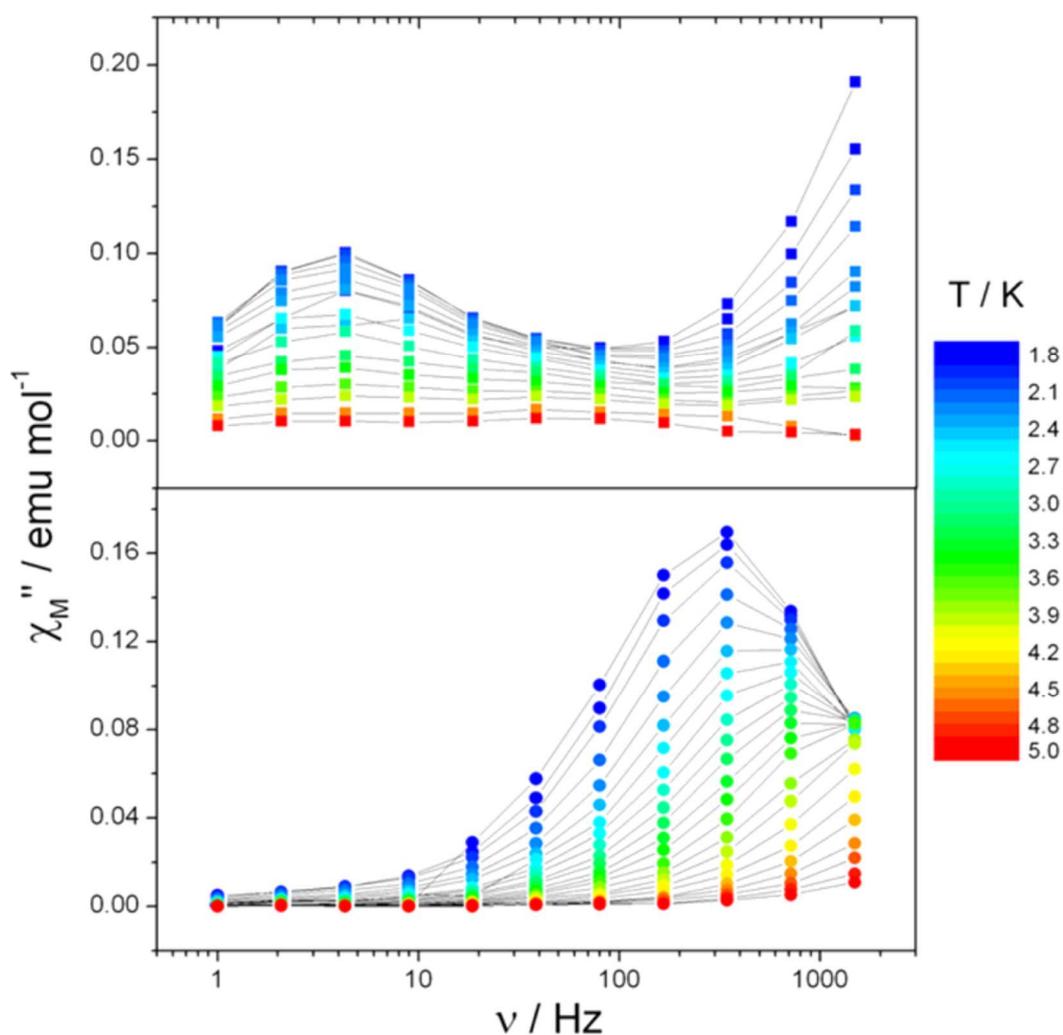


Figure II-30 : Dépendance en fréquence de la composante hors phase de la susceptibilité magnétique des composés $[Dy(cpbOH)(H_2O)_2(cpb)]_\infty$ (en haut) et $[Yb(cpbOH)(H_2O)_2(cpb)]_\infty$ (en bas) entre 1,8 et 5 K.

II.2.3 Ligand acide 1,3,5-benzènetricarboxylique

L'étude bibliographique des polymères de coordination à base de calcium ayant le btc^{3-} comme ligand nous a conduits à trois types de structures différentes.

II.2.3.1 $\text{Ca}(\text{hbtc}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Ce composé a été Synthétisé par le groupe de recherche de M. John Platers et *al* en 1997^[37] via la méthode hydrothermale. Ce composé cristallise dans le système triclinique, groupe d'espace $P1$ ($n^\circ 1$). L'unité asymétrique contient un seul ion Ca^{2+} cristallographiquement indépendant. La structure est formée de couches bidimensionnelles (2D) infinies (Figure II-31). Des études par spectroscopie IR, ont également été réalisées sur ce composé pour mettre en évidence les groupements caractéristiques du ligand organique et des molécules d'eau. Les données cristallographiques de ce composé sont regroupées dans le Tableau II-6.

Tableau II-6 : Données cristallographiques relatives à l'enregistrement du composé $\text{Ca}(\text{hbtc}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Formule	$\text{C}_9\text{H}_8\text{CaO}_8$
Système cristallin	triclinique
Masse molaire ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	284,23
Groupe d'espace (n°)	$P1(1)$
a (Å)	6,853(5)
b (Å)	9,007(9)
c (Å)	9,987(6)
α ($^\circ$)	102,23(6)
β ($^\circ$)	100,53(5)
γ ($^\circ$)	110,21(7)
V (Å ³)	543,2(8)
Z	2
D_{calc} ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	1,737
Coefficient d'absorption : μ (mm^{-1})	0,063
R (%)	0,041
R_w (%)	0,048

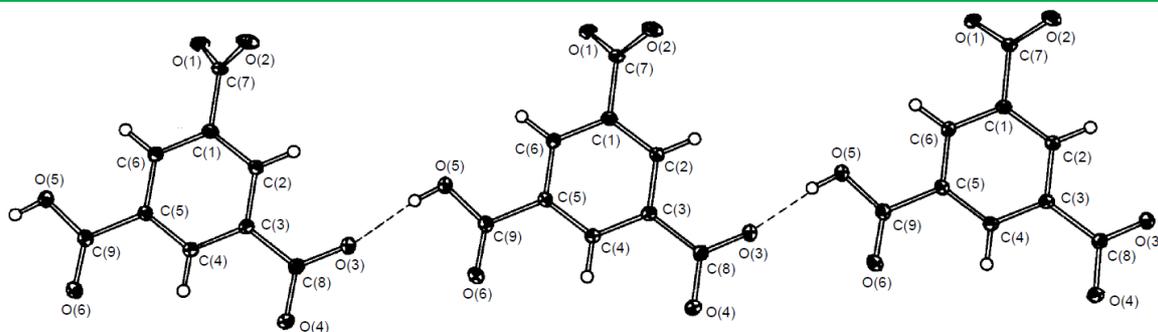


Figure II-31 : Enchaînement des ligands Hbtc^{2-} formé par les liaisons hydrogènes apparaissant dans $\text{Ca}(\text{hbtc}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

L'atome de calcium Ca est octacoordiné par sept atomes d'oxygène dont quatre proviennent des groupements carboxylates bidentate chélatant de deux ligands Hbtc²⁻ et les trois autres des groupements carboxylates monodentates de trois ligands Hbtc²⁻ et d'une molécule d'eau de coordination (Figure II-32). Les distances interatomiques (Ca – O) de liaisons sélectionnées à l'intérieur du polyèdre de coordination varient entre 2,4121(1) Å et 2,5701(1) Å.

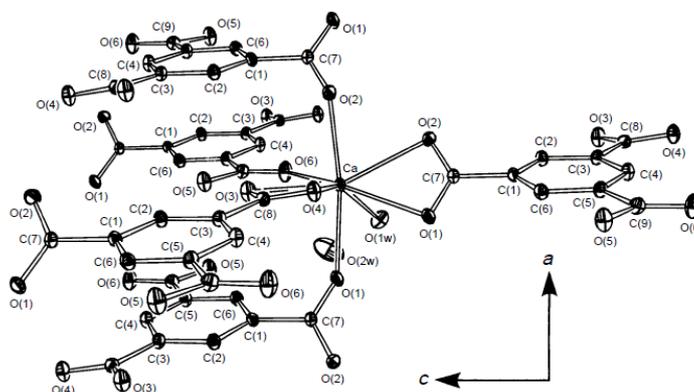


Figure II-32 : Environnement de coordination des ions Ca²⁺ dans la structure Ca(hbtc).2H₂O.

II.2.3.2 [Ca₃(btc)₂(H₂O)₁₂]_n

Le polymère de coordination tridimensionnel à base de calcium, à savoir [Ca₃(btc)₂(H₂O)₁₂]_n a été synthétisé en 2004 pour la première fois par le groupe de recherche Y.-Y Yang *et al.*^[381] via la méthode de diffusion lente. Ce composé cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace C2/c. L'unité asymétrique contient un ligand btc³⁻, deux ions Ca²⁺ cristallographiquement indépendants et six molécules d'eau de coordination (Figure II-33). Les données cristallographiques de ce composé sont regroupées dans le tableau II-7.

Tableau II-7 : Données cristallographiques relatives à l'enregistrement du composé [Ca₃(btc)₂(H₂O)₁₂]_n.

Formule	Ca ₃ C ₁₈ O ₂₄ H ₃₀
Système cristallin	monoclinique
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	750,66
Groupe d'espace (n°)	C2/c
a (Å)	19,337(4)
b (Å)	11,491(2)
c (Å)	13,042(3)
α (°)	90
β (°)	106,397(3)
γ (°)	90
V (Å ³)	2780,3(4)
Z	4
R(%)	0,025
Rw(%)	0,074
N°CCDC	216409

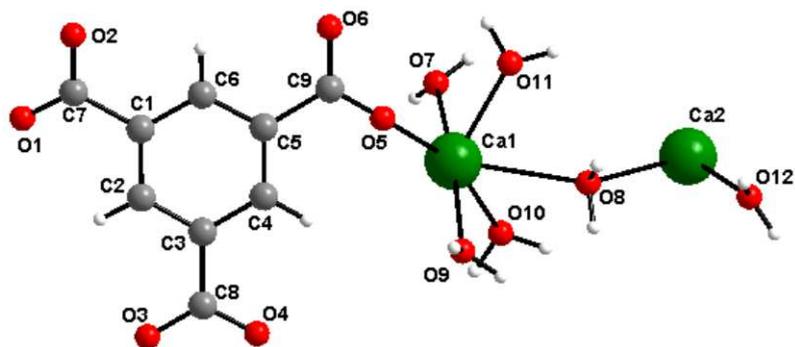


Figure II-33 : Unité asymétrique étendue du composé $[Ca_3(btc)_2(H_2O)_{12}]_n$.

Dans la structure, l'ion Ca^{2+} est heptacoordiné par sept atomes d'oxygène, dont six provenant de molécules d'eau de coordination et un atome d'oxygène provenant d'un groupe carboxylate d'un ligand btc^{3-} (Figure II-34). L'ion Ca^{2+} est octacoordiné par huit atomes d'oxygène identiques deux à deux, dont quatre proviennent des groupements carboxylates de deux ligands btc^{3-} et quatre de molécules d'eau de coordination (Figure II-34). Les deux sphères de coordination des ions Ca^{2+} sont reliées par une molécule d'eau de coordination via un mode μ_2 -oxo, formant une entité trinucéaire $Ca1-Ca2-Ca1$.

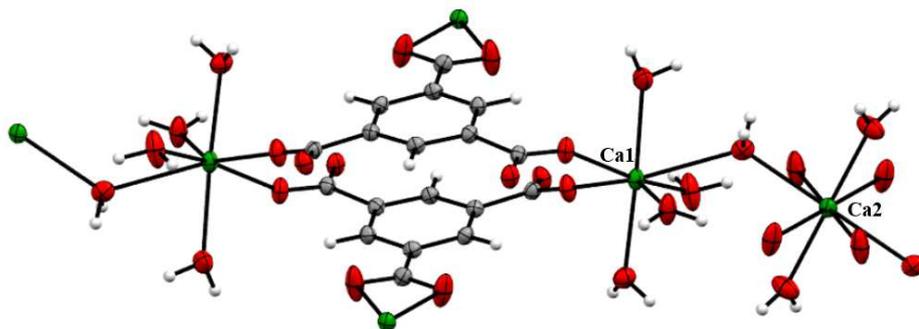


Figure II-34 : Environnement des ions Ca^{2+} dans la structure $[Ca_3(btc)_2(H_2O)_{12}]_n$.

II.2.3.3 $[Ca_3(btc)_2(H_2O)_{12}]_\infty$

Ce composé a été publié par Raj Kishore Vakiti et *al* en 2012^[39]. C'est un composé tridimensionnel obtenu par synthèse hydrothermale, composé d'ions $Ca(II)$, de ligands btc^{3-} et de molécules d'eau de coordination. Comme le montre la figure II-35, son unité asymétrique est constituée de deux atomes de calcium, de deux moitiés de ligands btc^{3-} et de six molécules d'eau de coordination. Les longueurs de liaison $Ca-O$ sont comprises dans la gamme de 2,299(1) – 2,967(2) Å. L'angle dièdre entre les noyaux benzéniques voisins est calculé à 11,83(6)° et les distances $C-C$ sont comprises entre 3,08 et 3,57 Å, indiquant des interactions $\pi-\pi$ entre les cycles aromatiques. Les données cristallographiques sont référencées dans le tableau II-8.

Tableau II-8 : Données cristallographiques du composé $[Ca_3(btc)_2(H_2O)_{12}]_{\infty}$

Formule moléculaire	$C_{18}H_{30}Ca_3O_{24}$
Masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$)	750,66
Système cristallin	monoclinique
Groupe d'espace	$C2/c$
a (Å)	6,7257(1)
b (Å)	20,8422(4)
c (Å)	20,1942(4)
β (°)	99,507(1)
V (Å ³)	2791,91(9)
Z	4
D_c ($g \cdot cm^{-3}$)	1,786
Absorption coefficient / mm^{-1}	0,699
GoF	0,947
CCDC	850755

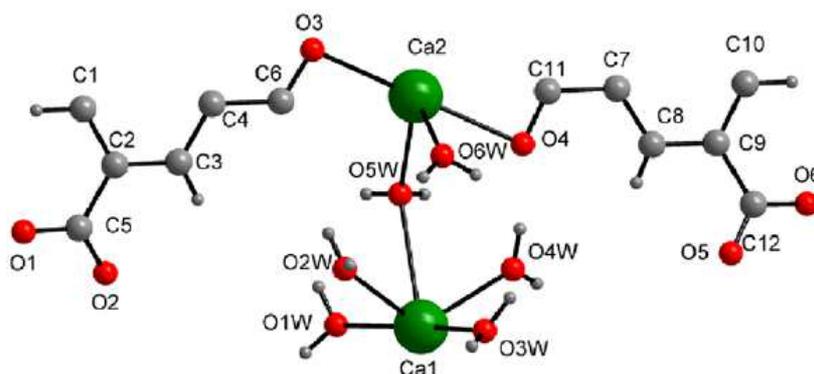


Figure II-35 : Unité asymétrique étendue du composé $[Ca_3(btc)_2(H_2O)_{12}]_{\infty}$.

La structure contient des chaînes hélicoïdales, formée par les atomes de Ca1 (Figure II-36). Chacune de ces chaînes peut être considérée comme une dimérisation de deux chaînes identiques et reliées entre elles par des liaisons hydrogènes (Figure II-37).

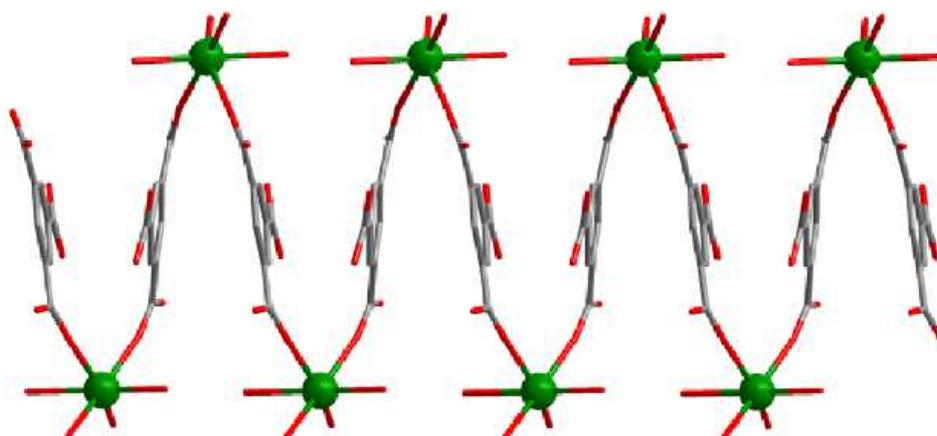


Figure II-36 : Chaîne hélicoïdale dans le composé $[Ca_3(btc)_2(H_2O)_{12}]_{\infty}$.

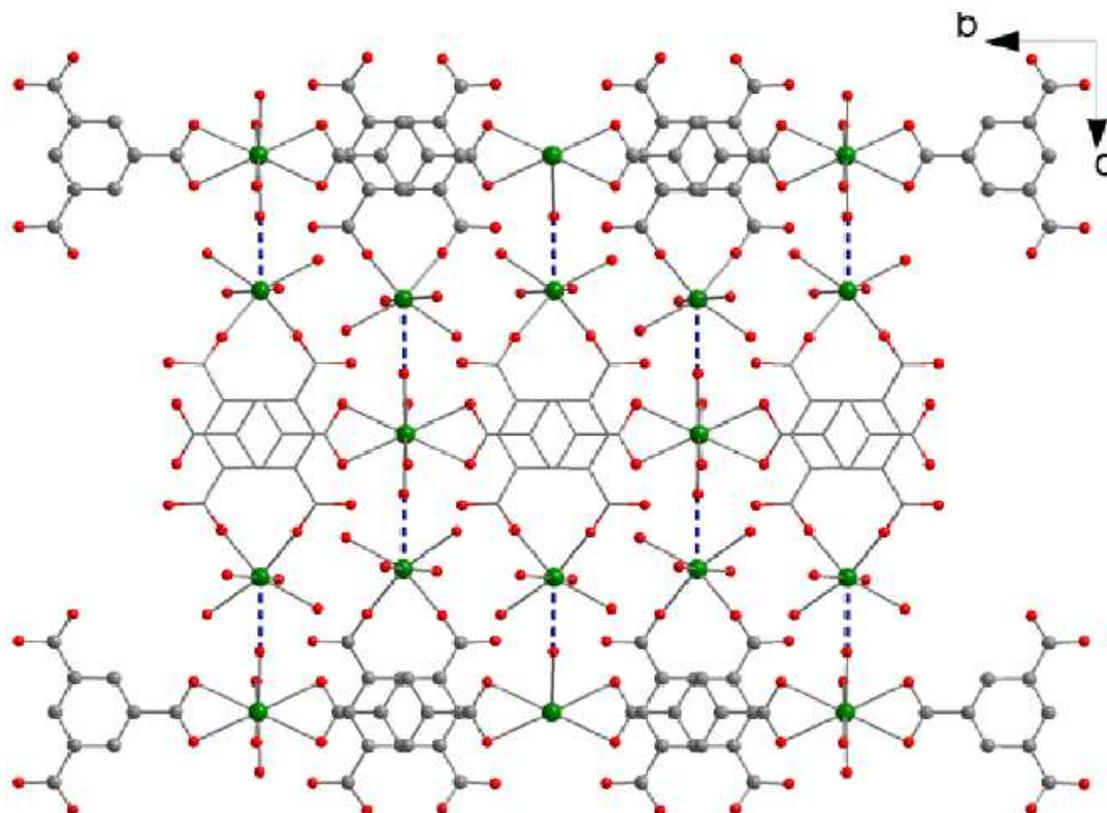


Figure II-37 : Structure 3D du composé $[Ca_3(btc)_2(H_2O)_{12}]_{\infty}$.

Le ligand btc^{3-} a été utilisé seul ou en association avec d'autres ligands pour la synthèse des polymères de coordinations à base de lanthanides (4f) [40-44] et de métaux de transition (3d) [45-48].

Références bibliographiques

- [1] S.-K. Kim and S. B. Lee, *J Mater Chem*, 19, 1381-1389, **2009**.
- [2] W. C. W. Chan, D. J. Maxwell, X. H. Gao, R. E. Bailey, M. Y. Han, and S. M. Nie, *Curr. Opin. Biotechnol*, 13, 40-46, **2002**.
- [3] S. Chang, M. Zhou and C. P. Grover, *Opt. Express*, 12, 143-148, **2004**.
- [4] N. H. Finkel, X. Lou, C. Wang, and L. He, *Anal. Chem*, 76, 353-359, **2004**.
- [5] J. K. Jaiswal and S. M. Simon, *Trends Cell Biol.*, 14, 497-504, **2004**.
- [6] J. Wang, *J. Mater. Chem.*, 18, 4017-4020, **2008**.
- [7] S. R. Nicewarner-Pena, R. G. Freeman, B. D. Reiss, L. He, D. J. Pena, I. D. Walton, R. Cromer, C. D. Keating, and M. J. Natan, *Science*, 294, 137-141, **2001**.
- [8] M. Han, X. Gao, J. Z. Su and S. Nie, *Nat. Biotechnol.*, 19, 631-635, **2001**.
- [9] C. Vancaeyzeele, O. Ornatsky, V. Baranov, L. Shen, A. Abdelrahman, and M. A. Winnik, *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 13653-13660, **2007**.
- [10] J. L. C. Rowsell and O. M. Yaghi, *Microporous Mesoporous Mater.*, 73, 3-14, **2004**.
- [11] G. Férey, *Chem Soc Rev*, 37, 191-214, **2008**.
- [12] B. Moulton and M. J. Zaworotko, *Chem. Rev.*, 101, 1629-1658, **2001**.
- [13] S. Kitagawa, R. Kitaura and S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43, 2334-2375, **2004**.
- [14] T. M. Reineke, M. Eddaoudi, M. O'keeffe and O. M. Yaghi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 38, 2590-2594, **1999**.
- [15] M. D. Allendorf, C. A. Bauer, R. K. Bhakta and R. J. T. Houk, *Chem. Soc. Rev.*, 38, 1330-1352, **2009**.
- [16] B. Chen, Y. Yang, F. Zapata, G. D. Qian, Y. S. Luo, J. H. Zhang and E. B. Lobkovsky, *Inorg. Chem.*, 45, 8882-8886, **2006**.
- [17] W. J. Rieter, K. M. L. Taylor, H. An, W. Lin and W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 9024-9025, **2006**.
- [18] K. A. White, D. A. Chengelis, M. Zeller, S. J. Geib, J. Szakos, S. Petoud, and N. L. Rosi, *Chem. Commun.*, 30, 4506-4508, **2009**.
- [19] M.-L. Gao, W.-J. Wang, L. Liu, Z.-B. Han, N. Wei, X.-M. Cao and D.-Q. Yuan, *Inorg. Chem.*, 56, 511-517, **2017**.
- [20] (a) D.-X. Xue, A. J. Cairns, Y. Belmabkhout, L. Wojtas, Y. Liu, M. H. Alkordi and M. Eddaoudi, *J. Am. Chem. Soc.*, 135, 7660-7667, **2013**. (b) D. X. Xue, Y. Belmabkhout, O. Shekhah, H. Jiang, K. Adil, A. J. Cairns and M. Eddaoudi, *J. Am. Chem. Soc.*, 137, 5034-5040, **2015**. (c) R. Luebke, Y. Belmabkhout, Ł. J. Weseliński, A. J. Cairns, M. Alkordi, G. Norton, L. Wojtas, K. Adil and M. Eddaoudi, *Chem. Sci.*, 6, 4095-4102, **2015**. (d) D. Alezi, A. M. P. Peedikakkal, Ł. J. Weseliński, V. Guillerme, Y. Belmabkhout, A. J. Cairns, Z. Chen, L. Wojtas and M. Eddaoudi, *J. Am. Chem. Soc.*, 137, 5421-5430, **2015**.
- [21] (a) K. Binnemans, *Chem. Rev.*, 109, 4283-4374, **2009**. (b) R. T. K. Kwok, C. W. T. Leung, J. W. Y. Lam and B. Z. Tang, *Chem. Soc. Rev.*, 44, 4228-4238, **2015**. (c) J. Meyer and F. Tappe, *Adv. Opt. Mater*, 3, 424-430, **2015**. (d) K. T. Kamtekar, A. P. Monkman and M. R. Bryce, *Adv. Mater*, 22, 572-582, **2010**. (e) O. Guillou, C. Daiguebonne, G. Calvez and K. Bernot, *Acc. Chem. Res.*, 49, 844-856, **2016**. (f) F. Le Natur, G. Calvez, J. P. Guégan, L. Le Pollès, X. Trivelli, K. Bernot, C. Daiguebonne, C. Neaime, K. Costuas, F. Grasset and O. Guillou, *Inorg. Chem*, 54, 6043-6054, **2015**.
- [22] B.-B. Du, Y. X. Zhu, M. Pan, M. Q. Yue, Y. J. Hou, K. Wu, L. Y. Zhang, L. Chen, S. Y. Yin, Y. N. Fan and C. Y. Su, *Chem. Commun.*, 51, 12533-12536, **2015**. (b) S. H. Hu and X. Gao, *Adv. Funct. Mater*, 20, 3721-3726, **2010**. (c) Y. Zhang, L. Zhang, R. Deng, J. Tian, Y. Zong, D. Jin and X. Liu, *J. Am. Chem. Soc*, 136, 4893-4896, **2014**. (d) A.

- Santos, V. S. Balderrama, M. Alba, P. Formentín, J. Ferré- Borrull, J. Pallarès and L. F. Marsal, *Adv. Mater*, 24, 1050–1054, **2012**.
- [23] K. A. White, D. A. Chengelis, K. A. Gogick, J. Stehman, N. L. Rosi, and S. Petoud, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 18069-18071, **2009**.
- [24] (a) Y. Cui, B. Chen, and G. Qian, *Coord. Chem. Rev.*, 273-274, 76-86, **2014**. (b) Q. Tang, S. Liu, Y. Liu, J. Miao, S. Li, L. Zhang, Z. Shi and Z. Zheng, *Inorg. Chem*, 52, 2799–2801, **2013**. (c) B. Zhao, X. Y. Chen, P. Cheng, D. Z. Liao, S. P. Yan and Z. H. Jiang, *J. Am. Chem. Soc*, 126, 15394–15395, **2004**.
- [25] (a) H. Fei, D. L. Rogow, and S. R. J. Oliver, *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 7202-7209, **2010**. (b) Y. C. He, J. Yang, W. Q. Kan, H. M. Zhang, Y. Y. Liu and J. F. Ma, *J. Mater. Chem. A*, 3, 1675–1681, **2015**. (c) S. R. J. Oliver, *Chem. Soc. Rev.*, 38, 1868–1881, **2009**. (d) S. Yang, X. Lin, A. J. Blake, K. M. Thomas, P. Hubberstey, N. R. Champness and M. Schröder, *Chem. Commun*, 46, 6108–6110, **2008**. (e) Y. Tan, Y.-P. He and J. Zhang, *Chem. Commun*, 50, 6153-6156, **2014**. (f) X. Zhao, X. Bu, T. Wu, S. T. Zheng, L. Wang and P. Feng, *Nat. Commun*, 4, 2344-2352, **2013**. (g) L. Liu, X. N. Zhang, Z. B. Han, M. L. Gao, X. M. Cao and S. M. Wang, *J. Mater. Chem. A*, 3, 14157–14164, **2015**.
- [26] (a) G. Bai, M.-K. Tsang and J. Hao, *Adv. Opt. Mater.*, 3, 431-462, **2015**. (b) L. Armelao, S. Quici, F. Barigelletti, G. Accorsi, G. Bottaro, M. Cavazzini and E. Tondelloe, *Coord. Chem. Rev.*, 254, 487–505, **2010**. (c) J. Rocha, L. D. Carlos, F. A. A. Paz and D. Ananias, *Chem. Soc. Rev.*, 40, 926–940, **2011**.
- [27] B.-B. Du, Y.-X. Zhu, M. Pan, M.-Q. Yue, Y.-J. Hou, K. Wu, L.-Y. Zhang, L. Chen, S.-Y. Yin, Y.-N. Fan and C. Y. Su, *Chem. Commun.*, 51, 12533-12536, **2015**.
- [28] (a) Z. Ahmed and K. Iftikhar, *J. Phys. Chem. A*, 117, 11183-11201, **2013**. (b) M. D. Regulacio, M. H. Pablico, J. A. Vasquez, P. N. Myers, S. Gentry, M. Prushan, S.-W. Tam-Chang and S. L. Stoll, *Inorg. Chem.*, 47, 1512-1523, **2008**. (c) E.G. Moore, G. S zigethy, J. Xu, L.-O. Pålsson, A. Beeby and K. N. Raymond, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 47, 9500-9503, **2008**. (d) K. A. White, D. A. Chengelis, K. A. Gogick, J. Stehman, N. L. Rosi and S. Petoud, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 18069-18071, **2009**.
- [29] Q.-Y. Yang, M. Pan, S.-C. Wei, K. Li, B.-B. Du and C.-Y. Su, *Inorg. Chem.*, 54, 5707-5716, **2015**.
- [30] K. A. White, D. A. Chengelis, K. A. Gogick, J. Stehman, N. L. Rosi and S. Petoud, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 18069-18071, **2009**.
- [31] S. Petoud, S. M. Cohen, J.-C. G. Bünzli and K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 13324–13325, **2003**.
- [32] J. Zhang, P. D. Badger, S. J. Geib and S. Petoud, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44, 2508-2512, **2005**.
- [33] Smith G, Wermuth UD, *J Chem Crystallogr*, 40, 151–155, **2010**.
- [34] Y. Zorlu and H. Can, *J. Mol. Struct.*, 1076, 629-638, **2014**.
- [35] (a) B. A. D. Neto, G. C. O. Silva, J. Corrêa, M. O. Rodrigues, H. G. O. Alvim, B. C. Guido, C. C. Gatto, K. Wanderley, M. Fioramonte, F. C. Gozzo and R. O. M. A. de Souza, *RSC Adv.*, 5, 48506-48515, **2015**. (b) Y. Han, H. Li, Y. Li, J. Sun, Y. Sun, L. Sun, H. Wang and L. Wang, *Inorganica Chimica Acta*, 467, 136-146, **2017**.
- [36] X. Fan, S. Freslon, C. Daignebonne, L. Le Polles, G. Calvez, K. Bernot and O. Guillou, *Inorg. Chem.*, 54, 5534-5546, **2015**.
- [37] M. John Platers, R. Alan Howie, and A. J. Roberts, *Chem. Commun.*, 893-894, **1997**.
- [38] Y.-Y. Yang, Z.-Q. Huang, L. Szeto, and W.-T. Wong, *Appl. Organomet. Chem.*, 18, 97-98, **2004**.
- [39] R. K. Vakiti and B. D. Garabato., *Cryst. Growth Des.*, 12, 3937-3943, **2012**.
- [40] C. Daignebonne, Y. Ge´rault, O. Guillou, A. Lecerf, K. Boubekeur, P. Batail, M. Kahn and O. Kahn, *J. Alloys Compd.*, 275-277, 50-53, **1998**.

- [41] D. T. de Lill, and C. L. Cahill, *Chem. Commun.*, 4946-4948, **2006**.
- [42] C. Daiguebonne, O. Guillou, and K. Boubekour, *Inorganica Chim. Acta*, 304, 161-169, **2000**.
- [43] C. Daiguebonne, O. Guilloa, Y. G erault, A. Lecerf, and K. Boubekour, *Inorganica Chim. Acta*, 284, 139-145, **1999**.
- [44] Z. Lin, F. Jiang, L. Chen, D. Yuan, and M. Hong, *Inorg. Chem.*, 44, 73-76, **2005**.
- [45] T. J. Prior and M. J. Rosseinsky, *CrystEngComm*, 2, 128-133, **2000**.
- [46] S. S.-Y. Chui, S. M.-F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, I. D. Williams, *Science*, 283, 1148-1150, **1999**.
- [47] F. A. A. Paz and J. Klinowski, *Inorg. Chem.*, 43, 3948-3954, **2004**.
- [48] Q.-Z. Sun, Y.-B. Yin, J.-Q. Pan, L.-Y. Chai, N. Su, H. Liu, Y.-L. Zhao, X.-T. Liu, *J. Mol. Struct.*, 1106, 64-69, **2016**.

CHAPITRE III
GELS ET CRISTALLOGENESE

III.1. Les gels

III.1.1 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 suffisantes. Un défi s'est alors proposé aux chimistes : obtenir des monocristaux convenables de produits difficiles, voire impossibles à faire cristalliser par les méthodes chimiques conventionnelles^[1]. 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 à du chromate de potassium 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] le décrit comme "un système à deux composants de nature semi-solide, riche en liquide". La structure des gels est définie comme constituée de suspensions ou solutions formant un réseau tridimensionnel. Ce réseau, est formé de feuilletés de rugosité et de porosités variées, formant des cellules interconnectées. Le deuxième composant du gel, souvent l'eau, pénètre, quant à lui, ce réseau tridimensionnel en phase continue.

Leur intérêt est triple :

➤ Il s'agit de milieux perméables qui permettent un transport par diffusion, exempt de toute convection, et qui évitent toute augmentation trop rapide des concentrations ;

➤ Ils possèdent une isotropie mécanique qui conduit à une meilleure isotropie de croissance et par conséquent à des cristaux plus réguliers ;

➤ Ils autorisent un contrôle de la morphologie des cristaux obtenus par contrôle de la taille de leurs pores, qui dépend essentiellement de la densité du gel.

On distingue deux familles de gels :

➤ Les gels chimiques : gel de silice (TMOS, TEOS)

➤ Les gels physiques : agar-agar.

Même si les gels les plus couramment utilisés actuellement sont les gels de silice pour les gels chimiques et l'agar-agar pour les gels physiques, de nombreux groupes ont développé, ces dernières années, de nombreux systèmes gélatineux mieux adaptés à leurs problèmes^[5-7], mais moins universels et souvent assez difficiles à obtenir.

Deux méthodes de synthèses principales peuvent être répertoriées dans la littérature pour l'obtention de monocristaux de polymères de coordination, à savoir :

- ☞ La méthode hydro(solvo)-thermale
- ☞ La méthode par diffusion lente

La deuxième méthode, la diffusion lente, est celle utilisée le plus souvent par notre groupe de recherche. Cette méthode de synthèse permet un plus grand contrôle des conditions de cristallisation (en jouant, par exemple, sur la température, le pH ou les solvants).

❖ *Les gels physiques*

L'agar-agar est issu d'algues rouges de la famille des rhodophycées, essentiellement des genres *Gelidium* et *Gracilaria*^[8]. C'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 deux unités agarobiose est en α -1,3 (Figure III-1).

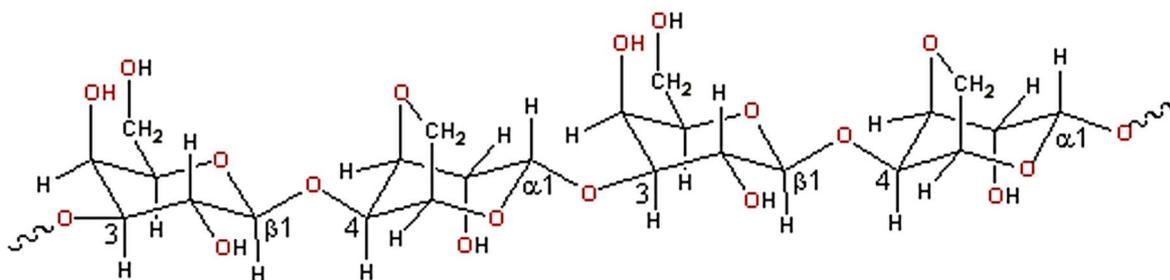


Figure III-1 : Structure du gel agar-agar.

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 et élastique.^[9]

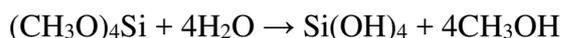
La gélification de l'agar-agar en solution aqueuse est réversible. A chaud le polymère se configure en pelote. Lors du refroidissement de la solution, les chaînes se spiralisent et s'associent 2 à 2 par liaisons hydrogène pour former des doubles hélices, d'où la formation d'un réseau tridimensionnel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

Les gels physiques sont obtenus par modification d'un paramètre physique du milieu comme la température ou la pression. Contrairement aux gels chimiques, la gélification est réversible. La température est souvent le paramètre physique modifié, la gélification à lieu lors du refroidissement de la solution.

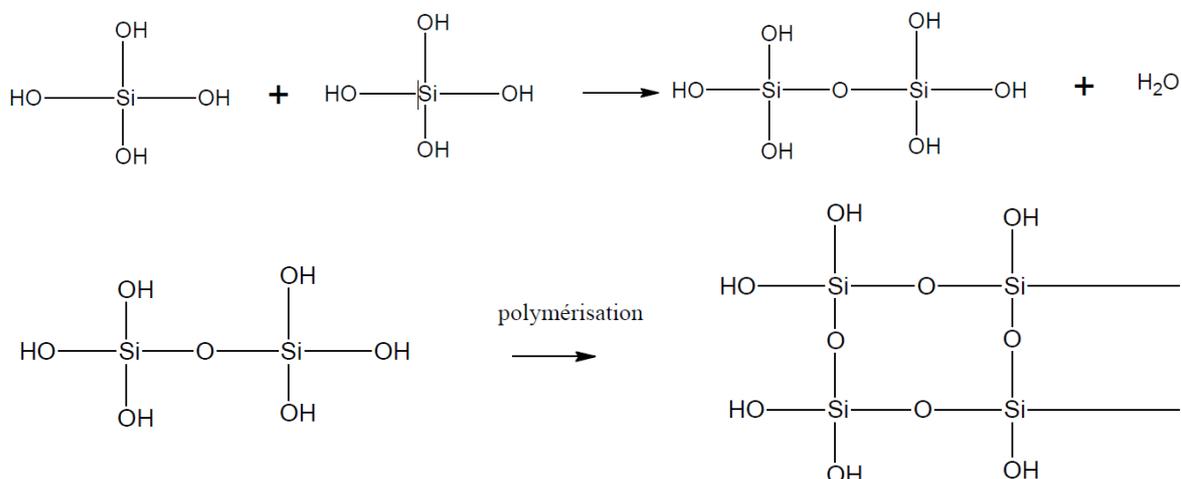
❖ *Les gels chimiques*

Les gels couramment utilisés sont le TEOS (Tétraéthylorthosilicate) de formule chimique $C_8H_{20}O_4Si$ et le TMOS (Tétraméthylorthosilicate) de formule chimique $C_4H_{12}O_4Si$.

Les gels chimiques sont issus d'une suite de réactions chimiques irréversibles, donc la gélification est de nature irréversible. Dans le cas du TMOS et du TEOS, la gélification se fait en deux étapes : une hydrolyse du TMOS (ou du TEOS) selon la réaction suivante :



Cette réaction est quasi-instantanée à $pH = 1$ mais infiniment lente à $pH = 8$ ^[10]. Elle est suivie d'une polymérisation selon le schéma ci-dessous.



Cette polymérisation n'a lieu qu'en milieu faiblement acide.

Le choix du pH est donc un facteur primordial dans l'obtention des gels.

Un autre facteur important qui régit la synthèse de ces gels est la présence dans le milieu d'ions étrangers susceptibles de modifier la structure du gel final ou d'en empêcher la formation.

III.1.2 Croissance des cristaux dans les gels

La croissance de cristaux nécessite la diffusion à l'intérieur du gel d'une solution surnageante contenant un des réactifs. Expérimentalement, il est possible d'utiliser des tubes en U, des tubes à essai ou des systèmes électrochimiques.

La croissance est influencée par deux facteurs :

- la nucléation qui dépend de la nature du gel,
- la croissance qui est liée à la nature de la solution diffusante.

La nucléation n'a lieu que dans les pores présentant un degré de sursaturation (rapport concentration en réactif sur concentration en réactif à l'équilibre) suffisant. Il doit être suffisant pour créer la nucléation mais pas trop grand pour éviter la polynucléation. De plus, les pores de petite taille ne favorisent pas la nucléation car, s'il n'y a pas assez de réactifs, le noyau de nucléation ne peut pas atteindre sa taille critique. Il y a alors une re-dissolution du composé.

Une fois la nucléation réalisée, la croissance est limitée par trois mécanismes :

- L'épuisement des réactifs : lié à la consommation des réactifs. La croissance des cristaux provoque en effet l'appauvrissement de la solution surnageante ;
- La diminution du gradient de diffusion lorsqu'on avance dans le milieu de croissance
- Le pH : compris généralement entre 5 et 6, il conditionne le processus de diffusion et de gélification.

La croissance est liée à la diffusion, dont le rôle est d'apporter les molécules de soluté nécessaires à la croissance du cristal. Elle est limitée par les petits pores.

Le gel constitue le support du phénomène. En effet, s'il n'influe pas sur le cristal la réciproque est fautive. Le cristal, au cours de sa croissance, exerce des contraintes sur le gel ce qui conduit à une modification de la taille des pores à son voisinage. Ainsi les gros cristaux se trouvent-ils isolés dans le milieu car leur croissance, en imposant aux pores voisins une taille inférieure à la normale y interdit toute nucléation.

Le choix de la densité du gel que l'on va utiliser pour obtenir des cristaux est donc très important. Un gel très dense possède peu de pores de taille suffisante pour autoriser la formation de noyau de nucléation. Il est donc favorable à l'obtention de cristaux de grosse taille et peu nombreux. Il présente par contre l'inconvénient d'être constitué de petits canaux inter-pores qui gênent la diffusion des réactifs. A l'inverse, un gel peu dense favorise la diffusion mais conduit souvent à une polynucléation sans croissance suffisante des cristaux. Son instabilité mécanique constitue de plus une source d'inhomogénéité interne des cristaux. Les conditions adéquates sont donc un compromis entre ces deux cas extrêmes.

III.1.3 Synthèse des gels :

Plusieurs types de gels ont été synthétisés dans cette thèse, afin de faire croître des monocristaux, nous allons décrire ici les synthèses de ces gels.^[11]

❖ *Synthèse du gel agar-agar*

Nous prenons ici l'exemple d'un gel agar-agar à 0,1% en masse. Pour ce gel, il faut ajouter 0,1 g de poudre agar-agar à 100 mL d'eau distillée. Le mélange est alors porté à ébullition. La solution est versée dans un tube de cristallogenèse (Figure III-2). La solution est alors abandonnée pour gélification par refroidissement.

La durée du processus de gélification est comprise entre 1h et 24h selon la concentration du gel. Dans le cadre de nos travaux de thèse, nous avons préparé des gels agar-agar à 0,1, 0,3 et 0,5% en masse et la durée de gélification est répertoriée dans le tableau III-1.

<i>Tableau III-1 : Préparation du gel agar-agar</i>			
Densité du gel (% massique)	Masse (en mg)	Volume de H ₂ O (en mL)	Durée de gélification
0,1	60	40	17h
0,3	120	40	5h
0,5	200	40	3h



Figure III-2 : Pont de gel neutre (agar-agar 0,1%) dans un tube en U.

❖ *Synthèse du gel TMOS*

Nous prenons ici l'exemple d'un gel à 7,5% en TMOS (TétraMéthylOrthoSilicate). Pour préparer 40 mL de gel, on prélève 3 mL de TMOS auxquels on ajoute, progressivement et sous agitation magnétique, 37 mL de la solution à gélifier (eau distillée). Le mélange est ainsi laissé sous agitation magnétique jusqu'à l'obtention d'une solution homogène (environ 15 min). Il est important de surveiller la solution car la gélification commence dès la disparition de la dernière bulle de TMOS non miscible dans l'eau. Il faut alors transvaser rapidement le gel dans le tube de cristallogenèse. Le processus de gélification dépend du pH et est compris entre quelques minutes et 72h.

❖ Synthèse du gel TEOS

Ce gel de silice correspond au Tétrahydroéthylorthosilicate. Nous prendrons ici l'exemple d'un gel à 7,5% en TEOS.

Pour préparer 40 mL de gel, 3 mL de TEOS sont prélevés. 37 mL de la solution à gélifier sont ajoutés progressivement, sous agitation magnétique. Le mélange ainsi obtenu est abandonné sous agitation magnétique pendant environ 19 heures. Il convient de surveiller alors l'évolution du milieu au bout des 19h car la gélification commence dès la disparition des bulles de TEOS non-miscibles au milieu, il faut alors transvaser rapidement le gel dans le tube de cristallogenèse. Le processus de gélification dépend du pH et est compris entre quelques minutes et 72h.

Le processus de gélification des gels chimiques dépend du pH et du gel. Cette polymérisation n'a lieu qu'en milieu faiblement acide. Le choix du pH est donc un facteur primordial dans l'obtention des gels.

Un autre facteur important qui régit la synthèse de ces gels est la présence dans le milieu d'ions étrangers susceptibles de modifier la structure du gel final ou d'en empêcher la formation.

III.2. Méthodes de cristallogenèse :

L'objectif de la cristallogenèse est d'obtenir des monocristaux de taille et de qualités suffisantes pour effectuer une analyse par diffraction des rayons X (DRX) sur monocristal. La technique consiste en une mise en présence progressive des réactifs. Dans le cadre de nos travaux de thèse, nous avons utilisé trois méthodes de cristallogenèse pour obtenir des monocristaux.

La première est l'utilisation de tubes en **U** en utilisant les différents gels présentés précédemment et à différentes concentrations.

La seconde est l'utilisation de tubes en **H** permettant la diffusion lente des réactifs via un solvant (H₂O) sans l'utilisation de gel.

La troisième est l'évaporation des filtrats obtenus lors de la mise en présence directe des réactifs.

III.2.1. Cristallogénèse en tube en U :

Le tube en U est préalablement rempli d'un pont de gel neutre, puis chaque réactif est ajouté de part et d'autre du tube. La diffusion lente des réactifs à travers le gel conduit à une cristallisation en leur point de rencontre (Figure III-3).

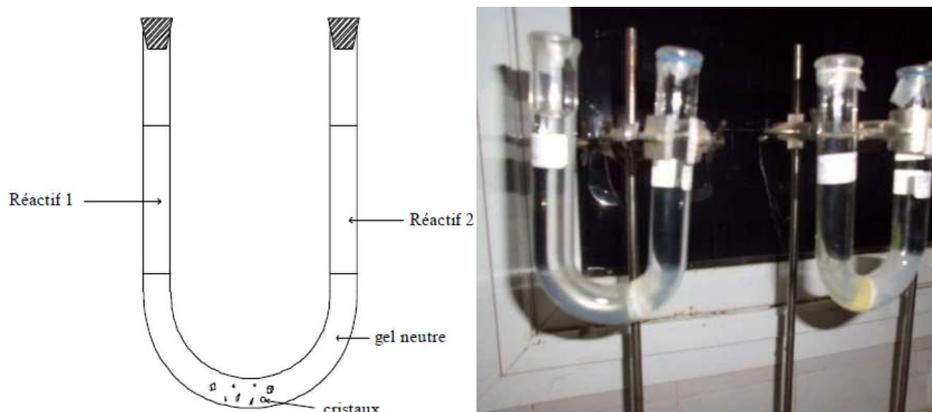


Figure III-3 : Méthode de cristallisation en tube en U.

III.2.2. Cristallogénèse en tube en H :

Les réactifs sont disposés de part et d'autre du tube en H, le solvant (l'eau dans notre cas) est alors ajouté progressivement et avec le plus grand soin afin d'éviter la diffusion prématurée des réactifs dans le tube. Le tube est abandonné dans un lieu exempt de vibration pendant plusieurs semaines. Les réactifs migrent par convection l'un vers l'autre et la cristallisation s'effectue en leur point de rencontre (Figure III-4).

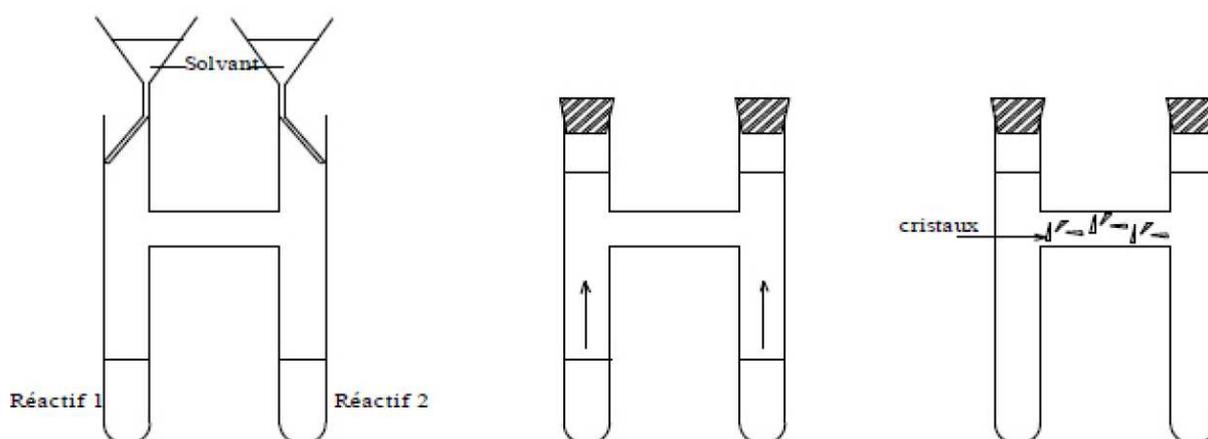


Figure III-4 : Méthode de cristallisation en tube en H.

III.2.3. Cristallogenèse par évaporation lente :

Contrairement aux deux méthodes précédentes, on utilise les filtrats obtenus lors de la mise en présence directe des réactifs. Les filtrats sont alors laissés à évaporer lentement et l'augmentation en concentration des réactifs conduit à la cristallisation (Figure III-5).

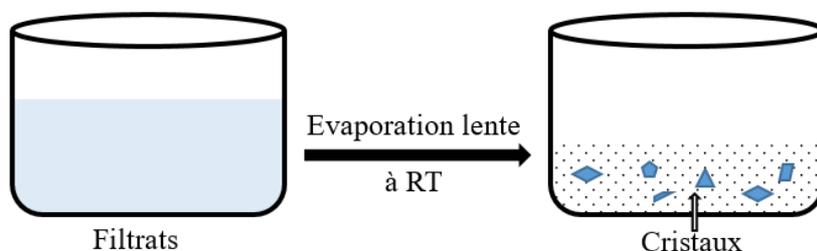


Figure III-5 : Méthode de cristallisation par évaporation lente.

III.3. Facteurs influençant la cristallogenèse

La cristallogenèse est influencée par différents facteurs :

➤ Premièrement, la température car celle-ci influe sur la vitesse de diffusion des réactifs et sur la réactivité des espèces. Elle doit, de façon générale, être aussi stable que possible.

➤ Deuxièmement, la concentration des solutions de réactifs car la diffusion de réactifs trop concentrés ne permettrait pas l'obtention de beaux cristallites. A l'inverse, le rapport des concentrations est sans influence car les réactifs diffusent lentement l'un vers l'autre.

➤ De plus la densité du gel est aussi un facteur influençant la cristallogenèse car elle contrôle la vitesse de diffusion des réactifs.

➤ La longueur du pont lorsqu'on réalise des diffusions lentes en tubes en U s'est avérée, dans nos systèmes, sans conséquence sur la qualité et la morphologie des cristaux obtenus.

Références bibliographiques

- [1] H.K. Henrich, The Pennsylvania State University Press, *Crystal Growth in Gels*, **1970**.
- [2] H.K. Henrich, Cambridge University Press, *Crystal in Gels and Liesegang Rings*, **1988**.
- [3] H.W. Morse and G.W. Pierce, *Z. Phys. Chem*, **1903**.
- [4] A.E. Alexander and P. Johnson, Clarendon Press, Oxford, *Colloid Science*, **1949**.
- [5] L. Vachoud, N. Zydowicz, and A. Domard, *Carbohydrate research*, 302, 169-177, **1997**.
- [6] Y. Yuguchi, H. Urakawa and K. Kajiwara, *Macromol. Symp.*, 120, 77-89, **1997**.
- [7] J.M. Yang, H.S. Chen, Y.G. Hsu, and W. Wang, *Angew. Makromol. Chem.*, 251, 49-60, **1997**.
- [8] Gel agar-agar, www.seltmc.com.
- [9] M. Camara, Thèse de doctorat à l'INSA Rennes, **2004**.
- [10] I. Lefauchaux, M.C. Robert, and D.T.J. Hurle, North – Holland, *Handbook of Crystal Growth*, 1273-1303, **1994**.
- [11] C. Daguebonne, Thèse de doctorat à l'INSA Rennes, **2000**.

CHAPITRE IV
POLYMERES DE COORDINATION A BASE DE
LANTHANIDES ET DU LIGAND HCPB

L'acide 4-carboxyphénylboronique est un ligand ayant la particularité de présenter les caractères d'acides de Brønsted (groupe carboxylique) et de Lewis dus à l'orbitale p vacante du B^[1] (Figure IV-1). C'est, à notre connaissance, la première fois qu'un acide boronique est utilisé pour synthétiser des polymères de coordination à base de terre rare. Les polymères de coordination homo- et hétéro-nucléaires (séries Gd/Tb et Eu/Tb) à base du ligand Hcpb ont été étudiés par Xiao FAN au laboratoire^[2]. Nous avons donc poursuivi les travaux réalisés par Xiao FAN dans le cadre de sa thèse et préparé des composés bi-nucléaires (série Gd/Eu).^[2]

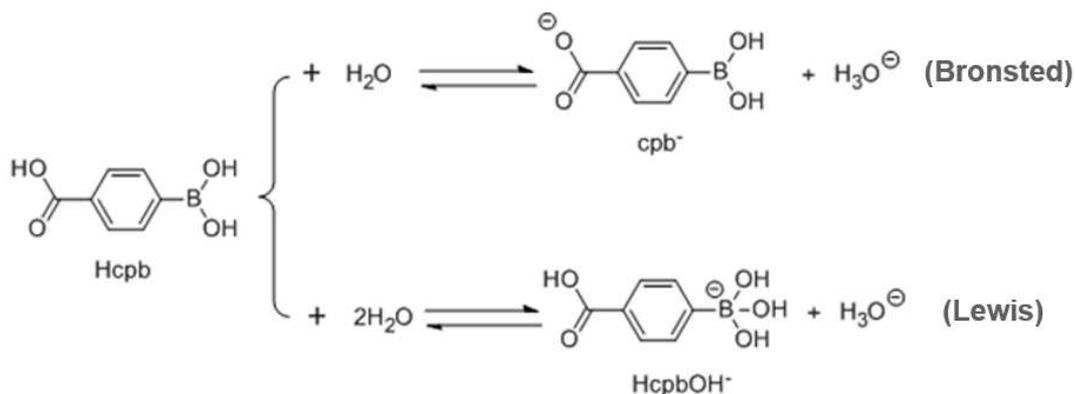


Figure IV-1 : Représentation schématique des deux formes (HcpbOH⁻ (Brønsted) et cpb⁻ (Lewis)) de l'acide 4-carboxyphénylboronique.

IV.1 Synthèses des produits de départ

IV.1.1 Synthèse des chlorures de terre rare hydratés

L'oxyde de terre rare commercial (Ln₂O₃) est mis en suspension dans un minimum d'eau. La suspension est ensuite portée à 50 °C environ et 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 est alors obtenue par l'ajout de diéthyl éther (Et₂O). Le produit est rincé avec du diéthyl éther puis séché.

Le rendement de cette synthèse est de l'ordre de 100 %.

Par contre, les chlorures de terres rares sont très hygroscopiques donc il faut les conserver à l'abri de l'humidité.

IV.1.2 Préparation du sel de sodium de l'acide 4-carboxyphénylboronique

Une solution d'hydroxyde de sodium (0,053 mmol dans 20 mL d'eau) est ajoutée très lentement à une suspension de Hcpb (0,053 mmol dans 35 mL d'eau) sous agitation magnétique jusqu'à l'obtention d'une solution limpide. Puis la solution est évaporée à sec à l'évaporateur

rotatif. Le sel obtenu est rincé à l'éthanol absolu, précipité à l'éther puis, filtré sur Büchner et séché sous vide sur du silicagel.

Le spectre d'absorption UV-visible du sel de ligand $\text{Nacpb} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ d'une solution aqueuse diluée de concentration $C = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ a été enregistré (Figure IV-2). Il montre un unique pic large avec un maximum à 279 nm.

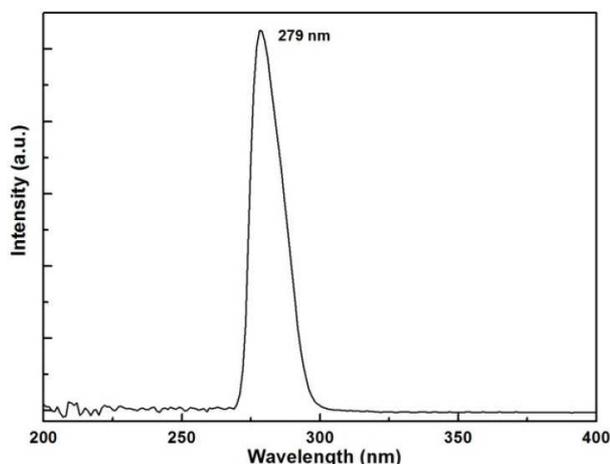


Figure IV-2 : Spectre d'absorption UV-visible en solution aqueuse du sel $\text{Nacpb} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$.

IV.2 Poudres microcristallines du système ions $\text{Ln}^{3+}/\text{cpb}^-$

Dans l'optique d'une éventuelle application de ces composés, nos études se sont orientées sur les poudres obtenues à partir du système ions $\text{Ln}^{3+}/\text{ligand cpb}^-$ en milieu aqueux de formule chimique générale $[\text{Ln}(\text{cpbOH})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{cpb})]_\infty$ ou $[\text{Gd}_x\text{Eu}_{1-x}(\text{cpbOH})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{cpb})]_\infty$ avec $0 \leq x \leq 1$. Les travaux concernant l'obtention de poudres microcristallines à partir de cette famille ont déjà été réalisés au laboratoire par Xiao FAN durant sa thèse [2]. Nous présenterons ces travaux de façon détaillée, nous nous attarderons plus spécifiquement sur la famille de composés isostructuraux au $[\text{Tb}(\text{cpbOH})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{cpb})]_\infty$, que nous étendrons dans le cas des composés homo- et hétéro-nucléaires.

IV.2.1 Poudres microcristallines homo-nucléaires

Les travaux réalisés par Xiao FAN ont permis de démontrer qu'il était possible d'obtenir des poudres microcristallines impliquant l'ensemble des terres rares (La – Lu plus Y sauf Pm, Sc et Tm) par la mise en présence directe d'une solution du sel de sodium de l'acide 4-carboxyphénylboronique et d'une solution de chlorure de terres rares hydratées ($\text{LnCl}_3, 6 \leq n \leq 7 \text{ H}_2\text{O}$). Il a ainsi montré qu'il existait dans les conditions usuelles de synthèse deux familles présentant deux structures cristallines différentes. L'une implique les terres rares comprises entre le lanthane et le cérium de formule chimique générale $[\text{Ln}(\text{cpb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_\infty$

(Famille 1) et l'autre les terres rares comprises entre le praséodyme et le lutécium plus l'yttrium de formule chimique générale $[Ln(cpbOH)(H_2O)_2.(cpb)]_\infty$ (Famille 2) (Tableau IV-1).

L'étude des poudres microcristallines a été réalisée par comparaison de leurs diagrammes expérimentaux de diffraction des rayons X (DRX) sur poudre et des diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre simulés à partir des structures cristallines connues grâce au logiciel WinPLOTTR^[3] (Figures IV-3 et IV-4 et Tableau IV-1).

Tableau IV-1 : Illustration des deux familles isostructurale obtenues en fonction de chaque terre rare.

L = cpb ⁻	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Y	Er	Yb	Lu
RT														
Famille 1	$[La(cpb)_3(H_2O)_2]_\infty$													
Famille 2	$[Tb(cpbOH)(H_2O)_2.(cpb)]_\infty$													

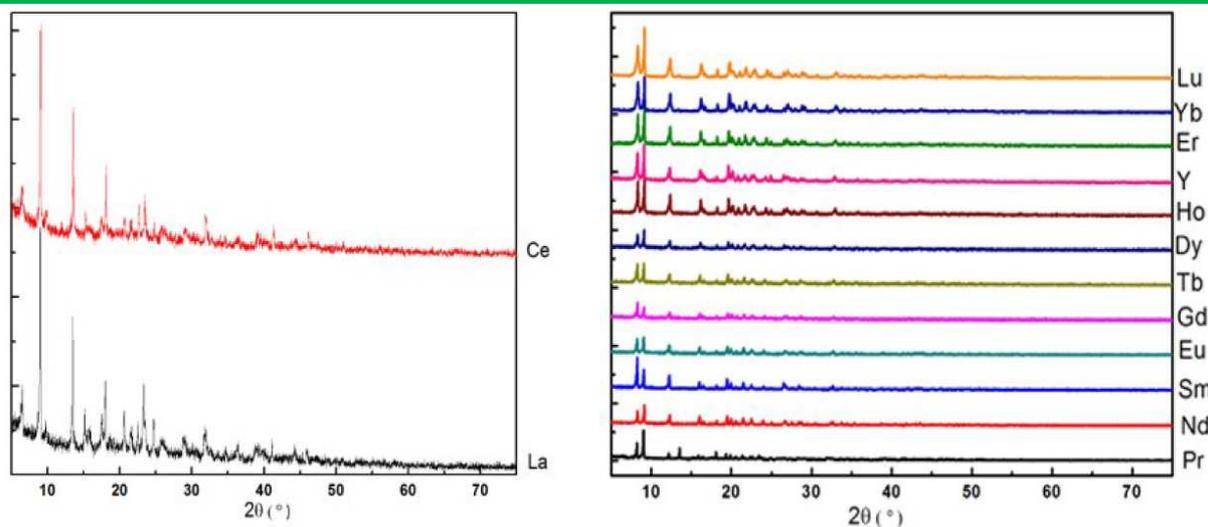


Figure IV-3 : Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre des différentes familles.

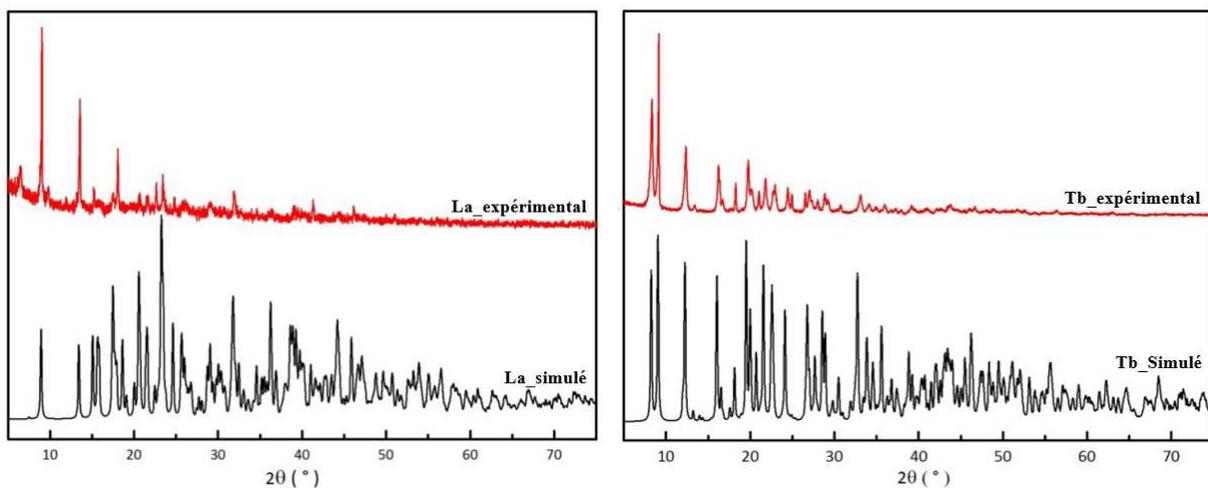


Figure IV-4 : Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre des familles 1 et 2 et des diagrammes simulés à partir des structures $[La(cpb)_3(H_2O)_2]_\infty$ et $[Tb(cpbOH)(H_2O)_2.(cpb)]_\infty$.

L'étude des diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre pour les composés iso-structuraux de type $[\text{Ln}(\text{cpbOH})(\text{H}_2\text{O})_2.\text{cpb}]_\infty$ montre un décalage des pics de diffraction vers les grands angles lorsqu'on passe d'un composé à l'autre en allant du praséodyme au lutécium. Ce décalage est lié à la diminution du volume de maille observée lorsqu'on passe d'un composé à base d'une terre rare présentant un grand rayon ionique à un composé à base d'une terre rare présentant un plus petit rayon ionique.

Nous présentons dans ce chapitre les caractéristiques structurales et les propriétés des composés homonucléaires de formule chimique générale $[\text{Ln}(\text{cpbOH})(\text{H}_2\text{O})_2.\text{cpb}]_\infty$ avec $\text{Ln} = \text{Pr} - \text{Lu}$ plus Y.

IV.2.2 Composés homo-nucléaires $[\text{Ln}(\text{cpbOH})(\text{H}_2\text{O})_2.\text{cpb}]_\infty$

La structure cristalline a été résolue par méthodes directes en utilisant le programme SIR97^[4], et affinée avec les méthodes de moindres carrés de matrice complète basées sur $F^2(\text{SHELX97})$ ^[5] avec le programme WINGX.^[6]

Le composé $[\text{Tb}(\text{cpbOH})(\text{H}_2\text{O})_2.\text{cpb}]_\infty$ cristallise dans le système orthorhombique, groupe d'espace *Pbca* avec les paramètres de maille : $a = 8,5704(1) \text{ \AA}$, $b = 19,5441(1) \text{ \AA}$, $c = 21,4191(3) \text{ \AA}$, $V = 3587,71(7) \text{ \AA}^3$ et $Z = 8$. L'unité asymétrique contient un seul ion Tb(III) cristallographiquement indépendant.

Les conditions d'enregistrement et d'affinement de ce composé sont présentées dans le tableau IV-2 ci-dessous.

<i>Tableau IV-2 : Données cristallographiques du composé $[\text{Tb}(\text{cpbOH})(\text{H}_2\text{O})_2.\text{cpb}]_\infty$</i>	
Formule moléculaire	$\text{TbO}_{11}\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{B}_2$
Masse molaire (g mol^{-1})	541,82
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	<i>Pbca</i> (61)
a (Å)	8,5704(1)
b (Å)	19,5441(1)
c (Å)	21,4191(3)
V (Å^3)	3587,71(7)
Z	8
$D_c(\text{g cm}^{-3})$	1,98
$\mu (\text{mm}^{-1})$	4
R (%)	3,8
R_w (%)	9,01
GoF	1,082
CCDC	962513

IV.2.2a Description de la structure cristalline et interprétation

La coordination autour du terbium est présentée dans la figure IV-5. Le métal est octacoordiné: par quatre atomes d'oxygène provenant de deux groupes $B(OH)_3^-$, deux atomes d'oxygène provenant de deux groupements carboxylates et deux atomes d'oxygène provenant de molécules d'eau de coordination, le tout formant un anti-prisme carré déformé. Le polyèdre de coordination de l'ion terbium(III) est représenté dans la figure IV-5. Les poudres que nous avons synthétisées au laboratoire présentent la même structure cristalline.

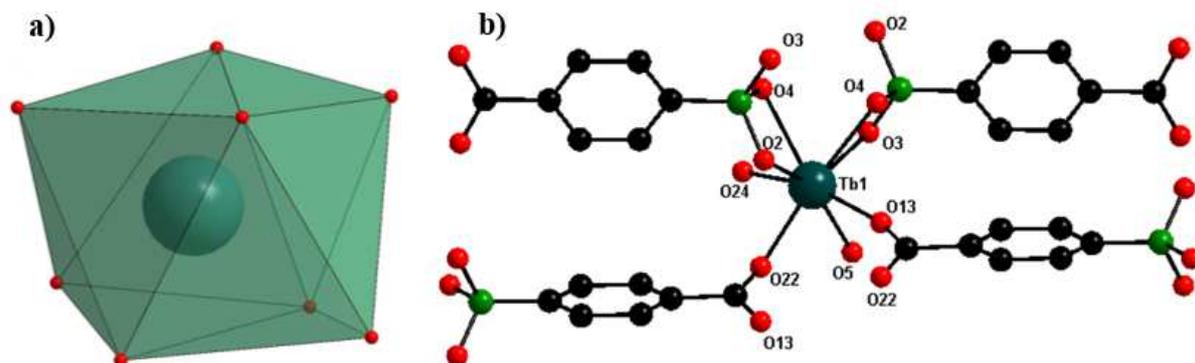


Figure IV-5 : a) polyèdre de coordination de l'ion Tb^{3+} et b), environnement de coordination de l'ion Tb^{3+} dans $[Tb(cpbOH)(H_2O)_2.(cpb)]_\infty$

La famille des composés de formule chimique générale $[Ln(cpbOH)(H_2O)_2.(cpb)]_\infty$ où $Ln = (Pr - Nd, Sm - Lu, \text{ et } Y)$ présente une structure cristalline bidimensionnelle (2D) où chaque ion Ln^{3+} est au centre d'un polyèdre de coordination LnO_8 et peut être décrite comme la superposition de plans ondulés qui se propagent parallèlement au plan (\vec{a}, \vec{b}) . Les distances Tb - Tb entre les ions Tb^{3+} appartenant à la même unité dimérique sont de 4,32 Å, alors qu'elles sont de 5,32 Å pour les ions Tb^{3+} appartenant à des unités dimériques adjacentes (Figure IV-6). Les chaînes inorganiques sont liées les unes aux autres par les ligands 4-carboxyphénylboronique qui sont alignés parallèlement à l'axe \vec{a} . La distance la plus courte entre deux ions Tb^{3+} qui appartient à des chaînes inorganiques adjacentes est 9,79 Å (Figure IV-6).

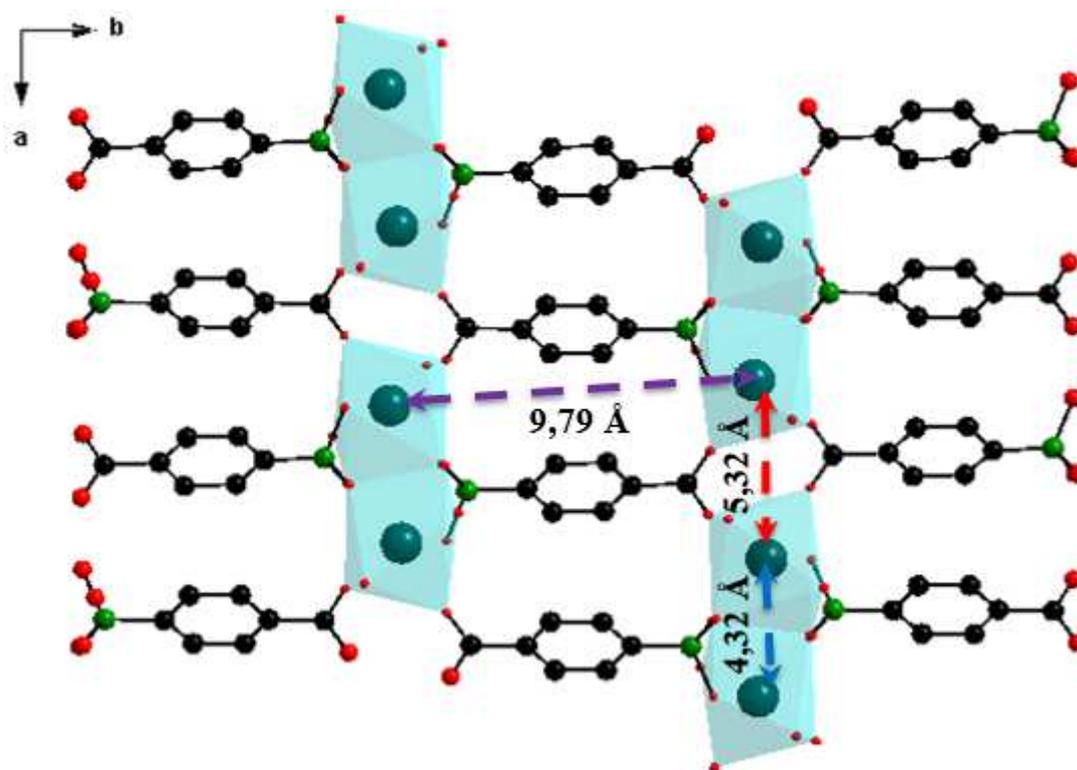


Figure IV-6 : Représentation de la structure cristalline de $[Tb(cpbOH)(H_2O)_2.cpb]_{\infty}$ suivant l'axe \vec{b} , les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté.

Dans la structure, le ligand $cpb(OH)^{2-}$ présente une pince carboxylate et une pince boronique $B(OH)_3^-$. Il adopte un seul mode de coordination qui pontre quatre centres métalliques (Figure IV-7) :

- ✓ Le groupe carboxylate adopte un mode de coordination bidentate pontant ($\eta^1-\eta^1-\mu_2$),
- ✓ Le groupe $B(OH)_3^-$ relie deux ions Tb^{3+} par deux groupes μ_2-OH et un groupe μ_3-OH .

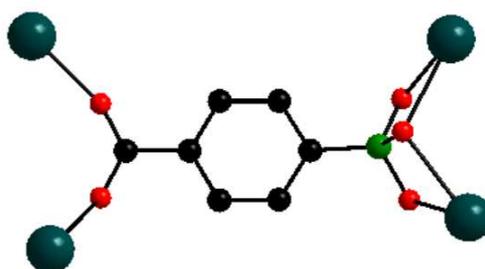


Figure IV-7 : Mode de coordination du ligand $cpb(OH)^{2-}$ dans le composé $[Tb(cpbOH)(H_2O)_2.cpb]_{\infty}$.

Les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudres microcristallines des composés qui constituent la Famille 2 et de la série de composé hétéro-nucléaires de formule chimique générale $[Gd_xEu_{1-x}(cpbOH)(H_2O)_2.(cpb)]_{\infty}$ avec $0 \leq x \leq 1$ sont similaires au diagramme simulé de la structure $[Tb(cpbOH)(H_2O)_2.cpb]_{\infty}$ (Figure IV-8).

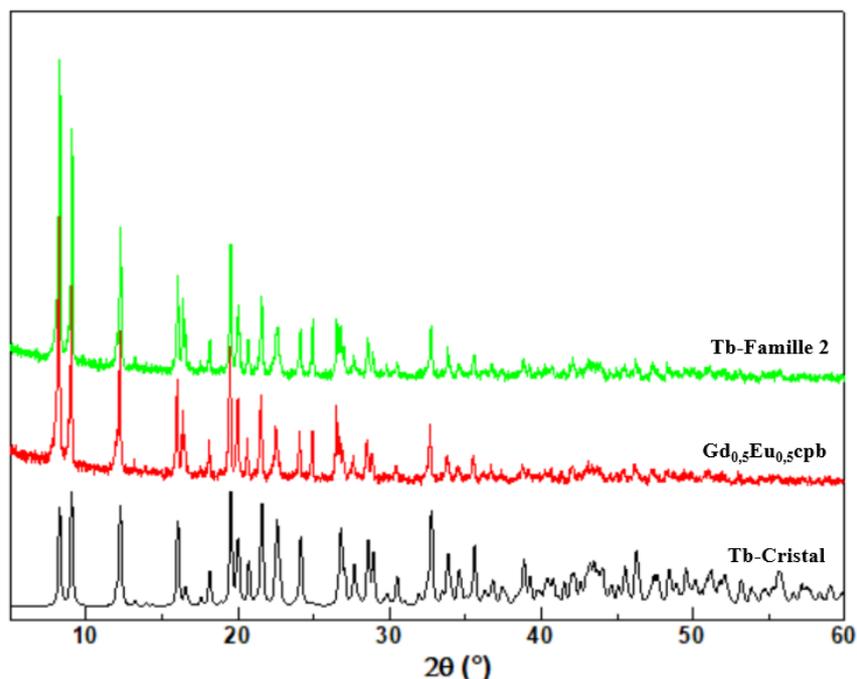


Figure IV-8 : Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre de la famille 2, $[Gd_{0,5}Eu_{0,5}(cpbOH)(H_2O)_2.(cpb)]_{\infty}$ et du diagramme simulé(Tb-cristal) à partir de la structure de $[Tb(cp bOH)(H_2O)_2.cpb]_{\infty}$.

La similitude des diagrammes montre que la phase obtenue est pure. Ceci est confirmé par l'analyse thermique de la poudre microcristalline.

IV.2.2b Etude des Propriétés Thermiques

Des analyses thermogravimétrique (ATG) et thermodifférentielle (ATD) ont été réalisées grâce à un appareil ATG-ATD dont le principe est décrit en Annexe A3.6. Les mesures ont été effectuées sous un flux d'azote (N_2) avec un de chauffage de $5\text{ }^{\circ}C/min$.

Les analyses thermogravimétriques pour l'ensemble des composés homo-nucléaires de formule chimique générale $[Ln(cp bOH)(H_2O)_2.cpb]_{\infty}$ et hétéro-nucléaires de formule chimique générale $[Gd_xEu_{1-x}(cp bOH)(H_2O)_2.(cpb)]_{\infty}$ avec $0 \leq x \leq 1$ présentent le même aspect.

- Un premier palier qui s'étend sur une large gamme de la température ambiante jusqu'à la perte de toutes les molécules d'eau vers $200\text{ }^{\circ}C$.
- Un second palier qui s'étend sur une gamme de température ($200^{\circ}C \rightarrow 450^{\circ}C$) correspondant au composé anhydre pour arriver vers les plus hautes températures à l'oxyde de terre rare correspondant (Figure IV-9).

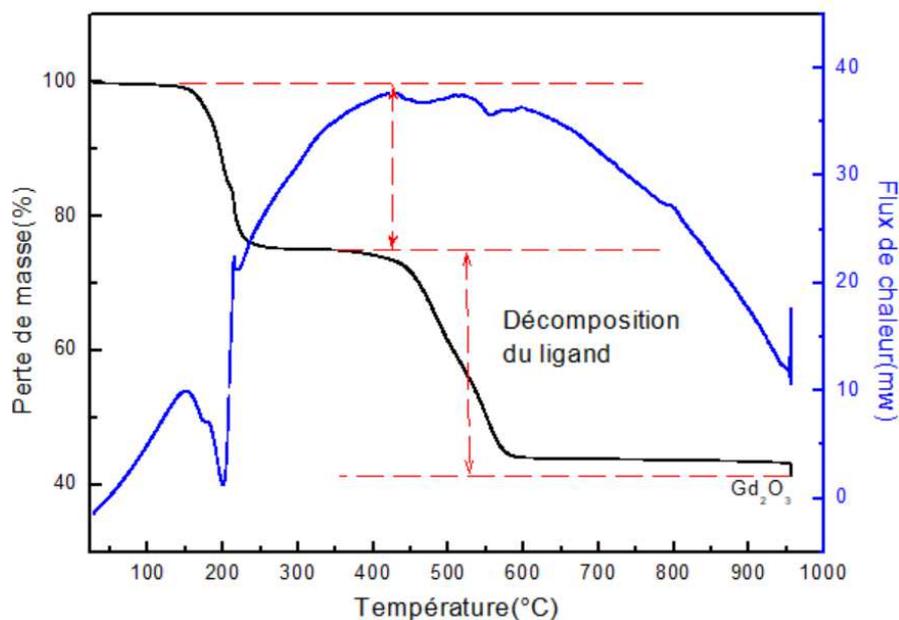


Figure IV-9 : Analyse thermogravimétrique et thermo-différentielle du composé à base de gadolinium $[Gd(cpbOH)(H_2O)_2.cpb]_{\infty}$.

IV.3 Poudres microcristallines hétéro-nucléaires

Des poudres microcristallines de composés hétéro-nucléaires de formule chimique générale $[Gd_xEu_{1-x}(cpbOH)(H_2O)_2.(cpb)]_{\infty}$ avec $0 \leq x \leq 1$ ont été synthétisées dans le but d'obtenir une luminescence blanche. Les poudres ont été obtenues par mise en présence directe d'une solution de $Nacpb.0,5H_2O$ (1,5mmol dans 20mL d'eau) et d'une solution contenant un mélange des deux chlorures de terres rares hydratées dont les proportions atomiques relatives sont regroupées dans le tableau IV.3. Le mélange a été maintenu sous agitation magnétique pendant 1h30min puis la poudre microcristalline obtenue est filtrée et séchée à l'air libre. Les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudres (Figure IV-10) de ces composés hétéro-nucléaires montrent que ces composés sont iso-structuraux au composé homo-nucléaire $[Tb(cpbOH)(H_2O)_2.(cpb)]_{\infty}$ ^[7].

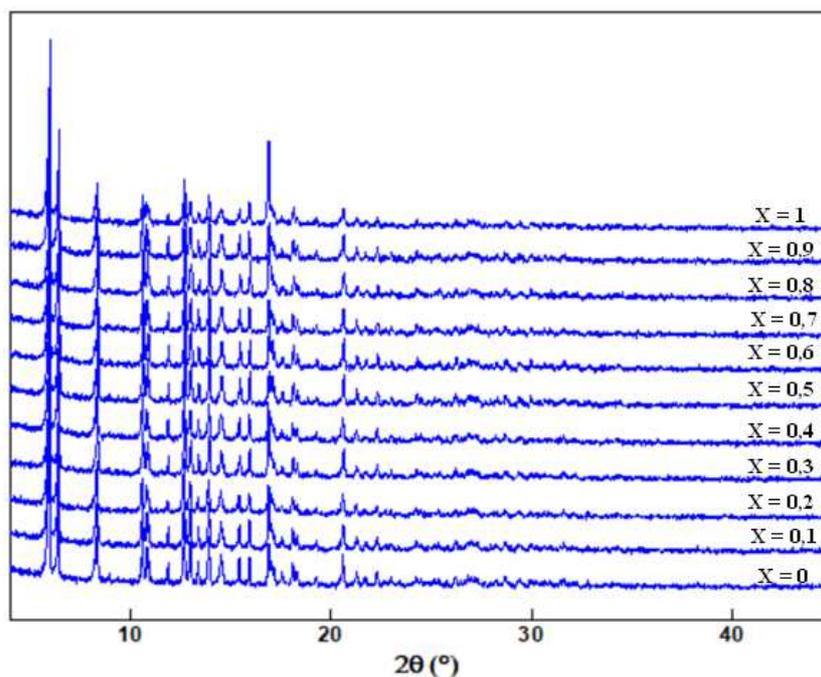


Figure IV-10 : Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre de la série de formule chimique générale $[Gd_xEu_{1-x}(cpbOH)(H_2O)_2.(cpb)]_\infty$ avec $0 \leq x \leq 1$.

Tableau IV-3 : Proportions atomiques théoriques (*) et expérimentales (**) de chacune des terres rares dans les composés $[Gd_xEu_{1-x}(cpbOH)(H_2O)_2.(cpb)]_\infty$ avec $0 \leq x \leq 1$.

Eu (%) *	Gd (%) *	X	Eu (%) **	Gd (%) **
100	00	00	100	00
90	10	0,1	89,7(1)	10,3(1)
80	20	0,2	79,5(2)	20,5(2)
70	30	0,3	69,8(1)	30,2(1)
60	40	0,4	59,6(1)	40,4(1)
50	50	0,5	48,7(1)	51,3(1)
40	60	0,6	39,4(4)	60,6(4)
30	70	0,7	29,3(1)	70,7(1)
20	80	0,8	20,2(1)	79,8(1)
10	90	0,9	11,5(1)	88,5(1)
00	100	1	00	100

* Composition relative en ions lanthanide dans la solution de chlorure de lanthanide de départ.

** Composition relative en ions lanthanide dans la poudre microcristalline résultante.

Les poudres ont été observées au Microscope Electronique à Balayage (MEB) et une analyse élémentaire par Energie Dispersive de rayons X (EDX) a été réalisée pour chacune d'elles. Les valeurs expérimentales (Tableau IV-3 et Figure IV-11) sont globalement en accord avec les proportions attendues.

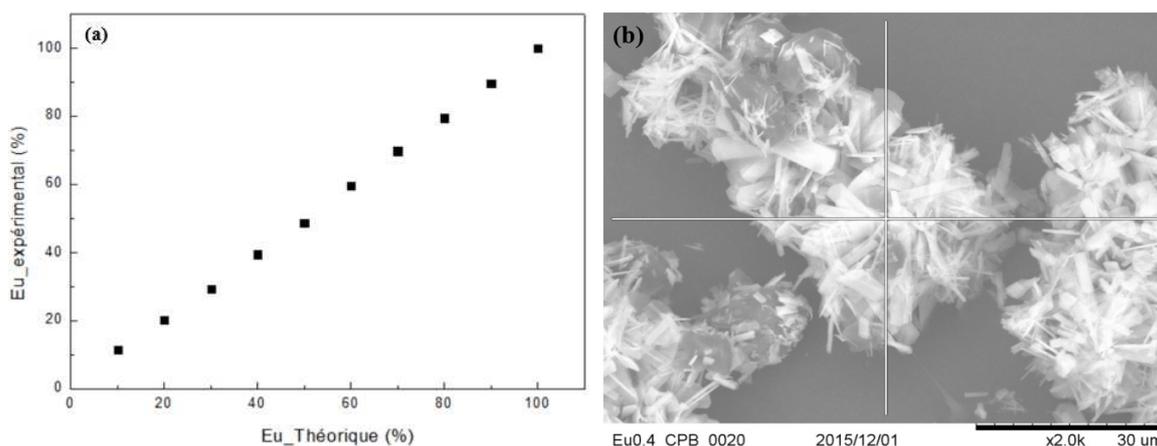


Figure IV-11 : (a) Comparaison des proportions atomiques théoriques et expérimentales de chacune des terres rares dans les composés hétéro-nucléaires de formule chimique générale $[(Gd_xEu_{1-x})(cpbOH)(H_2O)_2.cpb]_{\infty}$ et (b) Clichés MEB de la poudre microcristalline de $[(Gd_{0,6}Eu_{0,4})(cpbOH)(H_2O)_2.cpb]_{\infty}$.

IV.3.1 Structure des composés hétéro-nucléaires $[Gd_xEu_{1-x}(cpbOH)(H_2O)_2.(cpb)]_{\infty}$

Nous avons conclu précédemment que les composés hétéro-nucléaires sont iso-structuraux aux composés homo-nucléaires avec ce même ligand Hcpb). Ces derniers cristallisent sous la forme $[Ln(cp bOH)(H_2O)_2.cpb]_{\infty}$ dans une maille orthorhombique de groupe d'espace *Pbca*. Les paramètres de maille (a, b et c) ont été affinés pour chaque poudre hétéro-nucléaires grâce aux logiciels WinPLOTTR^[3] et Checkcell^[8] (Tableau IV-4 et Figure IV-12). Les paramètres de maille des poudres hétéro-nucléaires restent pratiquement constants quelles que soient les proportions de chacune des terres rares.

Tableau IV-4 : Paramètres de maille affinés des poudres de composés de formule chimique générale $[Gd_xEu_{1-x}(cpbOH)(H_2O)_2.(cpb)]_{\infty}$.

x	a (Å)	b (Å)	c (Å)
0	8,57	19,55	21,46
0,1	8,57	19,55	21,44
0,2	8,58	19,53	21,45
0,3	8,57	19,54	21,44
0,4	8,57	19,52	21,46
0,5	8,58	19,54	21,44
0,6	8,58	19,53	21,44
0,7	8,57	19,53	21,44
0,8	8,57	19,52	21,44
0,9	8,57	19,53	21,45
1	8,57	19,53	21,44

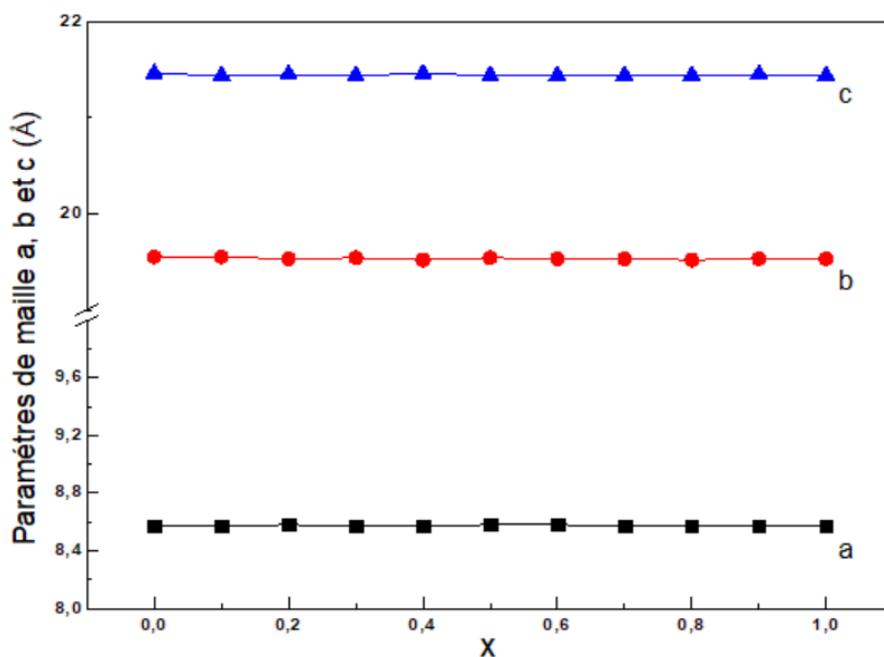


Figure IV-12 : Affinement des paramètres de maille a, b et c de composés de formule chimique générale $[Gd_xEu_{1-x}(cpbOH)(H_2O)_2(cpb)]_\infty$ avec $0 \leq x \leq 1$.

IV.3.2 Propriétés luminescentes des composés hétéro-nucléaires.

La luminance et les coordonnées colorimétriques de toutes les poudres ont été mesurées sous irradiation à 312 nm. Cette longueur d'onde correspond presque au maximum des spectres d'émission de ces composés. L'absorption maximale du ligand est centrée vers 300 nm. Nous avons caractérisé nos composés à 312 nm car il s'agit de la longueur d'onde la plus proche de l'absorption maximale de ce ligand.

IV.3.2a Spectres d'excitation et d'émission

Un moyen de prouver que le polymère de coordination est ou n'est pas coordonné, est de mesurer les spectres d'excitation et d'émission de ces polymères afin de vérifier la présence de l'effet antenne^[9] qui est défini comme un transfert d'énergie du ligand vers la terre rare dans un polymère de coordination.

Les spectres d'excitation présentent de larges bandes avec deux maxima centrés à 264 et 294 nm qui peuvent être attribuées aux bandes du ligand. Les spectres d'émission ($\lambda_{exc} = 294$ nm) sont typiques de l'émission des ions lanthanides impliqués (Figure IV-13).

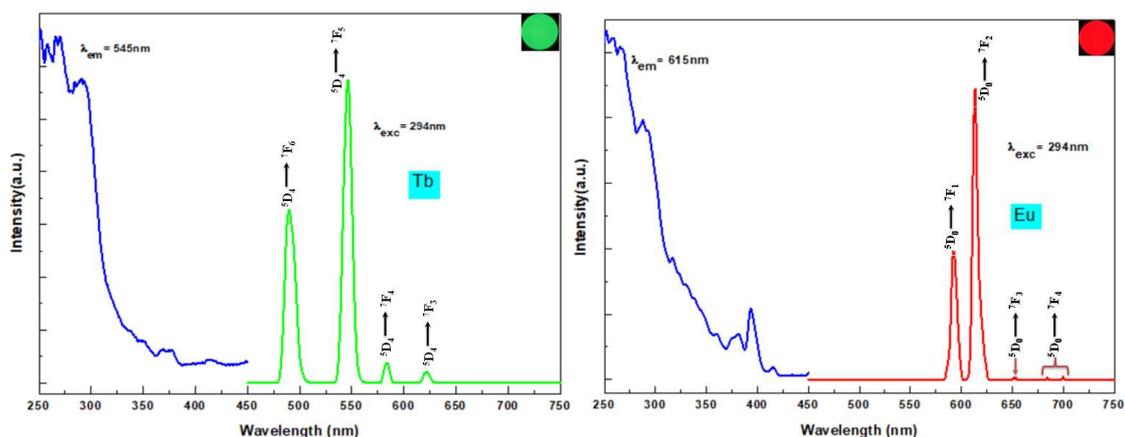


Figure IV-13 : A gauche, spectres d'excitation et d'émission de $[Tb(cpbOH)(H_2O)_2(cpb)]_\infty$; à droite, spectres d'excitation et d'émission de $[Eu(cpbOH)(H_2O)_2(cpb)]_\infty$.

Les résultats montrés dans la figure IV-13 montrent que le ligand reste bien coordonné à la terre rare.

Par exemple, le spectre d'émission du composé à base de terbium présente sept transitions $^5D_4 \rightarrow ^7F_{J=6-0}$. L'intensité d'émission prépondérante est obtenue pour la transition $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ vers 545 nm. Ceci explique la luminescence verte des ions terbium. Pour ce composé, les transitions $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ et $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ ne sont pas du même ordre de grandeur et relativement intenses par rapport à la transition $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ et $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$. Les transitions $^5D_4 \rightarrow ^7F_2$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_1$ et $^5D_4 \rightarrow ^7F_0$ restent très faibles (presque invisibles).

D'autre part, pour le composé à base d'euprimum, la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ vers 615 nm est largement plus intense que les autres transitions. La couleur d'émission rouge correspond bien à cette transition.

IV.3.2b Evolution de la luminescence de $[Tb(cpbOH)(H_2O)_2(cpb)]_\infty$ en fonction du temps

La luminescence des ions Tb^{3+} sous une longueur d'onde d'excitation de 312 nm a été suivie en fonction du temps (Figure IV-14). Les spectres d'émission en solution ont été enregistrés.

La figure IV-14 montre clairement que pour $t > t_0$, l'intensité d'émission en fonction du temps sous excitation à 312 nm demeure stable au cours du temps et présentent exactement les mêmes caractéristiques que celles observées à l'état solide pour le même composé à base d'ion Tb^{3+} (Figure IV-13).

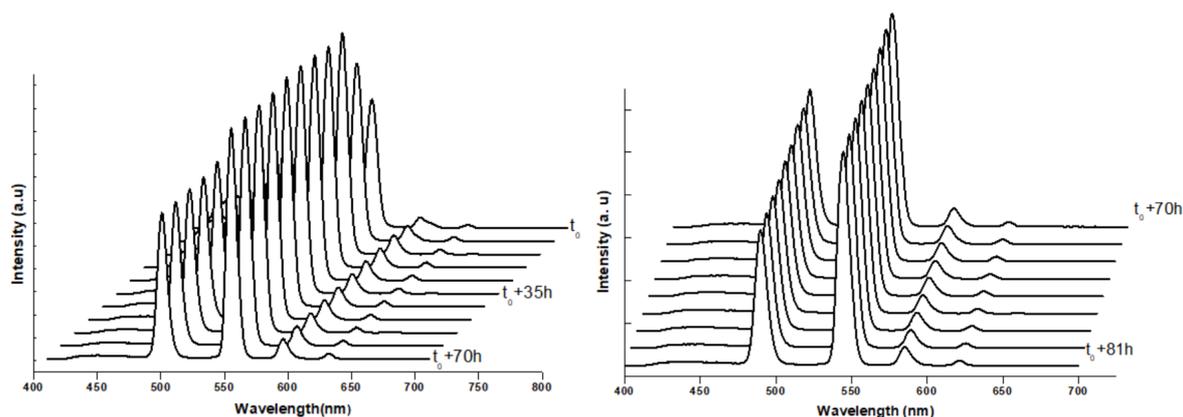


Figure IV-14 : Spectres de luminescence en fonction du temps du mélange $[Tb(cpbOH)(H_2O)_2.(cpb)]_\infty$ / éthylène glycol sous une longueur d'onde d'excitation de 312 nm.

Le graphique présentant en 3D les spectres d'émission $400 \text{ nm} \leq \lambda_{em} \leq 700 \text{ nm}$ en fonction du temps montre que le composé à base de terbium, pour une excitation entre 260 à 400 nm, luminesce. L'intensité des spectres d'excitation atteint une valeur maximale pour une émission à 545 nm (Figure IV-15).

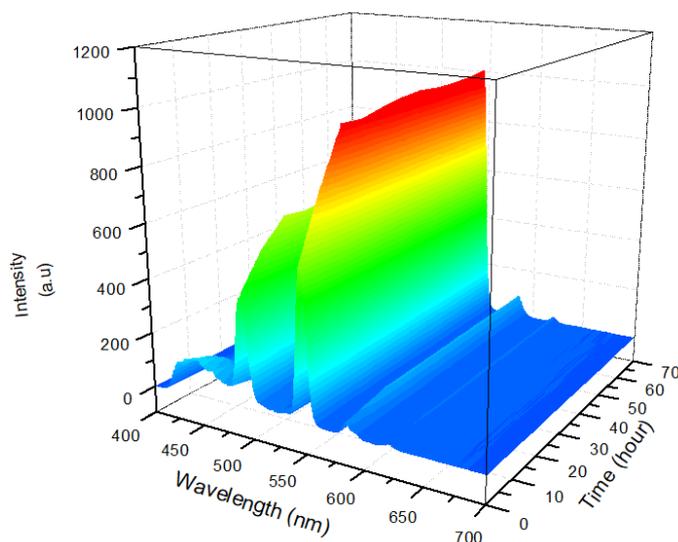


Figure IV-15 : Spectre d'excitation et d'émission du composé $[Tb(cpbOH)(H_2O)_2.cpb]_\infty$ en fonction du temps.

Les polymères de coordination hétéro-nucléaires contenant les ions Eu^{3+} (optiquement actif) et Gd^{3+} (optiquement inactif) ont été synthétisés dans le but d'étudier leurs propriétés de luminescence. Nous rappelons que, l'addition aléatoire d'ions lanthanides optiquement inactif dans une structure, provoque une augmentation de la distance moyenne entre les ions terres rares optiquement actifs mais ne modifie pas la structure. Des mesures d'émission, en excitant à 294 nm, ont été enregistrées à l'état solide, pour comparer les composés hétéro-nucléaires de la série $[Gd_xEu_{1-x}(cpbOH)(H_2O)_2.(cpb)]_\infty$ avec $0 \leq x \leq 1$ comme montré dans la figure IV-16.

Ces spectres montrent que les propriétés de luminescence de ces composés ne dépendent pas notablement de la teneur en ions lanthanides optiquement inactifs Gd³⁺.

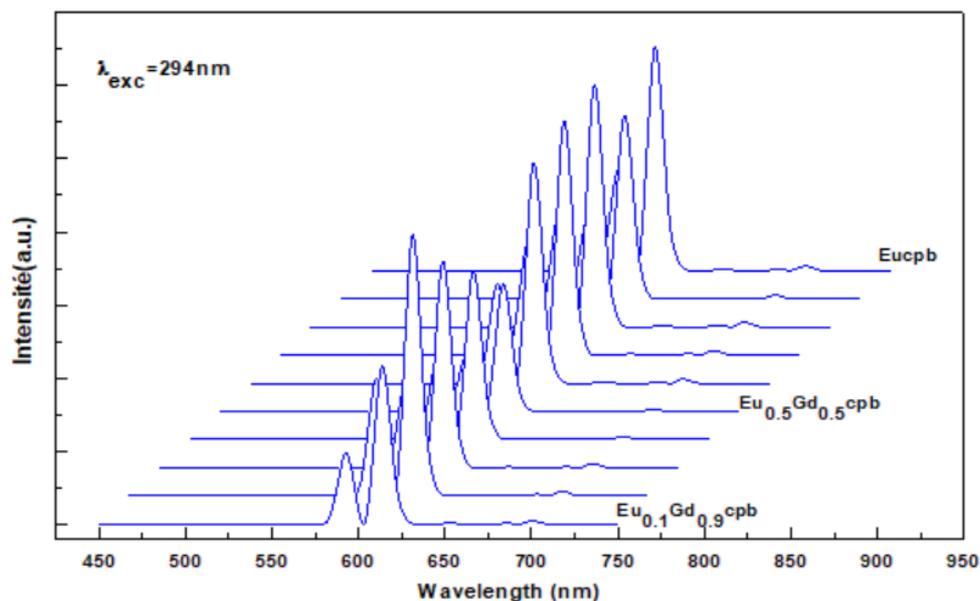


Figure IV-16 : Spectres d'émission de $[Gd_xEu_{1-x}(cpbOH)(H_2O)_2.(cpb)]_\infty$ avec $0 \leq x \leq 1$ sous excitation UV de 294 nm.

IV.3.2c Mesures colorimétriques

Des mesures colorimétriques ont également été réalisées sur les composés hétéro-nucléaires de la série mixte $[Gd_xEu_{1-x}(cpbOH)(H_2O)_2.(cpb)]_\infty$ avec $0 \leq x \leq 1$ sous forme de pastilles. Des images de ces échantillons sous excitation UV à 312 nm ont été enregistrées en parallèle (Tableau IV-5 et Figure IV-17) et sont presque identiques. En colorimétrie, ce phénomène est compréhensible puisque seul l'ion Eu³⁺ émet.

Tableau IV-5 : Coordonnées colorimétriques et luminance des composés mixtes $[Gd_xEu_{1-x}(cpbOH)(H_2O)_2.(cpb)]_\infty$ avec $0 \leq x \leq 1$ sous excitation UV à 312 nm.

Composés	Coordonnées colorimétriques		Luminances	
	X	Y	Intensité Lumineuse (Cd/m ²)	Flux lumineux (mW/cm ²)
0	0,56596	0,32105	0,73	0,049
0,1	0,5633	0,32021	0,82	0,055
0,2	0,56703	0,32014	0,70	0,045
0,3	0,55769	0,31559	0,71	0,049
0,4	0,55423	0,31803	0,69	0,049
0,5	0,55218	0,31593	0,76	0,048
0,6	0,54232	0,31987	0,81	0,048
0,7	0,54238	0,31519	0,83	0,048
0,8	0,52234	0,31266	0,80	0,050
0,9	0,47401	0,27288	0,73	0,045
1	0,25846	0,30032	0,64	0,039

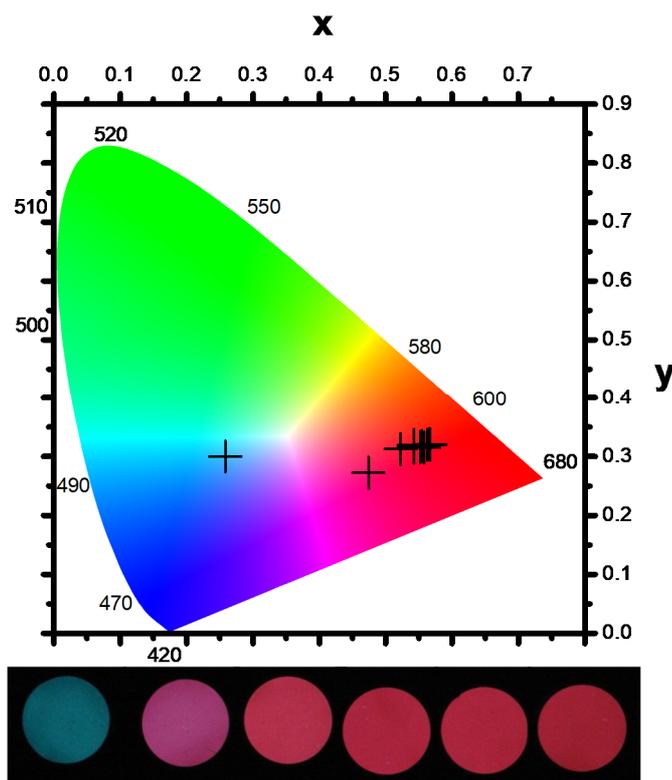


Figure IV-17 : Coordonnées colorimétriques et Photos des pastilles de composés de formule chimique générale $[Gd_xEu_{1-x}(cpbOH)(H_2O)_2.(cpb)]_\infty$ avec $0 \leq x \leq 1$ sous excitation UV à 312 nm.

IV.3.2d Mesures de luminance

Des mesures de luminance ont également été réalisées sur des composés hétéro-nucléaires en diluant l'euprimum ou le terbium par du gadolinium ou du lanthane par exemple. Des études sur ces composés dans leur état solide tels que $[Gd_xEu_{1-x}(cpbOH)(H_2O)_2.(cpb)]_\infty$ avec $0 \leq x \leq 1$ sous forme de pastilles, ont montré que les valeurs de la luminance varient peu d'un composé à un autre en fonction de la valeur de x (Figure IV-18 et Tableau IV-5).

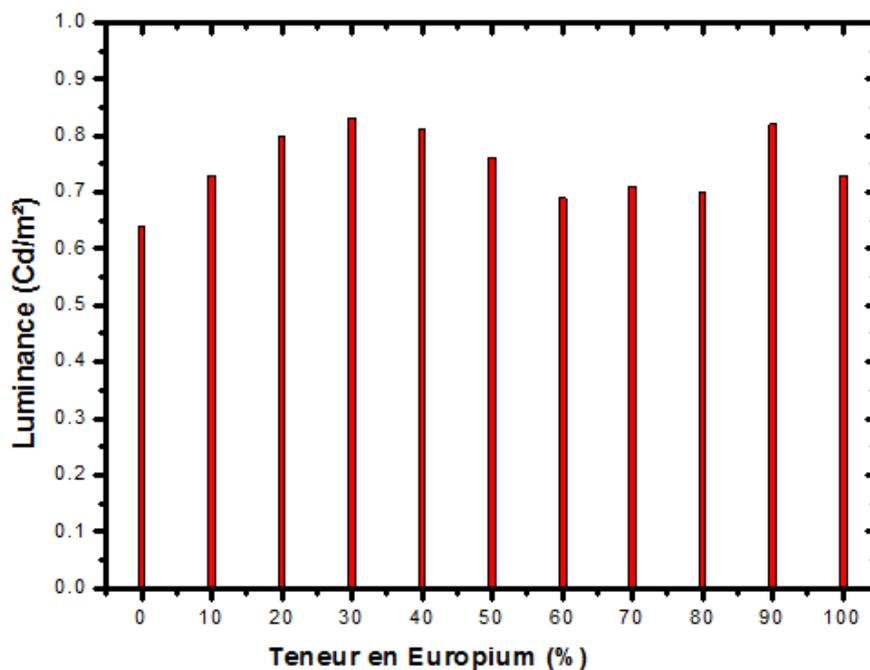


Figure IV-18 : Luminance des composés de formule $[Gd_xEu_{1-x}(cpbOH)(H_2O)_2.(cpb)]_\infty$ avec $0 \leq x \leq 1$ sous excitation UV à 312 nm.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit le premier polymère de coordination à base de terres rares et du ligand acide 4-carboxyphénylboronique. Sa structure a été caractérisée par diffraction des rayons X sur monocristal.

Cette famille de composés présente un intérêt dans le domaine des marqueurs luminescents, par exemple. Et nous sommes convaincus que, les propriétés de luminescence de cette famille pourront ouvrir de nouvelles opportunités dans le domaine des marqueurs anti-contrefaçon.

Références bibliographiques

- [1] D. G. Hall, *Boronic Acids: Preparation, Applications in Organic Synthesis and Medicine*, Wiley-VCH, **2005**.
- [2] X. Fan, Thèse de doctorat à l'INSA Rennes, **2015**.
- [3] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, R. Delhez, and E. J. Mittenmeijer, **2000**.
- [4] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, B. Carrozzini, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori and A. C. Rizzi., *J. Appl. Crystallogr.*, 32, 339-340, **1999**.
- [5] G. M. Sheldrick and T. R. Schneider, in *Methods in Enzymology*, Elsevier, 277, 319-343, **1997**.
- [6] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.*, 45, 849-854, **2012**.
- [7] X. Fan, S. Freslon, C. Daiguebonne, L. L. Polles, G. Calvez, K. Bernot, X. Yi, G. Huang and O. Guillou, *Inorganic. Chemistry*, 54, 5534-5546, **2015**.
- [8] R. Shinley, « the CRYSFIRE System for automatic powder indexing ».
- [9] S. I. Weissman, *Journal of Chemical Physics.*, 10, 214-217, **1942**.

CHAPITRE V
POLYMERES DE COORDINATION A BASE DE
METAUX ALCALINO-TERREUX ET DU
LIGAND H₃BTC

Dans ce chapitre, nous avons entrepris une étude dans laquelle des ions de métaux alcalino-terreux remplaceraient les ions lanthanides dans les polymères de coordination. En effet, la synthèse et la caractérisation des réseaux infinis constituent un domaine fortement concurrentiel. Dans lequel les polymères de coordination à base de métaux alcalino-terreux ont fait l'objet d'une grande attention en raison de leurs applications potentielles. De plus, les rayons ioniques des alcalino-terreux varient de 0,72 Å (Mg²⁺) à 1,35 Å (Ba²⁺), tandis que les rayons ioniques des lanthanides varient seulement de 0,86 Å (Lu³⁺) à 1,03 Å (La³⁺) [1]. Par conséquent, il doit être possible d'obtenir une structure cristalline différente en remplaçant un ion alcalino-terreux par un autre.

Afin de lancer cette étude, nous avons choisi d'utiliser l'ion métallique Ca²⁺ car il est non toxique et abondant dans la croûte terrestre et son rayon ionique (1,00 Å) est proche de celui de l'ion lanthanide le plus léger (La³⁺).

En raison de sa flexibilité et en tant que ligand multidenté, l'acide carboxylique, tel que le H₃btc (acide benzène-tri-carboxylique), a été étudié pour la synthèse de polymères de coordination avec une gamme variée de topologies et de conformations. L'acide 1,3,5-benzènetricarboxylique ou trimésique (symbolisé ci-après par H₃btc) a été choisi aussi car il s'agit d'une molécule plane, rigide, symétrique, non toxique et commerciale (Schéma V-1). Il possède trois groupes carboxyliques qui peuvent être complètement ou partiellement déprotonés. Il peut agir non seulement en tant qu'accepteur mais aussi en tant que donneur de liaison hydrogène, en fonction du nombre de groupes carboxyliques déprotonés. Certains des groupes carboxyliques peuvent ne pas se trouver dans le plan du cycle phénylique lors de la complexation des ions métalliques en raison d'un encombrement stérique trop important. De plus, ce ligand présente une grande capacité à former des connexions infinies avec des ions métalliques de lanthanide^[2-5] et une aptitude remarquable à adopter plusieurs modes de coordination. Enfin, à notre connaissance, il existe peu de polymères de coordination du trimésate rapportés qui impliquent ce cation métallique ^[6-8].

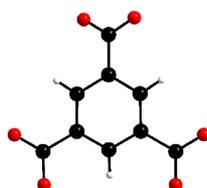
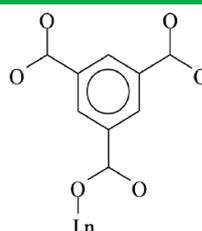
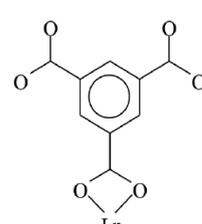
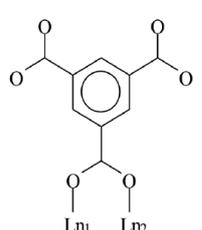


Schéma V- 1 : Représentation schématique du ligand 1,3,5-benzènetricarboxylate ou trimésate [C₆H₃(COO⁻)₃]

Dans les polymères de coordination à base de lanthanides, trois modes de liaison ont été observés en fonction de l'environnement du groupe COO⁻ [2,9], comme indiqué dans le tableau V-1: mode I, agissant en tant que ligand monodentate pour lier un ion métallique; Mode II, agissant en tant que ligand bidenté pour chélater un ion métallique; Mode III, agissant comme un groupe de pontage entre deux ions métalliques.

Tableau V-1 : Modes de coordination observés dans les polymères de coordination à base de lanthanide et du ligand btc³⁻ [3,4]

	<p>Mode I : ($\eta^1 - \eta^0 - \mu_1$) Monodentate</p>	<p>Un seul groupe carboxylate adopte un mode de coordination monodentate. Le ligand est monodentate et entouré d'un centre métallique.</p>
	<p>Mode II : ($\eta^1 - \eta^1 - \mu_1$) Bidentate chélatant</p>	<p>Un des groupes carboxylates adopte un mode de coordination bidentate chélatant. Le ligand est bidentate et entouré d'un centre métallique.</p>
	<p>Mode III : ($\eta^1 - \eta^1 - \mu_2$) Bidentate pontant</p>	<p>Un des trois groupes carboxylates adopte un mode de coordination bidentate pontant. Le ligand est bidentate et entouré de deux centres métalliques.</p>

V.1 Mode de coordination du ligand btc³⁻ avec les ions divalents

Comme nous l'avons vu précédemment, les ions calcium ont une affinité pour les ligands contenant par exemple des atomes d'oxygène donneurs (l'eau, les carboxylates, les alcoolates...), qui sont des bases dures au sens de Pearson. Nous nous sommes donc intéressés à la complexation des cations divalents de la famille des métaux alcalino-terreux avec le 1,3,5-benzenetricarboxylate.

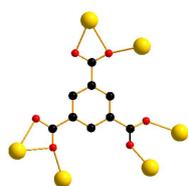
Avec les cations divalents (Ca²⁺) nous avons pu trouver quelques modes de coordination adoptés par le ligand 1,3,5-benzenetricarboxylate dans nos recherches bibliographiques. Ces modes sont répertoriés dans le tableau V-2.

Tableau V-2 : Modes de coordination observés dans les polymères de coordination à base de calcium et du ligand btc³⁻ [7,8]



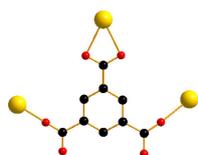
Mode 1 : $(\eta^1 - \eta^1 - \mu_2) (\eta^1 - \eta^2 - \mu_2)$
 $(\eta^2 - \eta^2 - \mu_3) - \mu_7$ [7]

Les trois groupes carboxylates adoptent respectivement un mode de coordination bidentate pontant, un mode tridentate pontant chélatant et un mode tétradentate pontant chélatant. Le ligand est nonadentate et entouré de sept centres métalliques.



Mode 2 : $(\eta^1 - \eta^2 - \mu_2) (\eta^1 - \eta^2 - \mu_2)$
 $(\eta^1 - \eta^1 - \mu_2) - \mu_6$ [7,8]

Les trois groupes carboxylates ont un mode de coordination bidentate pontant et les deux autres un mode bis-tridentate pontant chélatant. Le ligand est octadentate et entouré de six centres métalliques.



Mode 3 : $(\eta^1 - \eta^1 - \mu_1) (\eta^1 - \eta^0 - \mu_1)$
 $(\eta^1 - \eta^0 - \mu_1) - \mu_3$ [8]

Les trois groupes carboxylates adoptent respectivement un mode de coordination bidentate chélatant et les deux autres un mode bis-monodentates. Le ligand est tridentate et entouré de trois centres métalliques.

Dans cette étude, nous souhaitons rendre compte de la synthèse et de la structure cristalline d'un nouveau polymère de coordination, de formule chimique $[\text{Ca}_3(\text{btc})_2(\text{H}_2\text{O})_{12}]_\infty$, qui constitue notre premier résultat dans ce projet.

V.2 Préparation du sel de sodium de l'acide 1,3,5-benzènetricarboxylique

Le sel de sodium a été préparé par addition de trois équivalents d'hydroxyde de sodium (NaOH) à une suspension d'acide trimésique dans de l'eau distillée sous agitation magnétique jusqu'à dissolution complète. Ensuite, la solution a été évaporée à sec. La phase solide obtenue a ensuite été mise en suspension dans de l'éthanol, sous agitation magnétique et chauffée au reflux pendant 1 heure. Après filtration et séchage dans un dessiccateur, une poudre blanche de trimésate de sodium est obtenue avec un rendement de 90%. Une analyse élémentaire de la

poudre microcristalline a été effectuée (Tableau V-3). Plusieurs mesures ont été effectuées pour s'assurer de l'homogénéité des échantillons.

Tableau V-3 : Analyses élémentaires du composé Na₃[C₆H₃(COO)₃].

Formule Chimique	MW (g.mol ⁻¹)	%C calc. (exp.)	%H calc. (exp.)	%O calc. (exp.)	%Na calc. (exp.)
C ₉ H ₃ O ₆ Na ₃	276	39,1 (39,0)	1,1 (1,1)	34,8 (34,5)	25,0 (25,4)

Les pourcentages obtenus pour les mesures expérimentales correspondent bien à un composé de formule chimique Na₃[C₆H₃(COO)₃].

V.3 Synthèses des monocristaux

Des monocristaux de composés à base de métaux alcalino-terreux ont été synthétisés par diffusion lente de chlorure de Ca²⁺ (0,25 mmol dans 20 mL d'eau) et de sel de ligand Na₃[C₆H₃(COO)₃] (0,25 mmol dans 20 mL d'eau) dans des tubes en U contenant un pont de gel (agar-agar, TMOS ou TEOS).

Au bout de quelques semaines, des monocristaux incolores ont été obtenus dans les tubes en U remplis avec du gel 7,5% (TMOS ou TEOS) ou agar-agar 0,1%, 0,3%, 0,5%. Les évaporations lentes des filtrats obtenus lors de la préparation des poudres microcristallines ont donné également des cristaux de bonne qualité. L'analyse élémentaire réalisée est présentée dans le Tableau V-4.

Tableau V-4 : Analyses élémentaires du composé [Ca₃(btc)₂(H₂O)₁₂]_∞.

Formule Chimique	MW (g.mol ⁻¹)	%C calc. (exp.)	%H calc. (exp.)	%O calc. (exp.)	%Ca calc. (exp.)
[Ca ₃ (btc) ₂ (H ₂ O) ₁₂] _∞	750,66	28,8 (28,79)	4,0 (4,0)	51,2 (51,0)	16,0 (16,2)

Des études par spectroscopie IR [région 4000-400 cm⁻¹], ont également été réalisées sur ce composé pour mettre en évidence les groupements caractéristiques du ligand organique et des molécules d'eau de coordination. Le spectre IR montre clairement les bandes de vibration caractéristiques des groupements -(O-C-O)- (1560 cm⁻¹ et 1490 cm⁻¹) confirmant la présence de groupes carboxylates. Il ne montre aucune bande d'absorption correspondant à un groupe carboxylique protoné dans l'intervalle 1715-1680 cm⁻¹.

V.4 Etude cristallographique du composé [Ca₃(btc)₂(H₂O)₁₂]_∞

Un monocristal transparent a été scellé en capillaire de Lindemann pour diffraction des rayons X sur monocristal (Figure V-1).

Les données cristallographiques ont été enregistrées à l'aide d'un diffractomètre à quatre cercles équipé d'un détecteur bidimensionnel incluant un microprocesseur CCD (charge-coupled device), NONIUS Kappa CCD. Il opère avec la radiation K α du molybdène ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) sélectionnée à l'aide d'un monochromateur à lame de graphite. La distance du détecteur au cristal a été de 25,0 mm. L'indexation des réflexions et l'évaluation du fond continu sont réalisées à l'aide du programme DENZO^[10].

Les données cristallographiques obtenues lors de ces enregistrements (hkl, F² et σ^2) ont ensuite été traitées à l'aide des logiciels courants de cristallographie. Ainsi, nous avons utilisé les logiciels SIR97^[11], SHELX^[12,13] inclus dans le programme WINGX^[14] pour la résolution structurale et le logiciel de visualisation et de dessins cristallographiques Diamond^[15] pour les dessins.

V.5 Conditions de cristallogenèse

Les conditions d'obtention des monocristaux du composé [Ca₃(btc)₂(H₂O)₁₂]_∞, qui cristallisent sous forme de plaquettes, sont répertoriées dans le tableau V-5 :

Tableau V-5 : Conditions d'obtention des monocristaux.

Elément	Type de tube	Gel	Densité du gel (% massique)	Nombre de mole de CaCl ₂ ·6H ₂ O	Nombre de mole de Na ₃ [C ₆ H ₃ (COO) ₃]
Ca	U	Agar-agar	0,5	0,25.10 ⁻³	0,25.10 ⁻³

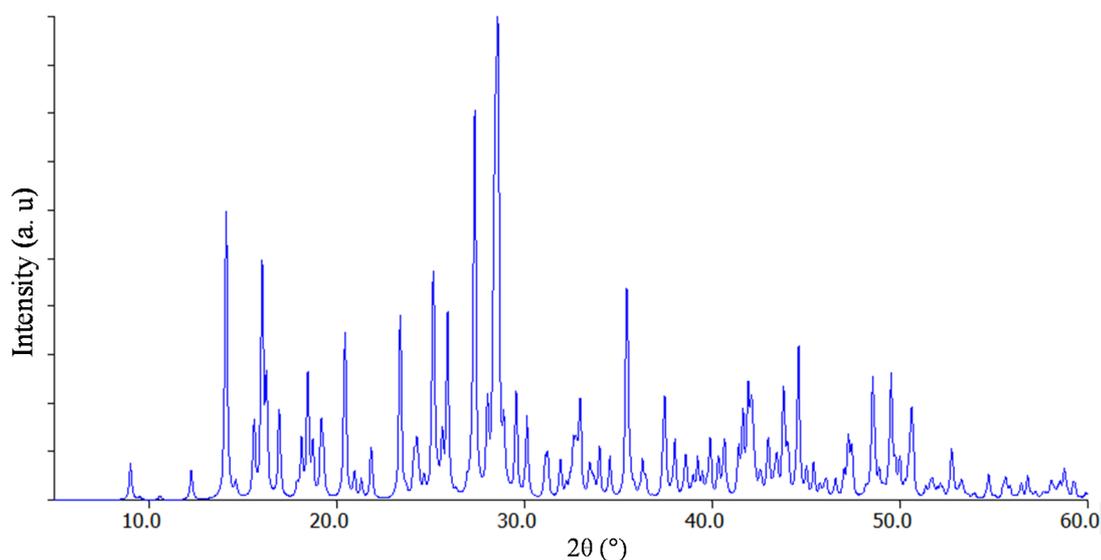




Figure V-1 : En haut, diagramme de diffraction des rayons X simulé à partir de la structure cristalline de $[Ca_3(btc)_2(H_2O)_{12}]_{\infty}$. En bas, Photographie d'un monocristal de $[Ca_3(btc)_2(H_2O)_{12}]_{\infty}$.

V.6 Description structurale

Le composé $[Ca_3(btc)_2(H_2O)_{12}]_{\infty}$ cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace $C2/c$ ($N^{\circ}15$) avec $a = 19,3028(16)$ Å ; $b = 11,4850(9)$ Å ; $c = 13,0435(12)$ Å ; et $\beta = 106,394(10)^{\circ}$. Les informations relatives à la résolution de la structure sont regroupées dans le tableau V-6.

Tableau V-6 : Données cristallographiques relatives à l'enregistrement du composé $[Ca_3(btc)_2(H_2O)_{12}]_{\infty}$.

Formule	Ca ₃ C ₁₈ O ₂₄ H ₃₀
Système cristallin	monoclinique
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	750,66
Groupe d'espace (n°)	C2/c(15)
a (Å)	19,3028(16)
b (Å)	11,4850(9)
c (Å)	13,0435(12)
β (°)	106,394(10)
V (Å ³)	2774,1(4)
Z	4
D_{calc} (g.cm ⁻³)	1,797
Coefficient d'absorption : μ (mm ⁻¹)	0,703
R (%)	4,14
Rw (%)	8,53
GoF	0,901
N°CCDC	151347

La structure $[Ca_3(btc)_2(H_2O)_{12}]_{\infty}$ est une structure bidimensionnelle composée d'ions calcium Ca²⁺, de ligands btc³⁻ et de molécules d'eau de coordination. Comme le montre la figure V-2, son unité asymétrique est constituée de deux atomes de calcium (Ca(1) et Ca(2)) cristallographiquement indépendants, d'un ligand btc³⁻ et de six molécules d'eau de coordination.

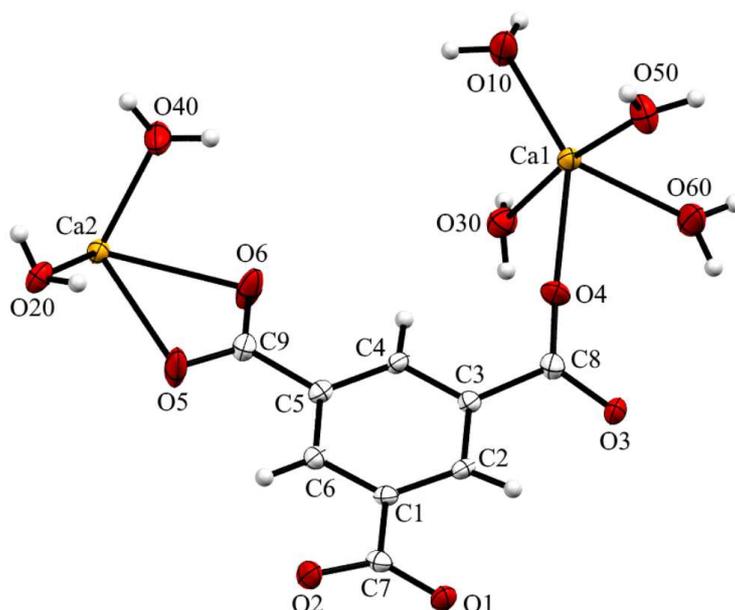


Figure V-2 : Unité asymétrique étendue du composé $[Ca_3(btc)_2(H_2O)_{12}]_{\infty}$.

Dans la structure, l'ion $Ca(1)^{2+}$ est heptacoordiné par sept atomes d'oxygène, dont six provenant de molécules d'eau de coordination (**O2**, **O50**, **O60**, **O20**, **O10**, **O30**) et d'un atome d'oxygène (**O4**) provenant d'un groupe carboxylate d'un ligand btc^{3-} (Figure V-3). Le polyèdre de coordination de l'ion $Ca(1)^{2+}$ peut être décrit comme un prisme trigonal coiffé (Figure V-4). L'ion $Ca(2)^{2+}$ est octacoordiné par huit atomes d'oxygène identiques deux à deux, dont quatre proviennent des groupements carboxylates de deux ligands btc^{3-} (**O5**, **O6**) et quatre de molécules d'eau de coordination (**O20**, **O40**) (Figure V-3). Son polyèdre de coordination est un dodécaèdre déformé (Figure V-4). Cette géométrie de coordination n'est pas inconnue pour les ions Ca^{2+} octacoordinés par des atomes d'oxygènes. [8]

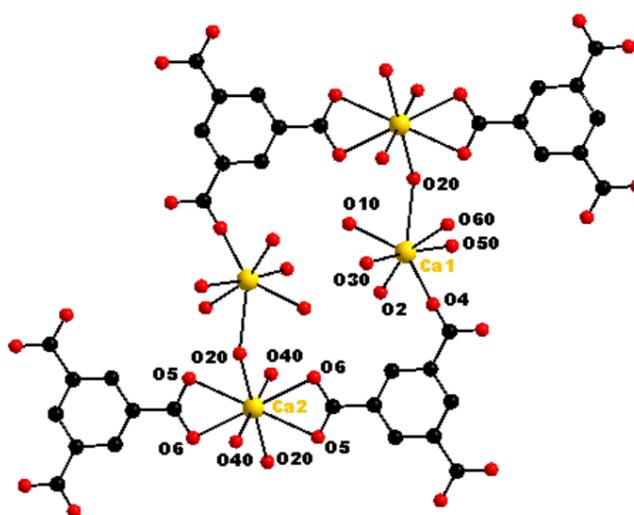


Figure V-3 : Environnement des ions Ca^{2+} dans la structure $[Ca_3(btc)_2(H_2O)_{12}]_{\infty}$.

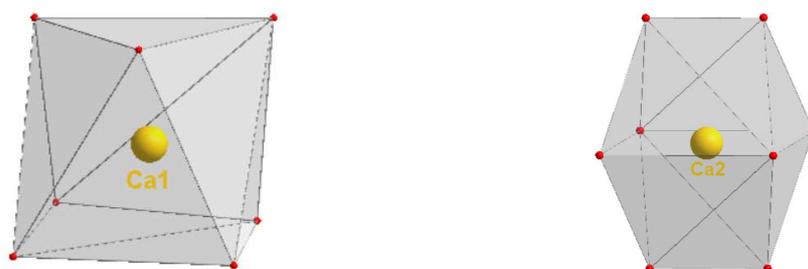


Figure V-4 : Polyèdres de coordination des ions Ca²⁺ dans [Ca₃(btc)₂(H₂O)₁₂]_∞.

Les deux sphères de coordination des ions Ca²⁺ sont reliées par une molécule d'eau de coordination (**O20**) via un mode μ_2 -oxo formant un angle de 127,484(75)° (Figure V-5). Il agit comme un pont pour connecter les atomes de calcium (Ca(1) et Ca(2)), conduisant à une espèce trinuécléaire Ca(1) – Ca(2) – Ca(1) dont la distance intermétallique est $d_{\text{Ca1} - \text{Ca2}} = 4,697 \text{ \AA}$. Les distances interatomiques (Ca – O) des liaisons sélectionnées à l'intérieur des polyèdres de coordination varient entre 2,300(2) Å et 2,726(2) Å sont regroupées dans le tableau V-7. Les distances au tour du calcium (Ca(2) – O) sont égales deux à deux.

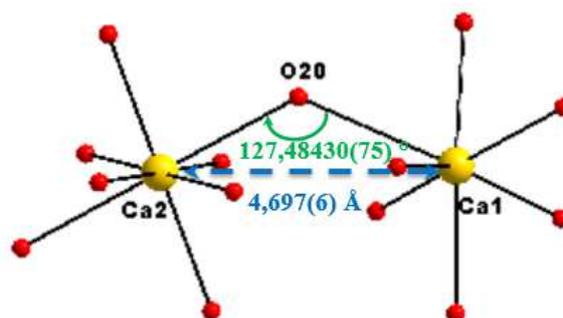


Figure V-5 : Schématisation de pont μ_2 -oxo formé par les ions Ca²⁺ dans [Ca₃(btc)₂(H₂O)₁₂]_∞.

Tableau V-7 : Longueurs des liaisons au tour de Ca²⁺ dans [Ca₃(btc)₂(H₂O)₁₂]_∞.

Polyèdres de coordination du calcium					
Atome 1	Atome 2	Distance (Å)	Atome 1	Atome 2	Distance (Å)
Ca1	O4	2,300(2)	Ca2	O40	2,373(2)
Ca1	O10	2,344(2)	Ca2	O20	2,5076(18)
Ca1	O2	2,3810(19)	Ca2	O6	2,526(2)
Ca1	O60	2,401(2)	Ca2	O5	2,580(2)
Ca1	O30	2,4195(19)			
Ca1	O50	2,457(2)			
Ca1	O20	2,726(2)			

La distribution des distances Ca – O (Tableau V-7) avec une moyenne de 2,455 Å, est conforme aux valeurs rapportées dans la littérature pour des trimésates dans lesquels les atomes de calcium sont octacoordinés^[8], c'est-à-dire 2,3735(2) – 2,580(2) Å (moyenne de 2,496 Å).

Pour le ligand (btc³⁻), un des trois groupes carboxylates adopte un mode de coordination bidentate ($\eta^1 - \eta^1 - \mu_1$), chélatant un atome de Ca(2) (Mode II), tandis que les deux autres adoptent chacun un mode monodentates ($\eta^1 - \eta^0 - \mu_1$), se liant avec un seul atome de Ca(1) (Mode I). Ainsi, chaque groupe (btc³⁻) agit comme un pont μ_3 liant trois atomes de calcium (Figure V-6). Ses groupements carboxylates présentent un mode de coordination très souvent rencontré dans la littérature pour les lanthanides et les métaux de transition.

Les angles dièdres entre le cycle phényliques et les trois groupes carboxylates sont très différents (Figure V-6). Dans les trois arrangements, les angles dièdres définis par les fonctions carboxylates (O1,C7,O2) et (O3,C8,O4) monodentates et le plan du noyau aromatique sont de 10,303(1)° et 20,485(1)°, respectivement. Par contre pour la fonction carboxylate (O5,C9,O6) bidentate, il est de 6,009(1)°. Les angles valence et de torsion sont répertoriés dans le tableau V-8.

Tableau V-8 : Mesure des angles de torsion et valence observés dans la structure cristalline par rapport au plan du noyau benzénique.

Angles de torsion (°)		Angles de valence (°)	
Ca2 – O6 – C9 – C5	175,646(2)	C9 – O6 – Ca2	96,365(1)
O6 – C9 – C5 – C4	-5,925(3)	C9 – O5 – Ca2	93,67(1)
Ca2 – O5 – C9 – C5	-175,719(2)	O6 – Ca2 – O5	49,904(7)
O5 – C9 – C5 – C6	-3,080(3)	O5 – C9 – O6	120,013(2)
Ca1 – O2 – C7 – C1	78,680(4)	C7 – O2 – Ca1	151,683(1)
O2 – C7 – C1 – C6	5,8415(3)	O1 – C7 – O2	123,375(2)
O1 – C7 – C1 – C2	8,504(3)	C8 – O4 – Ca1	176,455(1)
Ca1 – O4 – C8 – C3	-157,908(3)	O3 – C8 – O4	124,082(2)
O4 – C8 – C3 – C4	-17,239(3)		
O3 – C8 – C3 – C2	-20,275(3)		

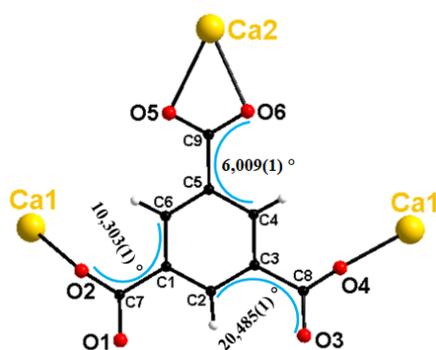


Figure V-6 : Mode de coordination du ligand btc³⁻ dans le composé [Ca₃(btc)₂(H₂O)₁₂]_∞. Les angles dièdres mesurés entre le noyau phénylique et les groupes carboxylates sont indiqués.

Dans la projection suivant \vec{c} , deux ligands btc³⁻ identiques avec leurs fonctions carboxylates monodentates ($\eta^1 - \eta^0 - \mu_1$) ($\eta^1 - \eta^0 - \mu_1$)- μ_2 en plus du ligand H₂O (O20)

coordonnent les centres métalliques Ca(1) et Ca(2) pour former une chaîne unidimensionnelle (Figure V-7).

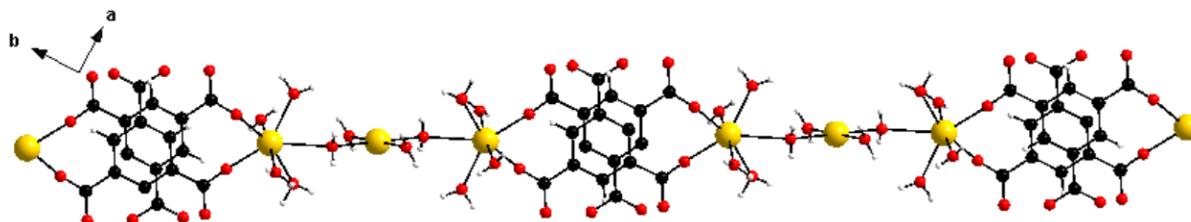


Figure V-7 : Projection en 1D d'une chaîne moléculaire du composé $[Ca_3(btc)_2(H_2O)_{12}]_{\infty}$

La figure V-8 montre que dans la chaîne, les atomes Ca(1) sont coordonnés par deux oxygènes provenant des pinces carboxylates de deux ligands btc^{3-} d'une part et d'un atome d'oxygène d'un ligand H_2O d'autre part. Les atomes de Ca(2) quant à eux sont coordonnés par deux atomes d'oxygène provenant de deux ligands H_2O . La molécule d'eau connecte les deux centres métalliques (Ca(1) et Ca(2)) via un pont μ_2 -oxo. Dans la chaîne, les atomes Ca(1) et Ca(2) s'alignent suivant l'axe \vec{c} avec la distance Ca(1) \cdots Ca(1) la plus proche de 10,39(10) Å.

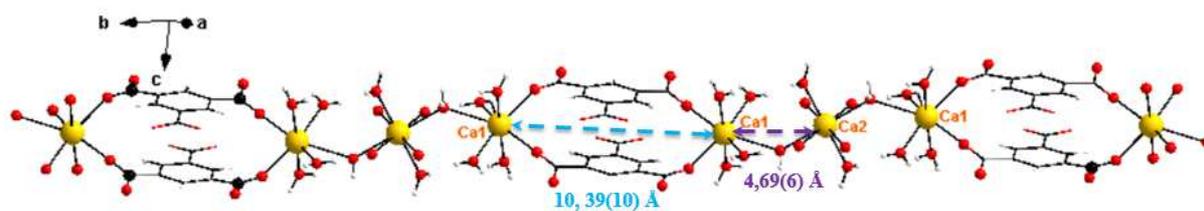


Figure V-8 : Chaîne moléculaire de $[Ca_3(btc)_2(H_2O)_{12}]_{\infty}$

La structure est formée de plans infinis parallèles. Ces plans sont construits à partir de chaînes unidimensionnelles et reliées entre elles par les btc^{3-} via les groupes carboxylates bidentate chélatant, qui chélatant les cations $Ca(2)^{2+}$ (Figure V-9). Les plans sont reliés entre eux par des liaisons hydrogènes impliquant les molécules d'eau.

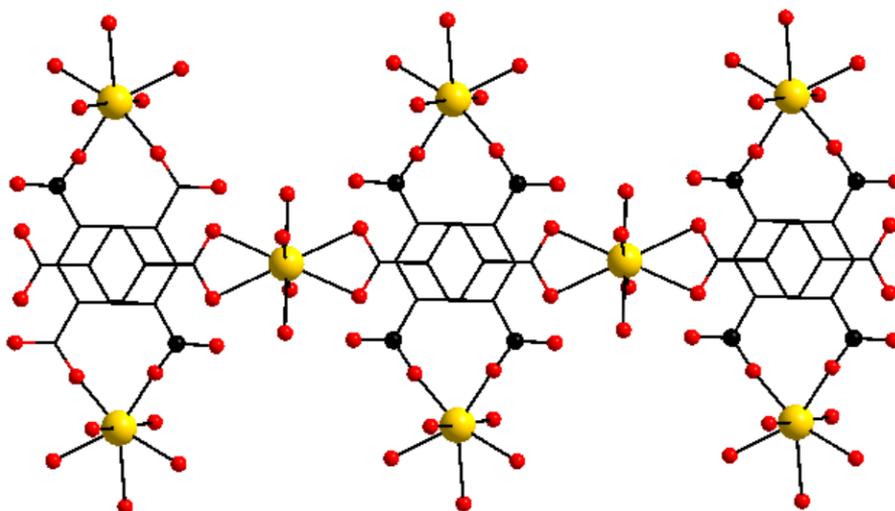


Figure V-9 : Présentation de l'enchaînement des chaînes dans $[Ca_3(btc)_2(H_2O)_{12}]_{\infty}$. Les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté.

L'enchaînement des polyèdres de coordination dans la structure se fait suivant l'axe cristallographique \vec{c} , via une molécule d'eau de coordination (O2O) (Figure V-10). Cela se traduit par des chaînes inorganiques unidimensionnelles se propageant parallèlement à l'axe cristallographique \vec{c} (Figure V-11).

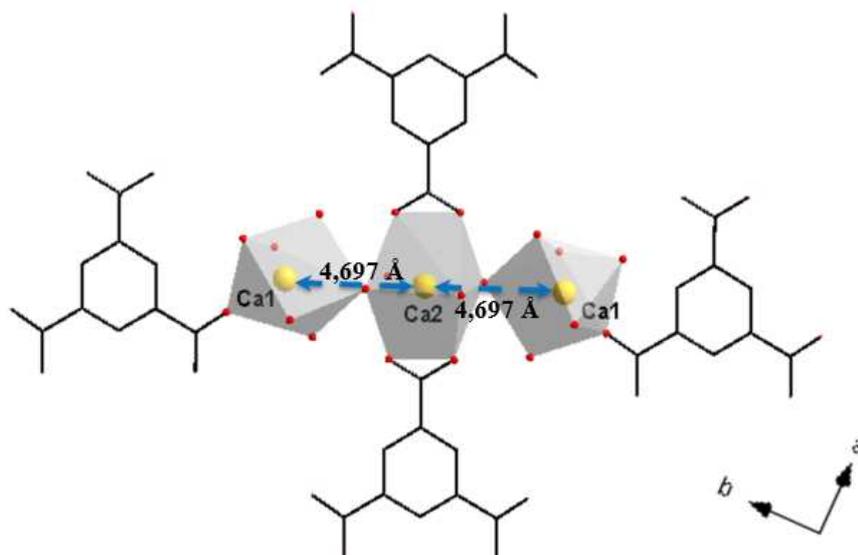


Figure V-10 : Vue en projection d'une entité trinuécléaire Ca(1)-Ca(2)-Ca(1) dans $[Ca_3(btc)_2(H_2O)_{12}]_{\infty}$. Les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté.

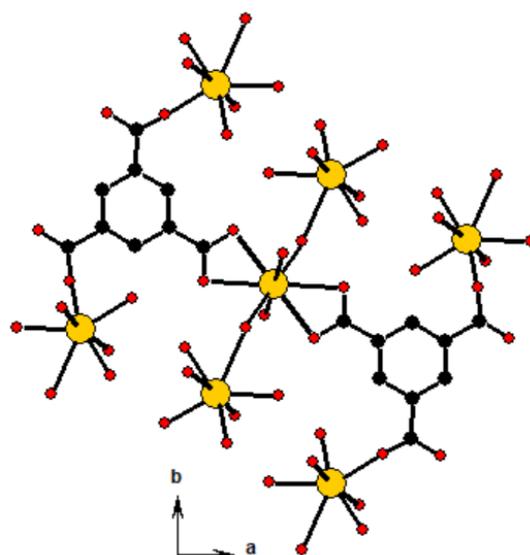


Figure V-11 : Vue en projection suivant l'axe \vec{c} de l'enchaînement des chaînes inorganiques dans $[Ca_3(btc)_2(H_2O)_{12}]_{\infty}$.

La structure cristalline peut être décrite comme une superposition de plans moléculaires se propageant parallèlement au plan (\vec{a}, \vec{b}) . Les distances les plus courtes entre deux ions Ca²⁺ qui appartiennent à la chaîne inorganique sont de 4,697(6) Å, 5,559(9) Å et 5,780(9) Å, respectivement (Figure V-12). Les chaînes engendrent des couches moléculaires via les ligands btc³⁻ jouant le rôle d'espaceurs (Figure V-12).

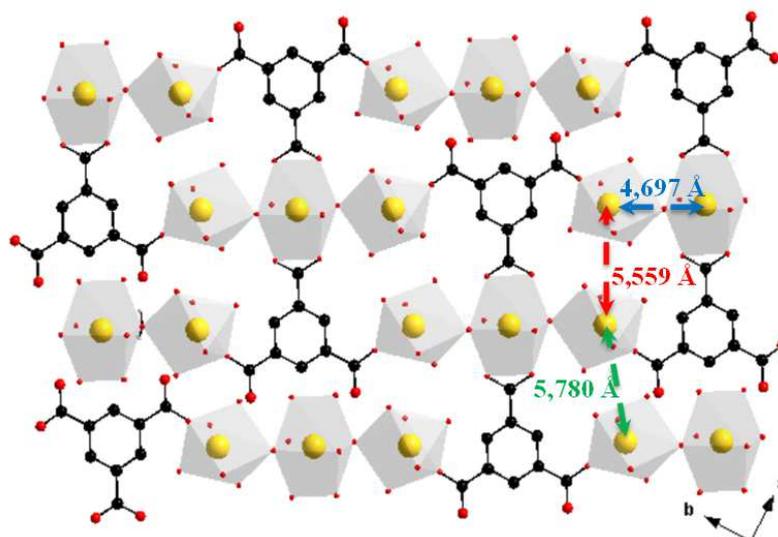


Figure V-12 : Représentation de l'enchaînement des polyèdres de coordination CaO₇ et CaO₈ dans la projection suivant l'axe \vec{c} .

L'étude structurale révèle que des paires de ligands btc³⁻, orientées à 180° les unes par rapport aux autres, sont reliées par de très fortes interactions de types $\pi - \pi$ le long de l'axe \vec{c} (Figure V-12). L'angle dièdre entre les noyaux benzéniques voisins est environ égal à zéro et les distances C...C sont comprises entre 3,29(3) et 3,35(4) Å (Tableau V-9), indiquant des interactions $\pi - \pi$ (staging $\pi - \pi$ inter et intra) entre les cycles aromatiques.

Tableau V-9 : Distances C...C entre deux ligands voisins

Atome 1	Symétrie	Atome 2	Symétrie	Distance (Å)
C1	x, y, z	C4	-x, 1-y, -z	3,2908(3)
C2	x, y, z	C5	-x, 1-y, -z	3,3532(4)
C3	x, y, z	C6	-x, 1-y, -z	3,3225(3)

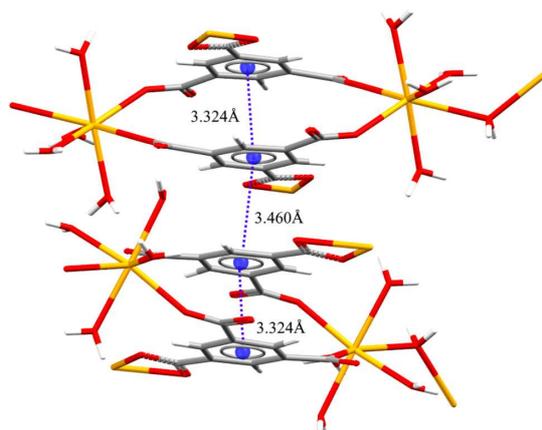


Figure V-13 : Interactions $\pi - \pi$ (symbolisées par des lignes bleu en pointillées) entre les noyaux aromatique des ligands btc³⁻ adjacents.

La figure V-14 montre le développement du motif conduisant à des plans moléculaires en forme d'escalier épais qui s'étendent parallèlement au plan (\vec{a} , \vec{c}). Ces couches moléculaires s'empilent le long de la direction de l'axe \vec{c} (voir figure V-12). La stabilité de l'édifice moléculaire est assurée par un réseau de liaisons hydrogène fortes et par des interactions d'empilement aromatique (π -stacking).

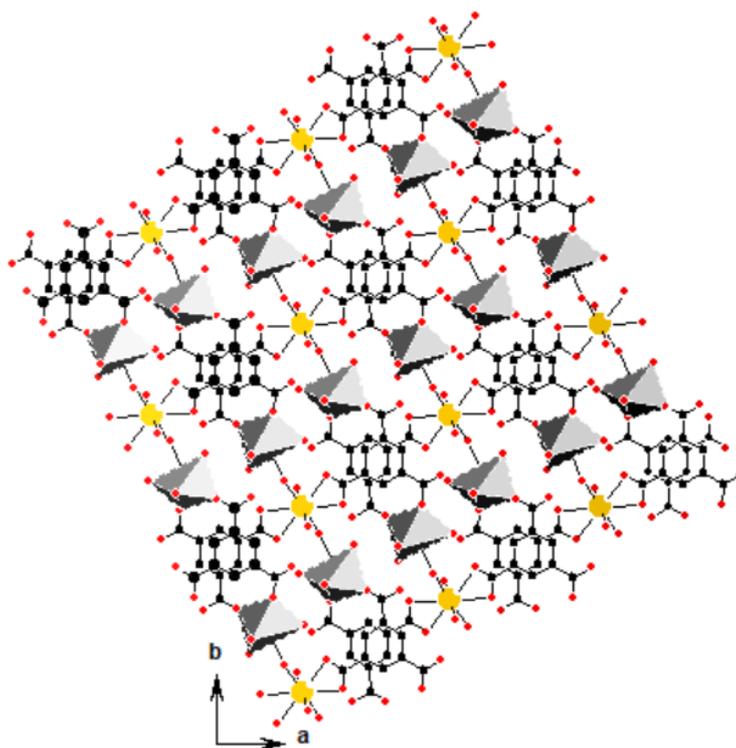


Figure V-14 : Vues en projection le long de l'axe \vec{c} de la couche moléculaire 2D.

La structure cristalline est 2D et peut être décrite comme une juxtaposition d'un escalier de motifs moléculaires de la triple chaîne. Chaque motif de la triple chaîne moléculaire est constitué par deux chaînes moléculaires maintenues ensemble par un réseau de liaisons hydrogène fortes et par des interactions de type π -stacking (Figure V-15).

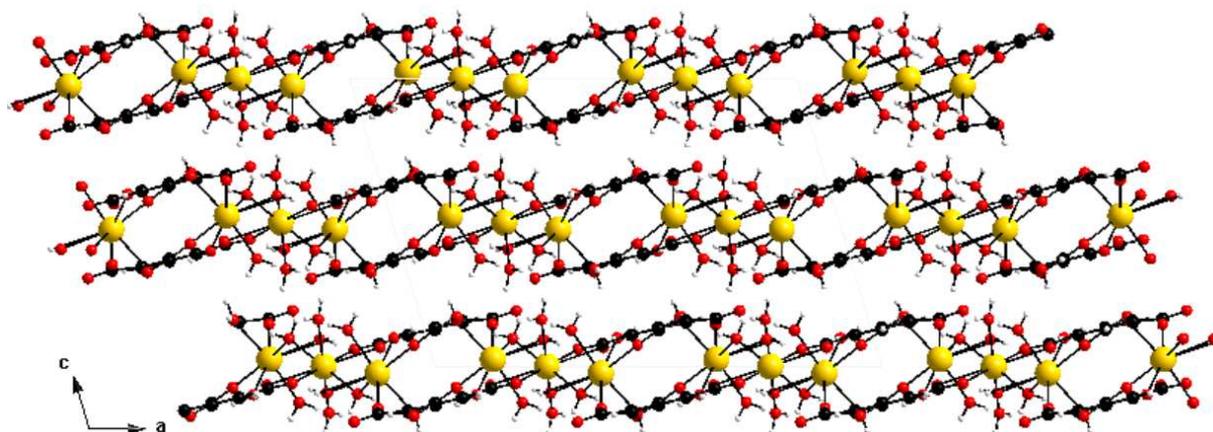


Figure V-15 : Vue en projection le long de l'axe \vec{b} de la structure cristalline.

Malgré l'absence de molécule d'eau de cristallisation dans la structure cristalline, la teneur en eau de ce composé est très importante (27,4%). Cela pourrait être intéressant dans la mesure où des composés hautement hydratés sont ciblés.

V.7 Etudes comparatives

Nos résultats sont comparables à ceux qui ont été rapportés pour les mêmes composés [8].

Tableau V-10 : Paramètres de maille des composés $[Ca_3(btc)_2(H_2O)_{12}]_\infty$

Composés	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)
(a)	6,7257(1)	20,8422(4)	20,1942(4)	99,507(1)	2791,91(9)
(b)	19,337(4)	11,491(2)	13,042(3)	106,397(3)	2780,3(4)
$[Ca_3(btc)_2(H_2O)_{12}]_\infty$	19,3028(16)	11,4850(9)	13,0435(12)	106,394(10)	2774,1(4)

Synthétisé par diffusion lente en milieu aqueux (gel agar-agar (0,5%)) à température ambiante, ce composé $[Ca_3(btc)_2(H_2O)_{12}]_\infty$ est différent à celui qui a été synthétisé par voie hydrothermale par Raj Kishore Vakiti *et al.* en 2012 [8] et diffusion lente par Y.-Y Yang *et al.* en 2004 [8]. De ce point de vue, il semble que, la température n'affecte pas trop le processus de cristallogénèse.

Conclusion

Ce composé, obtenu par des méthodes de synthèse en accord avec les principes de la chimie verte [16], confirme la validité de notre approche. Cela avait déjà été observé avec des ions lanthanides [17]. C'est pourquoi nos groupes ont décidé de poursuivre ce projet de recherche et travaillent actuellement sur la conception de nouveaux polymères de coordination potentiellement poreux à base de calcium.

Références bibliographiques

- [1] Shannon, *Acta Crystallographica A*, 751-767, **1976**.
- [2] C. Daignebonne, O. Guillou, Y. Gérard, and K. Boubekour, *Recent Research Development in Inorganic Chemistry*, 165-183, **2000**.
- [3] C. Daignebonne, O. Guillou, and K. Boubekour, *Inorganica Chim. Acta*, 304, 161-169, **2000**.
- [4] C. Daignebonne, O. Guilloa, Y. Gerault, A. Lecerf, and K. Boubekour, *Inorganica Chimica. Acta*, 284, 139-145, **1999**.
- [5] C. Daignebonne Y. Gérard, O. Guillou, A. Lecerf, K. Boubekour, P. Batail, M. Kahn and O. Kahn, *Journal of Alloys and Compounds*, 275-277, 50-53, **1998**.
- [6] M. John Platers, R. Alan Howie, and A. J. Roberts, *Chemical Communication*, 31, 893-894, **1997**.
- [7] P.-C. Liang, H.-K. Liu, C.-T. Yeh, C.-H. Lin, and V. Zima, *Crystal Growth Design*, 11, 699-708, **2011**.
- [8] a) R. K. Vakiti, B. D. Garabato, N. P. Schieber, M. J. Rucks, Y. Cao, C. Webb, J. B. Maddox, A. Celestian, Wei-Ping Pan and B. Yan, *Crystal Growth Design*, 12, 3937-3943, **2012**. b) Y.-Y. Yang, Z.-Q. Huang, L. Szeto, and W.-T. Wong, *Appl. Organomet. Chem.*, 18, 97-98, **2004**
- [9] Ouchi, A., *Coordination Chemistry Review*, 29-43, **1988**.
- [10] Z. Otwinowski and W. Minor, *Methods in Enzymology*, 276, 307-326, **1997**.
- [11] A. Altomare M. C. Burla, M. Camalli, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A.G.G. Moliterni, G. Polidori and R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.*, 32, 115-119, **1999**.
- [12] G. M. Sheldrick, Z. Dauter, K. S. Wilson, H. Hope, and L. C. Sieker, *Acta Crystallogr. D Biol. Crystallogr.*, 49, 18-23, **1993**.
- [13] G.M. Sheldrick and T.R. Schneider, *Macromolecular Crystallography Part B*, 319-343, **1997**.
- [14] L. J. Farrugia, *Journal of Applied Crystallography*, 45, 849-854, **2012**.
- [15] K. Brandenburg and Germany, *Diamond 2.1*, **1998**.
- [16] P. Anastas and N. Eghbali, *Chem Soc Rev*, 39, 301-312, **2010**.
- [17] Y. Luo, K. Bernot, G. Calvez, S. Freslon, C. Daignebonne, O. Guillou, N. Kerbellec, and T. Roisnel, *Crystal Engineering Communication*, 15, 1882-1896, **2013**.

CHAPITRE VI
POLYMERES DE COORDINATION A BASE
D'IONS TERRES RARES ET DU LIGAND H₂DCPA

Comme nous l'avons vu précédemment, il n'existe pas de structures cristallines concernant le système ions lanthanides/ligand 4,5-dichlorophtalate dans la littérature. Dans l'optique d'une synthèse de matériaux reproductible et à un coût raisonnable, nous avons effectué une étude complète des poudres synthétisées en milieu aqueux pour certains ions lanthanides avec le ligand 4,5-dichlorophtalate. Nous présenterons dans ce chapitre toutes les analyses effectuées sur ces poudres ainsi qu'une étude sur la synthèse des monocristaux de dichlorophtalate de lanthanides et une étude d'un nouveau type de composé que sont les polymères de coordination hétéro-nucléaires.

Le composé commercial, l'acide 4,5-dichlorophtalique (symbolisé par H₂dcpa) est un ligand organique qui présente deux sites de coordination (Schéma VI-1).

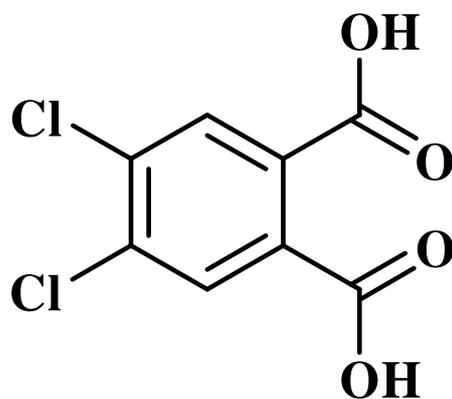


Schéma VI-1 : Représentation schématique de l'acide 4,5-dichlorophtalique (acide 4,5-dichlorobenzène-1,2-dicarboxylique) symbolisé ci-après par H₂(dcpa).

Il présente deux groupements carboxyliques qui peuvent être partiellement ou totalement déprotonés (Schéma VI-2). Ce ligand a un potentiel de coordination métallique en raison de ses groupements d'acide carboxylique stéréochimiquement conjugués qui peuvent donner simultanément les deux espèces du ligand : H(dcpa)⁻ monoanionique et (dcpa)²⁻ dianionique. (Schéma VI.2).^[1-5]

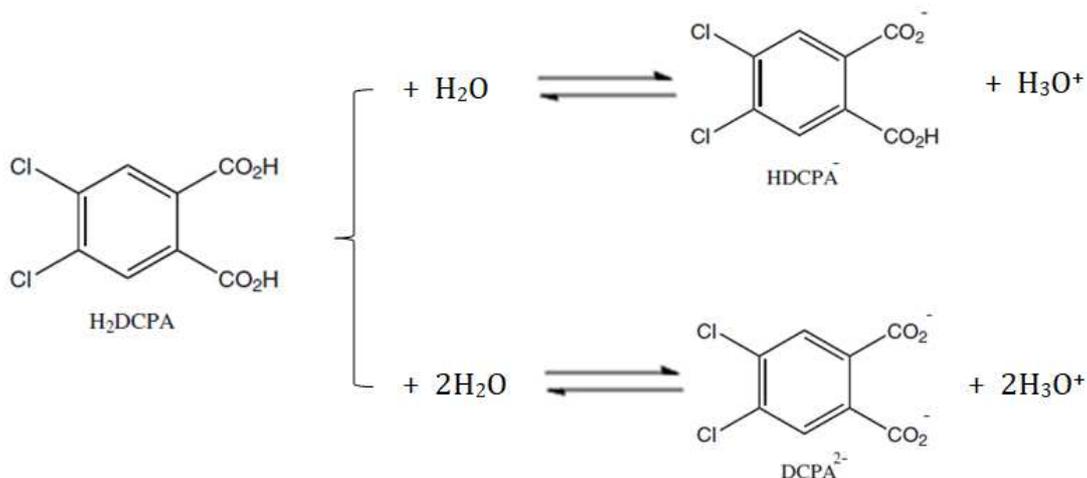


Schéma VI-2 : Représentation schématique de l'acide 4,5-dichlorophthalique (H₂(dcpa)) et des deux espèces mono anionique (H(dcpa)⁻) et di anionique ((dcpa)²⁻).

De plus, les ligands chlorés sont bien connus pour leur efficacité en tant que retardateurs de flamme ; ce qui pourrait constituer un atout majeur pour les applications technologiques [6].

VI.1 Préparation du sel de sodium de l'acide 4,5-dichlorophthalique

Une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) (0,7 g dans 75 mL d'eau) est ajoutée très lentement à une solution de H₂dcpa (2 g dans 40 mL d'eau) sous agitation magnétique jusqu'à l'obtention d'une solution limpide. Le caractère légèrement basique du milieu est vérifié avec un papier pH.

La solution obtenue est évaporée à sec dans un évaporateur rotatif. Le sel obtenu est rincé avec de l'éthanol absolu, précipité à l'éther puis filtré et séché à l'air libre. Le rendement de cette synthèse est proche de 98%.

Il est important de conserver le sel obtenu à l'abri de l'humidité, car il est très hygroscopique.

Le spectre d'absorption UV visible du sel de ligand Na₂(dcpa)·4H₂O d'une solution aqueuse diluée de concentration (C = 6,8.10⁻⁵ mol.L⁻¹) a été enregistré (Figure VI-1). Il présente deux maxima centrés à 282 nm et 292 nm. Les coefficients d'absorption molaire ont été calculés avec les deux longueurs d'onde : ε_(282nm) = 680 mol⁻¹.L.cm⁻¹ et ε_(292nm) = 560 mol⁻¹.L.cm⁻¹. Le diagramme de diffraction des rayons X (DRX) sur poudre de Na₂(dcpa)·4H₂O a été enregistré (Figure VI-1).

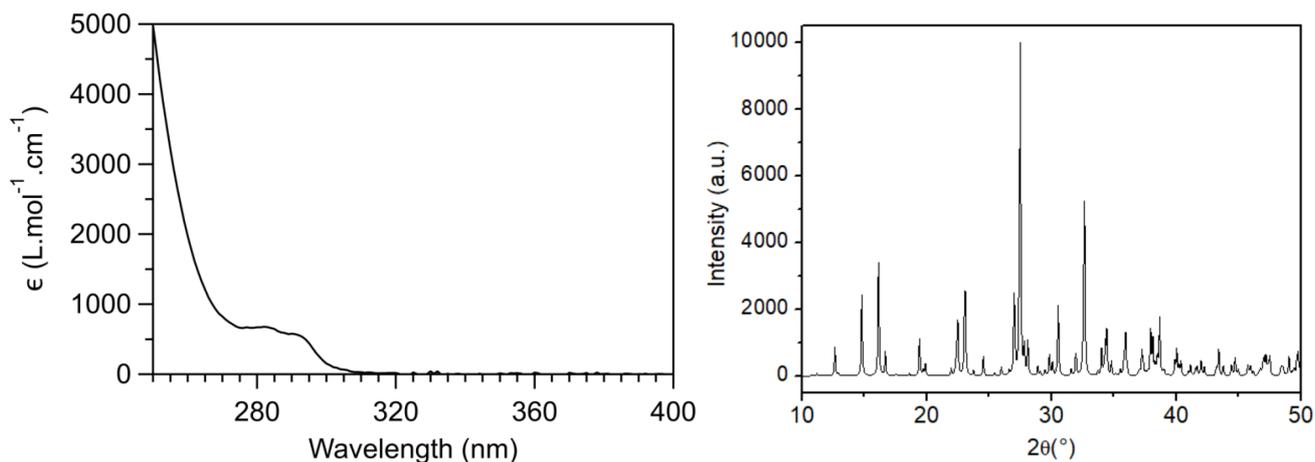


Figure VI-1 : Spectre d'absorption UV-visible en solution aqueuse (à gauche) et diagramme de diffraction des rayons X sur poudre (à droite) du sel de ligand Na₂(dcpa)·4H₂O.

VI.2 Préparation des poudres microcristallines

VI.2.1 Poudres microcristallines homo-nucléaires

Les poudres étudiées ont été obtenues par la mise en présence directe de solutions aqueuses de chlorures hydratés de terres rares Ln₂Cl₃·nH₂O, $6 \leq n \leq 7$ H₂O (1 mmol dans 20 mL d'eau) et de sel de ligand Na₂(dcpa)·4H₂O (1,5 mmol dans 20 mL d'eau), sous agitation magnétique à température ambiante. Il se forme immédiatement un précipité blanc.

Toujours sous agitation magnétique, le mélange est abandonné pendant 72 heures. La solution est filtrée et le produit obtenu séché à l'air libre (Figure VI-2). Le rendement de cette synthèse est d'environ 90%. Sur la base de leurs données de diffraction des rayons X sur poudre, les polymères de coordination ont été classés en deux familles de composés isostructuraux (Tableau VI-1 et Figures VI-3).



Figure VI-2 : Synthèse de poudres microcristallines

➡ La première série (Famille 1) est constituée de polymères de coordination à base des ions lanthanides les plus légers (La³⁺ – Gd³⁺ sauf Pm³⁺). En dépit de nos efforts, il n'a pas été possible, à ce jour, d'obtenir des monocristaux de qualité suffisante pour une caractérisation par

diffraction des rayons X sur monocristal. Cela est probablement dû à leurs rayons ioniques importants qui les rendent difficiles à chélater par le ligand dcpa²⁻. Par conséquent, la structure cristalline de ces composés est encore inconnue.

☛ La deuxième série (Famille 2) rassemble des polymères de coordination contenant les ions lanthanides les plus lourds (Tb³⁺ – Lu³⁺) plus Y³⁺. Ces composés sont isostructuraux à [Er₂(dcpa)₃(H₂O)₅.3H₂O]_∞ dont la structure cristalline est décrite ci-dessous.

<i>Tableau VI-1 : Illustration des deux familles obtenues en fonction de chaque terre rare.</i>															
L = dcpa ²⁻	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Y	Er	Yb	Lu	
RT															
Famille 1	Structure inconnue														
Famille 2	Une structure avec Er(III)														

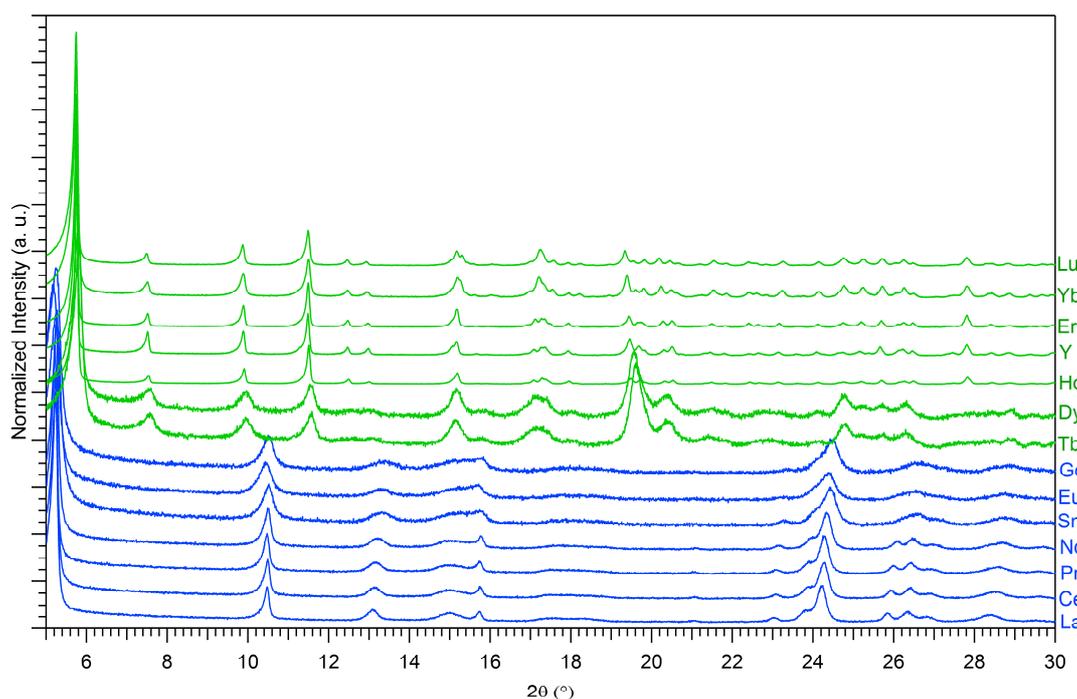


Figure VI-3 : Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre des différents composés.

Les paramètres de mailles (a, b, c et β) ont été affinés pour chaque poudre microcristalline à partir des diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre des composés de formule chimique générale [Ln₂(dcpa)₃(H₂O)₅.3H₂O]_∞ avec Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Yb et Lu plus Y grâce aux logiciels WinPLOTR^[7] et Checkcell^[8]. Ces paramètres varient peu en fonction de la terre rare (Tableau VI-2 et Figure VI-4).

Tableau VI-2 : Paramètres de maille affinés des poudres [Ln₂(dcpa)₃(H₂O)₅·3H₂O]_∞

Ln	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
Tb	5,91	18,27	30,77	91,34
Dy	5,91	18,29	30,82	91,44
Ho	5,91	18,27	30,81	91,44
Y	5,92	18,27	30,8	91,32
Er	5,91	18,27	30,82	91,43
Yb	5,92	18,27	30,85	91,32
Lu	5,91	18,28	30,82	91,46

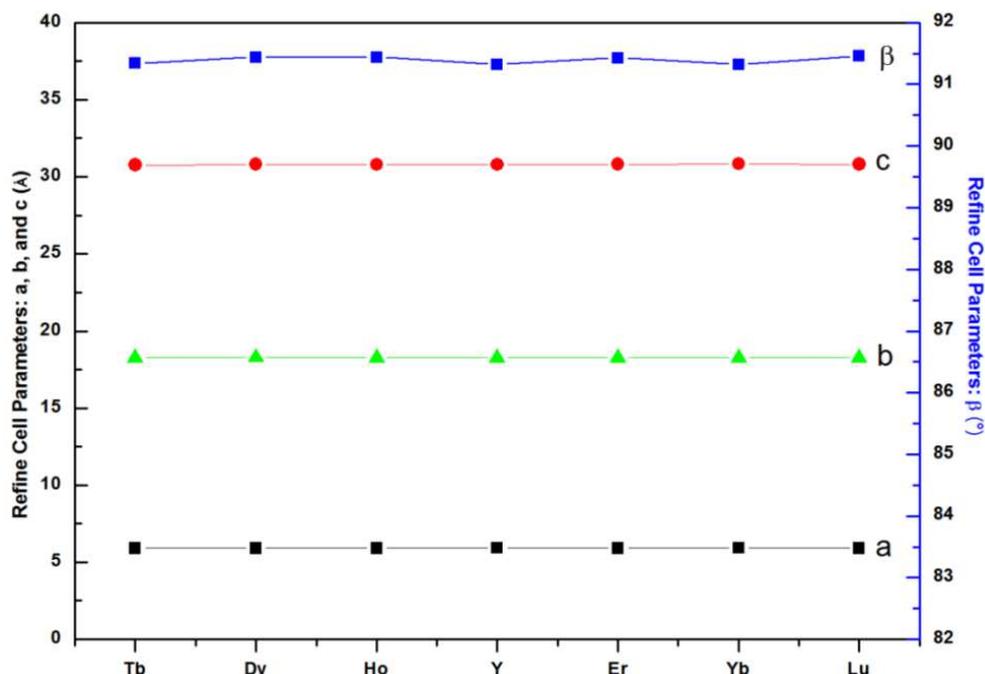


Figure VI-4 : Affinement des paramètres de maille a, b, c et β de [Ln₂(dcpa)₃(H₂O)₅·3H₂O]_∞ avec Ln = Tb, Dy, Ho, Y, Er, Yb et Lu.

VI.2.2 Poudres microcristallines hétéro-nucléaires

Des poudres microcristallines de composés hétéro-nucléaires (Eu/Tb), (Gd/Eu) et (Gd/Tb) ont également été synthétisées.

Ces essais nous ont permis de mettre en place un mode opératoire pour la synthèse de nos composés hétéro-nucléaires. Les contraintes liées à ce mode opératoire étaient la reproductivité des synthèses, une précision sur la composition chimique inférieure à 1% et que ce mode opératoire puisse être appliqué à l'ensemble des terres rares.

C'est par le biais de solution de chlorures de terres rares et de sel de sodium de l'acide 4,5-dichlorophtalique que nous avons pu répondre à ces critères. Les poudres sont préparées en quantités suffisamment importantes pour minimiser les erreurs de pesée, puis mise en solution. Des micropipettes précises à ± 1 – 5 μL nous permettent d'introduire une à une les quantités en

ion Ln³⁺ souhaitées. Le mélange des solutions des chlorures de terres rares est laissé sous forte agitation magnétique pendant 10 minutes. Toujours à l'aide de micropipettes, le volume équivalent en anion (dcpa)²⁻ est ajouté. Un précipité apparaît dès la mise en présence des deux solutions. La solution est laissée sous agitation magnétique pendant 72 heures, puis filtrée et séchée à l'air libre. Un diagramme de diffraction des rayons X de chaque poudre a été enregistré. Sur la base de ces diagrammes nous avons classé ces composés en familles de composés isostructuraux (Tableaux VI-3, VI-4 et VI-5).

Les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre (Figures VI-5, VI-6 et VI-7) de ces composés hétéro-nucléaires montrent que ces composés sont isostructuraux aux composés homo-nucléaires de la famille 1 (avec Ln = La – Gd) et à [Ln₂(dcpa)₃(H₂O)₅.3H₂O]_∞ avec Ln = Tb – Lu plus Y (Famille 2).

VI.2.2.a Série de composés hétéro-nucléaires Gd_{1-x}/Eu_x

Les composés hétéro-nucléaires qui constituent cette série sont isostructuraux aux composés homo-nucléaires de la famille 1 (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu et Gd). Cela est compréhensible car l'euporium et le gadolinium appartiennent tous deux à la même famille (Famille 1) (Tableau VI-3 et Figure VI-5).

Tableau VI-3 : Illustration de la famille obtenue en fonction de chaque terre rare.

L = dcpa ²⁻	Gd%	Gd _{0,9} Eu _{0,1}	Gd _{0,8} Eu _{0,2}	Gd _{0,7} Eu _{0,3}	Gd _{0,6} Eu _{0,4}	Gd _{0,5} Eu _{0,5}	Gd _{0,4} Eu _{0,6}	Gd _{0,3} Eu _{0,7}	Gd _{0,2} Eu _{0,8}	Gd _{0,1} Eu _{0,9}	Eu%
RT											
Famille 1	Structure inconnue										

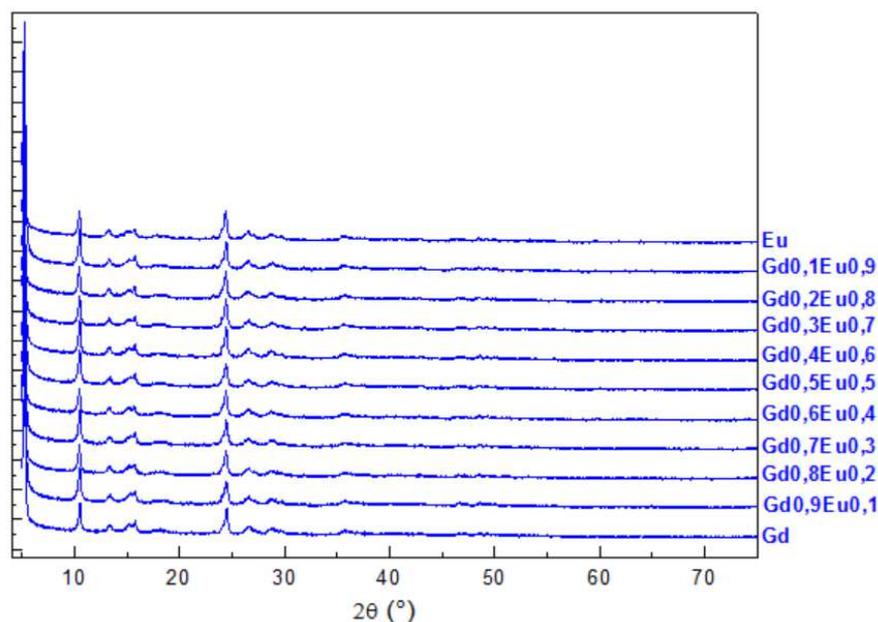


Figure VI-5 : Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre des composés mixtes de la série (Gd_{1-x}/Eu_x).

VI.2.2.b Série de composés hétéro-nucléaires Gd_{1-x}/Tb_x

Pour cette série de composés hétéro-nucléaires, on retrouve les deux familles décrites précédemment :

☛ Pour $0 \leq x \leq 0,5$, isostructuraux aux composés de la famille 1 des ions lanthanides les plus légers (La³⁺ – Gd³⁺ sauf Pm³⁺), avec x, la composition relative en ions lanthanide dans la poudre microcristalline résultante.

☛ Pour $0,6 \leq x \leq 1$, isostructuraux aux composés de la famille 2 des ions lanthanides les plus lourds (Tb³⁺ – Lu³⁺) plus Y³⁺.

Cela peut être corrélé au fait que le gadolinium et le terbium n'appartiennent pas à la même famille (tableau VI-4 et Figure VI-6).

Tableau VI-4 : Illustration des deux familles obtenues en fonction de chaque terre rare.

L = dcpa ²⁻	Gd%	Gd _{0,9} Tb _{0,1}	Gd _{0,8} Tb _{0,2}	Gd _{0,7} Tb _{0,3}	Gd _{0,6} Tb _{0,4}	Gd _{0,5} Tb _{0,5}	Gd _{0,4} Tb _{0,6}	Gd _{0,3} Tb _{0,7}	Gd _{0,2} Tb _{0,8}	Gd _{0,1} Tb _{0,9}	Tb%
RT											
Famille 1	Structure inconnue										
Famille 2	Une structure avec Er(III)										

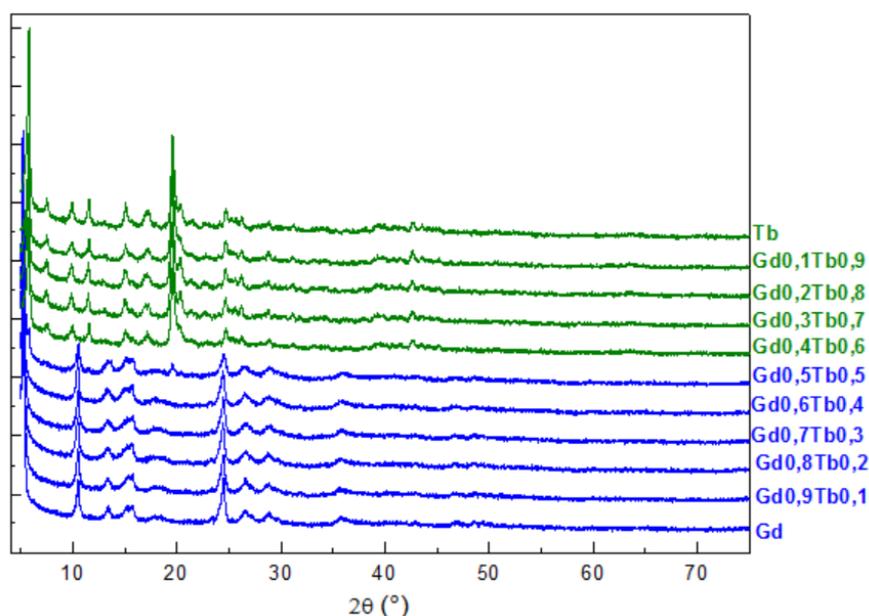


Figure VI-6 : Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre des composés mixtes de la série (Gd_{1-x}/Tb_x).

VI.2.2.c Série de composés hétéro-nucléaires Eu_{1-x}/Tb_x

Enfin, pour cette dernière série de composés hétéro-nucléaires, nous observons la même chose que dans la série Gd_{1-x}/Tb_x car l'euporium et le gadolinium n'appartiennent pas à la même famille (tableau VI-5 et Figure VI-7).

<i>Tableau VI-5 : Illustration des deux familles obtenues en fonction de chaque terre rare.</i>											
L = dcpa ²⁻	Eu%	Eu _{0,9} Tb _{0,1}	Eu _{0,8} Tb _{0,2}	Eu _{0,7} Tb _{0,3}	Eu _{0,6} Tb _{0,4}	Eu _{0,5} Tb _{0,5}	Eu _{0,4} Tb _{0,6}	Eu _{0,3} Tb _{0,7}	Eu _{0,2} Tb _{0,8}	Eu _{0,1} Tb _{0,9}	Tb%
RT											
Famille 1	Structure inconnue										
Famille 2	Une structure avec Er(III)										

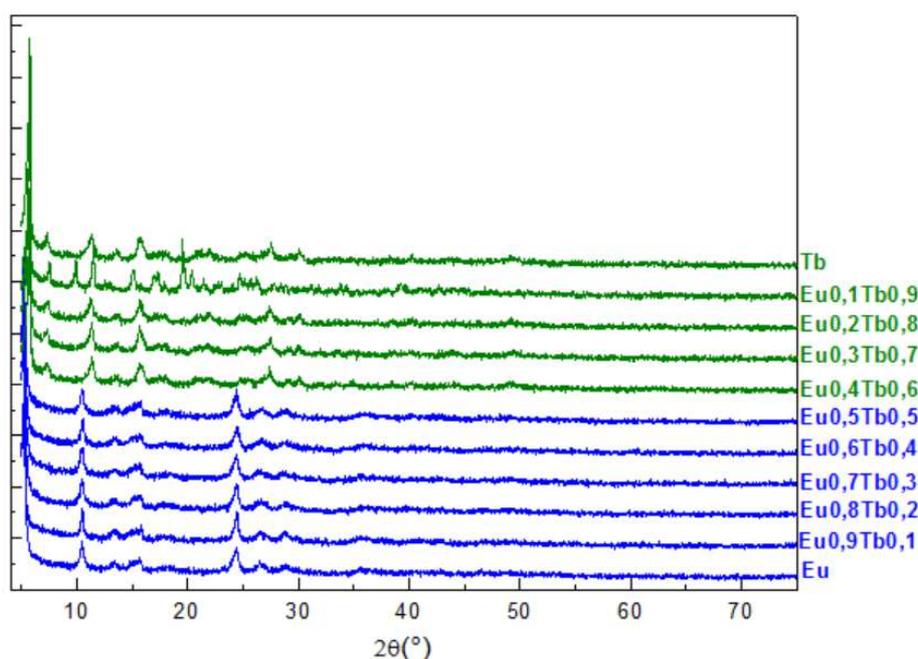


Figure VI-7 : Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre des composés mixtes de la série (Eu_{1-x}/Tb_x).

VI.3 Synthèse de monocristaux

Généralement, dans notre équipe de recherche, les monocristaux sont synthétisés par diffusion lente de chlorures hydratés de terres rares ($\frac{1}{4}$ mmol dans 10 mL d'eau distillée) et de sel de sodium de ligand ($\frac{1}{4}$ mmol dans 10 mL d'eau distillée) dans des tubes en U contenant des gels physiques agar-agar (0,1%; 0,3% et 0,5%) ou des gels chimiques tétraéthylorthosilicate (TEOS 7,5% en poids) ou tétraméthylorthosilicate (TMOS 7,5% en poids). Nous obtenons aussi des monocristaux par diffusion lente dans des tubes en H. Les filtrats obtenus lors de la synthèse des poudres microcristallines sont laissés en évaporation lente pour obtenir également des monocristaux de bonne qualité.

Quelques semaines après, certaines de ces synthèses donnent des monocristaux de qualité suffisante pour une caractérisation structurale par diffraction des rayons X. Afin de

réaliser l'enregistrement, nous sélectionnons un monocristal, qui est placé dans un capillaire en verre de Lindemann scellé pour éviter toute éventuelle déshydratation.

VI.4 Étude structurale de H₂dcpa

L'acide 4,5-dichlorophthalique (H₂dcpa) a été recristallisé en un milieu aqueux et sa structure cristalline a été résolue. Les données d'affinement et de la structure cristalline finale sont rassemblées dans le Tableau VI-6. Une vue en projection de l'unité asymétrique est représentée sur la figure VI-8.

Formule moléculaire	C ₈ H ₄ Cl ₂ O ₄	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	235,01
Système cristallin	Monoclinique	Groupe d'espace (No.)	P2/n(13)
<i>a</i> (Å)	7,2754(3)	α (°)	90
<i>b</i> (Å)	9,3828(4)	β (°)	93,118(2)
<i>c</i> (Å)	12,5500(6)	γ (°)	90
<i>V</i> (Å ³)	855,44(7)	<i>Z</i>	4
<i>D</i> _{calc} (g.cm ⁻³)	1,825	μ (mm ⁻¹)	0,739
<i>R</i> (%)	2,69	<i>R</i> _w (%)	7,42
GoF	0,979		
N° CCDC	1577921		

Les angles dièdres formés par le cycle phénylique et les groupements carboxyliques sont de 4,258(7)° et 3,966(1)°.

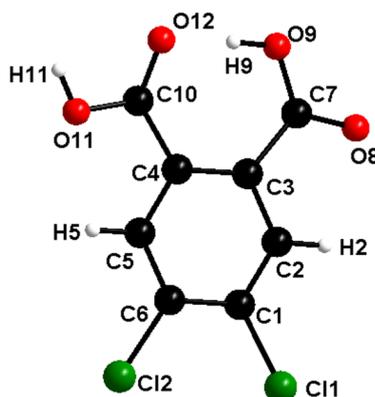


Figure VI-8 : Vue en projection de l'unité asymétrique de H₂(dcpa)

VI.5 Caractérisation par DRX sur poudre de Na₂(dcpa)·4H₂O.

Le diffractogramme de poudre de Na₂(dcpa)·4H₂O a été enregistré sur un diffractomètre X'pert PRO (PANalytical) à la longueur d'onde du Cu-K α ($\lambda = 1,5418$ Å) entre 5° et 75° en 2 θ . La présence de pics fins et d'un faible bruit de fond laisse supposer que le composé est bien cristallisé.

La comparaison entre le diagramme de diffraction des rayons X simulé à partir de la structure cristalline Na₂(dcpa)·4H₂O et le diagramme expérimental de diffraction des rayons X sur poudre de la poudre microcristalline de Na₂(dcpa)·4H₂O montrent que la poudre microcristalline et les monocristaux sont isostructuraux (Figure VI-9).

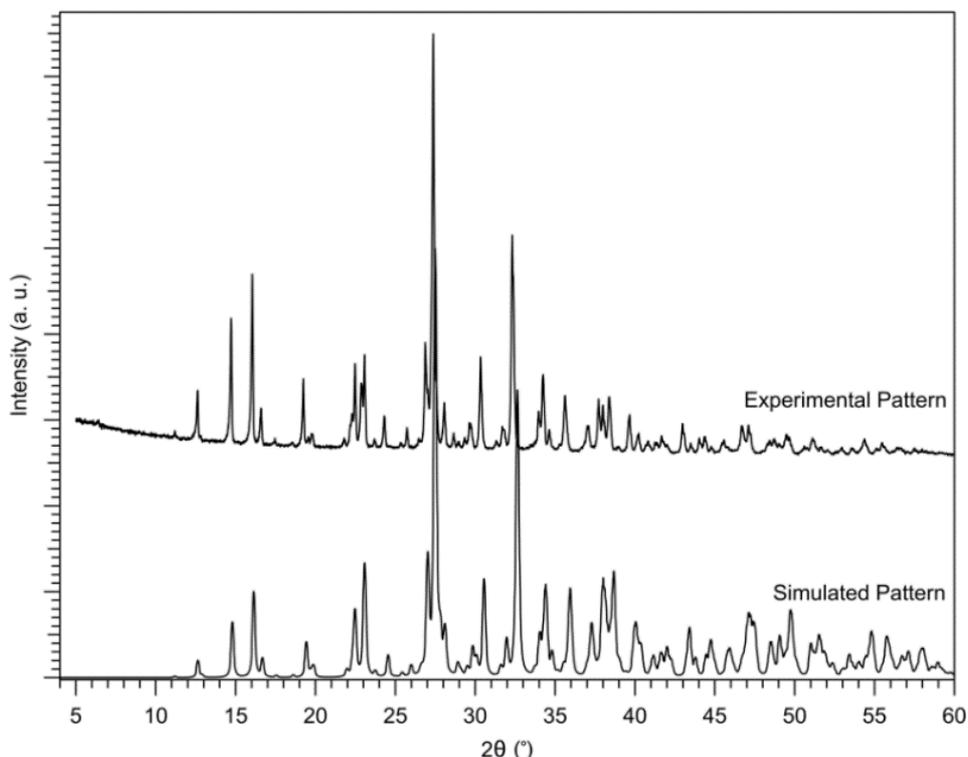


Figure VI-9 : Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre du sel de ligand et diagramme de diffraction des rayons X simulé à partir de la structure cristalline de Na₂(dcpa)·4H₂O.

La similitude des diagrammes montre que la phase obtenue est pure. Ceci est confirmé par l'analyse thermique de la poudre microcristalline (Tableau VI-7) qui montre le départ de quatre molécules d'eau de la structure cristalline Na₂(dcpa)·4H₂O (Figure VI-10).

Tableau VI-7 : Analyses chimiques du composé Na₂(dcpa)·4H₂O.

Formule Chimique	MW (g.mol ⁻¹)	%C calc. (exp.)	%H calc. (exp.)	%O calc. (exp.)	%Cl calc. (exp.)	%Na calc. (exp.)
Na ₂ (dcpa)·4H ₂ O	351	27,4 (27,4)	2,9 (2,8)	36,6 (36,6)	20,0 (20,2)	13,1 (13,0)

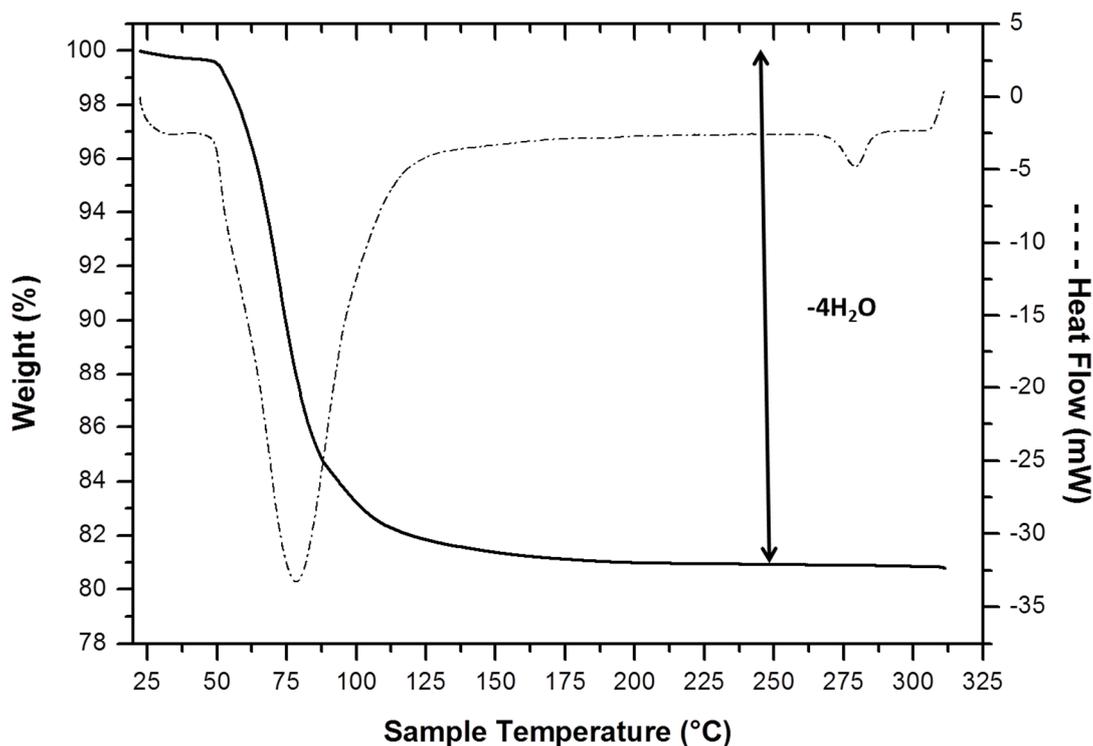


Figure VI-10 : Courbes d'ATG (trait plein) et d'ATD (pointillées) du composé Na₂(dcpa).4H₂O.

VI.5.1 Spectroscopie infrarouge de Na₂(dcpa).4H₂O

Le spectre infrarouge (région 4000-400 cm⁻¹), du composé Na₂(dcpa).4H₂O révèle la présence d'un pic caractéristique de la fonction carboxylique déprotonée^[9] vers 1405 cm⁻¹ (Figure VI-11). Les bandes caractéristiques du composé sont regroupées dans le tableau VI-8. La première bande à 3400 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations d'élongations des molécules d'eau liées à la structure Na₂(dcpa).4H₂O. Les élongations des groupements carboxyliques asymétriques et symétriques sont relevées à 1556 et 1405 cm⁻¹ respectivement. Il faut signaler l'absence des bandes de vibrations des hydroxydes qui se situent vers 3600 cm⁻¹.

Tableau VI-8 : Données du spectre infra-rouge du composé Na ₂ (dcpa).4H ₂ O		
Fréquence (cm ⁻¹)	Intensité relative	Assignment
1125	faible	ν_{C-Cl}
1405	très intense	$\nu_{sym} (COO^-)$ d'un carboxylate
1517	médium	cycle benzénique d'un composé aromatique
1556	faible	$\nu_{asym} (COO^-)$ d'un carboxylate
1585	médium	cycle benzénique d'un composé aromatique

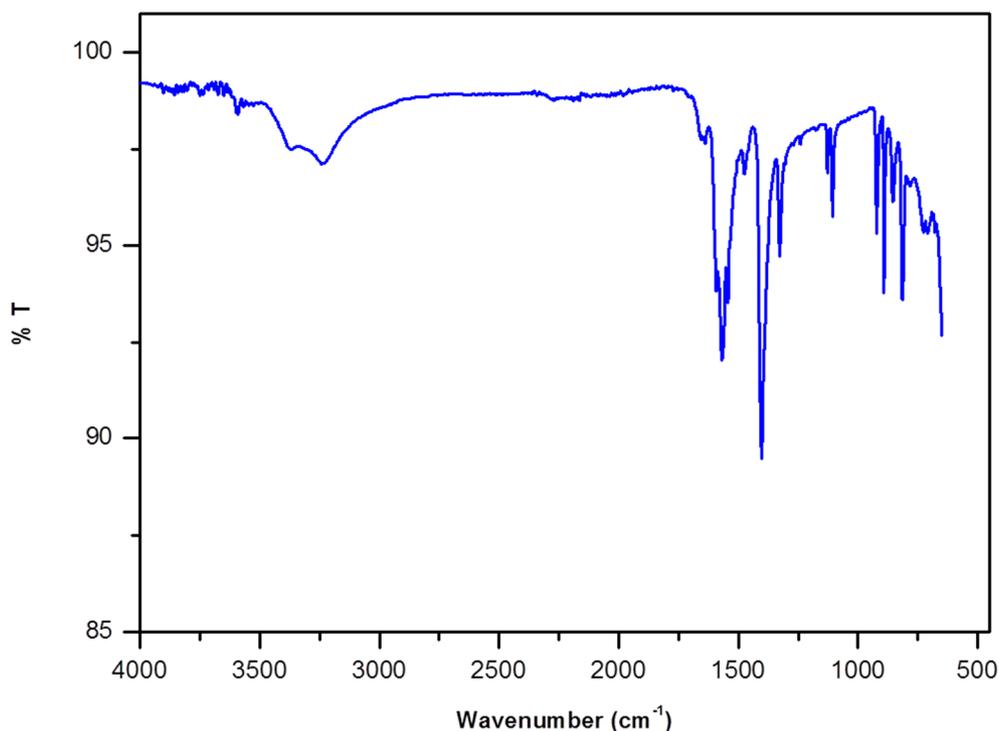


Figure VI-11 : Spectre infrarouge du composé Na₂(dcpa)·4H₂O.

VI.5.2 Étude structurale de Na₂(dcpa)·4H₂O

Le logiciel utilisé lors de l'enregistrement, puis pour l'affinement de la maille et la réduction des données est DENZO.^[10]

La structure cristalline a été résolue par des méthodes directes en utilisant le programme SIR97^[11], et affiné avec des méthodes de moindres carrés de matrice complète basées sur F²(SHELX97^[12]) avec le programme WINGX.^[13]

Le composé Na₂(C₈H₁₀O₈Cl₂)·4H₂O a été obtenu par évaporation lente. Il cristallise dans le système triclinique, groupe d'espace *P*-1(2) avec les paramètres de maille suivants : $a = 5,9869(6) \text{ \AA}$, $b = 7,9138(8) \text{ \AA}$, $c = 13,7293(14) \text{ \AA}$, $\alpha = 87,071(3)^\circ$, $\beta = 89,781(3)^\circ$, $\gamma = 89,845(3)^\circ$ et $Z = 2$. L'unité asymétrique contient deux atomes de sodium.

Les conditions d'enregistrement et d'affinement de ce composé sont présentées dans le tableau VI-9.

Tableau VI-9 : Données cristallographiques relatives à l'enregistrement du composé Na₂(dcpa)·4H₂O.

Formule	C ₈ H ₁₀ Cl ₂ Na ₂ O ₈
Système cristallin	triclinique
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	351,047
Groupe d'espace (n°)	P-1(2)
<i>a</i> (Å)	5,9869(6)
<i>b</i> (Å)	7,9138(8)
<i>c</i> (Å)	13,7293(14)
α (°)	87,071(3)
β (°)	89,781(3)
γ (°)	89,845(3)
<i>V</i> (Å ³)	649,63(11)
<i>Z</i>	2
D _{calc} (g.cm ⁻³)	1,795
Coefficient d'absorption : μ (mm ⁻¹)	0,599
<i>R</i> (%)	2,61
<i>Rw</i> (%)	6,98
GoF	0,985
N°CCDC	1577920

Dans cette structure, le ligand (dcpa)²⁻ présente un seul mode de coordination (Figure VI-12). Les angles dièdres formés par le cycle phénylique et les groupements carboxylates sont de 61,673(5)° et 50,317(6)°.

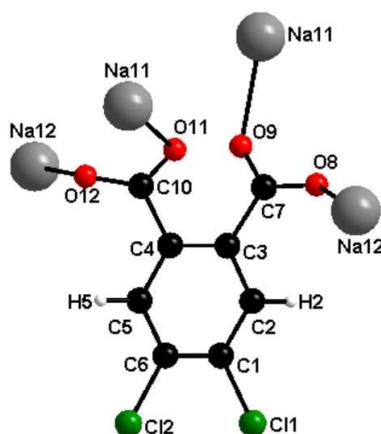


Figure VI-12 : Mode de coordination du sel de ligand Na₂(dcpa)·4H₂O.

Les deux groupes carboxylates adoptent deux modes de coordination bis-bidentate pontant (($\eta^1 - \eta^1 - \mu_2$) ($\eta^1 - \eta^1 - \mu_2$) - μ_4). Le ligand est tétradentate et entouré de quatre centres métalliques.

L'unité asymétrique contient deux ions Na⁺ cristallographiquement indépendants, un ligand dcpa²⁻ et quatre molécules d'eau de coordination (Figure VI-13). L'ion Na⁺(11) est penta-coordiné par deux atomes d'oxygène (**O9**, **O11**) provenant de deux pinces carboxylates

de deux ligands (dcpa)²⁻ cristallographiquement indépendant et trois atomes d'oxygène (*OW1*, *OW3*, *OW3*) de molécules d'eau de coordination (Figure VI-14).

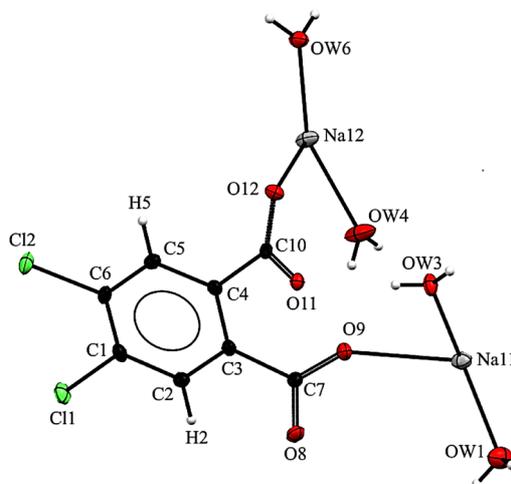


Figure VI-13 : Unité asymétrique étendue du composé Na₂(dcpa)·4H₂O.

Le polyèdre de coordination formé par ces oxygènes autour de l'ion Na⁺(11) peut être décrit comme une pyramide à base carrée légèrement déformée. Chacune des molécules d'eau *OW3* relie deux atomes de Na(11) via un mode μ_2 -oxo (Figure VI-14).

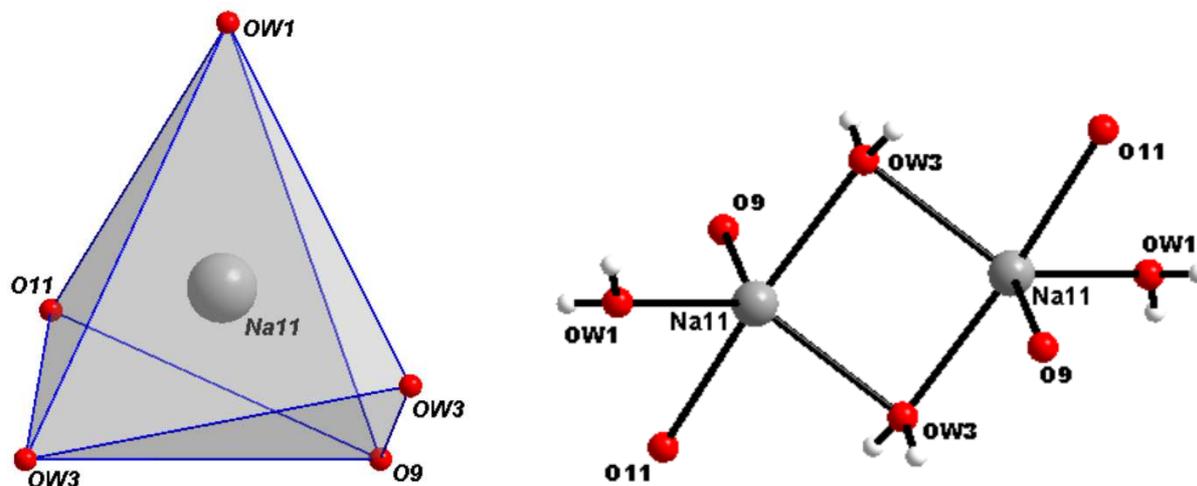


Figure VI-14 : Polyèdre de coordination des ions Na⁺(11) (à gauche) et environnement des ions Na⁺(11) (à droite) dans Na₂(dcpa)·4H₂O.

Les atomes de sodium Na(11) et d'oxygène (Ow3) forment entre eux un parallélogramme dont les distances et les angles sont égaux deux à deux (Figure VI-15). Le point de rencontre des deux diagonales ($d_{(Ow3-Ow3)} = 3,3465(15) \text{ \AA}$ et $d_{(Na11-Na11)} = 3,3059(11) \text{ \AA}$) du parallélogramme est situé sur un centre d'inversion.

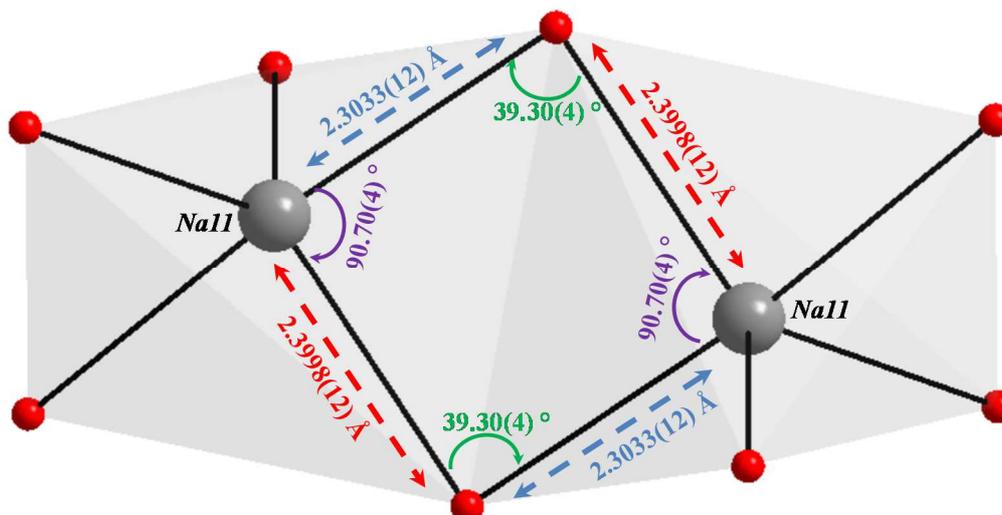


Figure VI-15 : Parallélogramme formé par les atomes de Na(11) et de Ow3

Les polyèdres de coordination sont déformés.

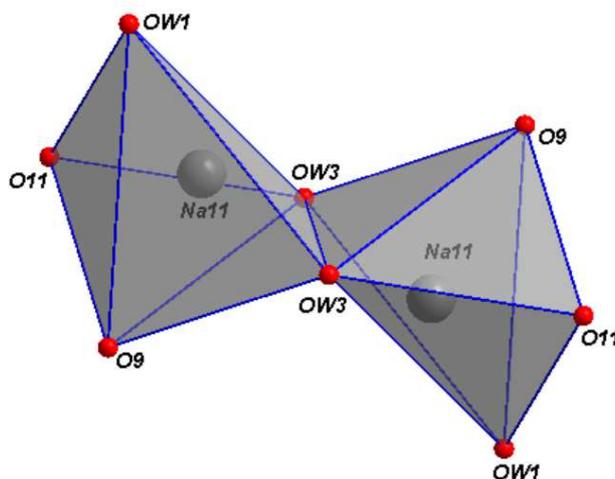


Figure VI-16 : Vue en projection des ponts entre les ions Na⁺(11) dans la chaîne inorganique.

L'ion Na⁺(12) est pentacoordiné, par deux atomes d'oxygène (**O8**, **O12**) qui proviennent de deux fonctions carboxylates, deux ligands (dcpa)²⁻ cristallographiquement indépendants et trois atomes d'oxygène (**OW1**, **OW4**, **OW6**) de molécule d'eau de coordination. Son polyèdre de coordination peut être décrit comme une pyramide à base carrée déformée (Figure VI-17). Les distances Na(11) – O varient de 2,2839 Å et 2,4456 Å et celles Na(12) – O varient de 2,2772 Å et 2,8021 Å (Tableau VI-10).

Tableau VI-10 : Longueurs des liaisons autour de Na⁺ dans Na₂(dcpa).4H₂O.

Polyèdre de coordination du Sodium			
Atome	Distance (Å)	Atome	Distance (Å)
Na11 - OW1	2,2941(13)	Na12 - OW4	2,2838(13)
Na11 - OW3	2,3032(12)	Na12 - O12	2,3261(10)
Na11 - OW3	2,3998(12)	Na12 - OW6	2,3265(12)
Na11 - O9	2,4400(11)	Na12 - O8	2,3462(11)
Na11 - O11	2,4456(10)	Na12 - OW1	2,8020(12)

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

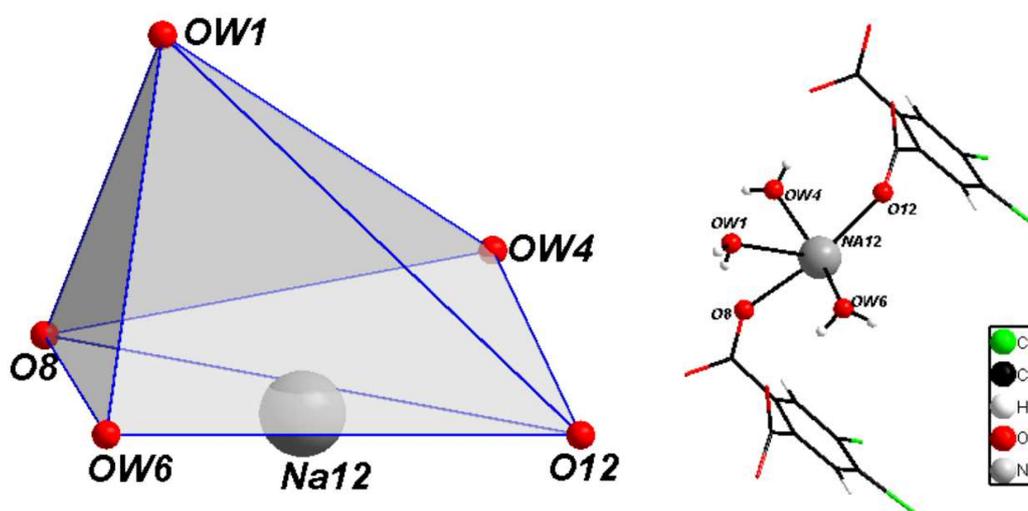


Figure VI-17 : Polyèdres de coordination des ions Na⁺ dans Na₂(C₈H₁₀O₈Cl₂).4H₂O.

Les deux sphères de coordination des ions Na⁺ sont reliées par une molécule d'eau de coordination (Ow1) via un mode μ_2 -oxo agissant comme un pont pour connecter les atomes de sodium (Na(11) et Na(12)) et formant un angle Na(11) $\widehat{Ow1}$ (Na12) de 98,596(42)° (Figure VI-18). Les distances intermétalliques les plus proches entre deux ions Na⁺ sont répertoriées dans le tableau VI-11.

Tableau VI-11 : Distances intermétalliques dans Na₂(dcpa).4H₂O

Atome 1	Atome 2	Distance (Å)
Na(11)	Na(11)	3,3059(8)
Na(11)	Na(12)	3,8776(8)
Na(11)	Na(12)	5,6392(9)

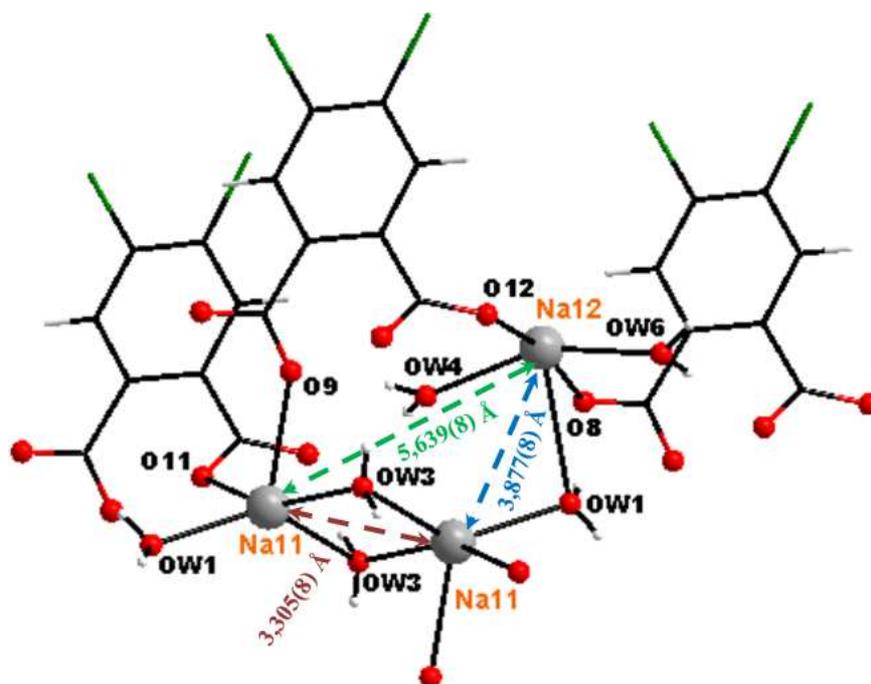


Figure VI-18 : Environnement des ions Na⁺ dans la structure Na₂(dcpa).4H₂O.

L'étude structurale révèle une organisation tridimensionnelle. Les couches sont connectées entre elles à travers des ponts O-Na-O-Na-O pour former un réseau tridimensionnel (Figure VI-19).

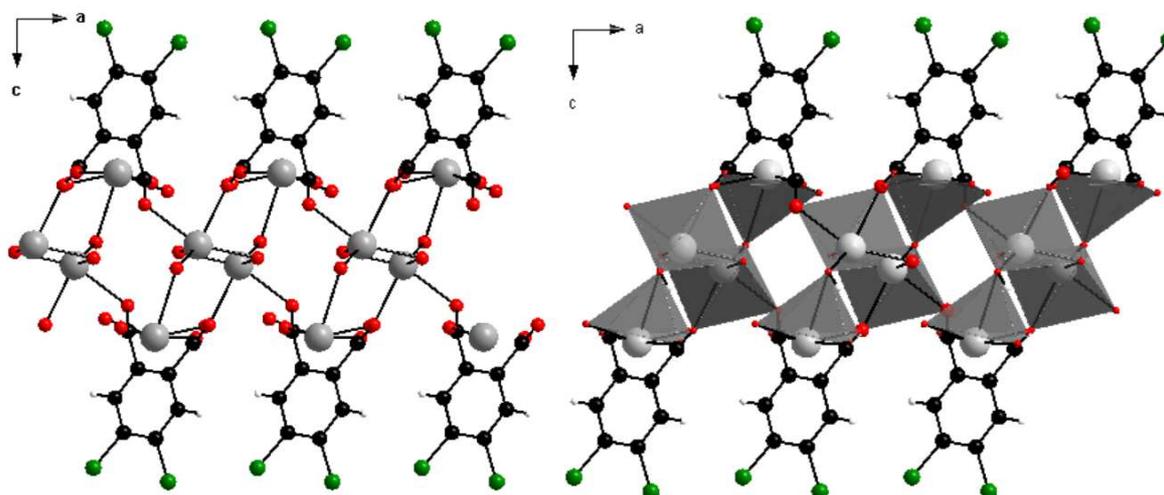


Figure VI-19 : Projection de la structure de Na₂(C₈H₁₀O₈Cl₂).4H₂O dans le plan (010).

La figure VI-20 présente une vue en perspective d'une maille selon [100] et met en évidence que le ligand joue le rôle d'espaceur.

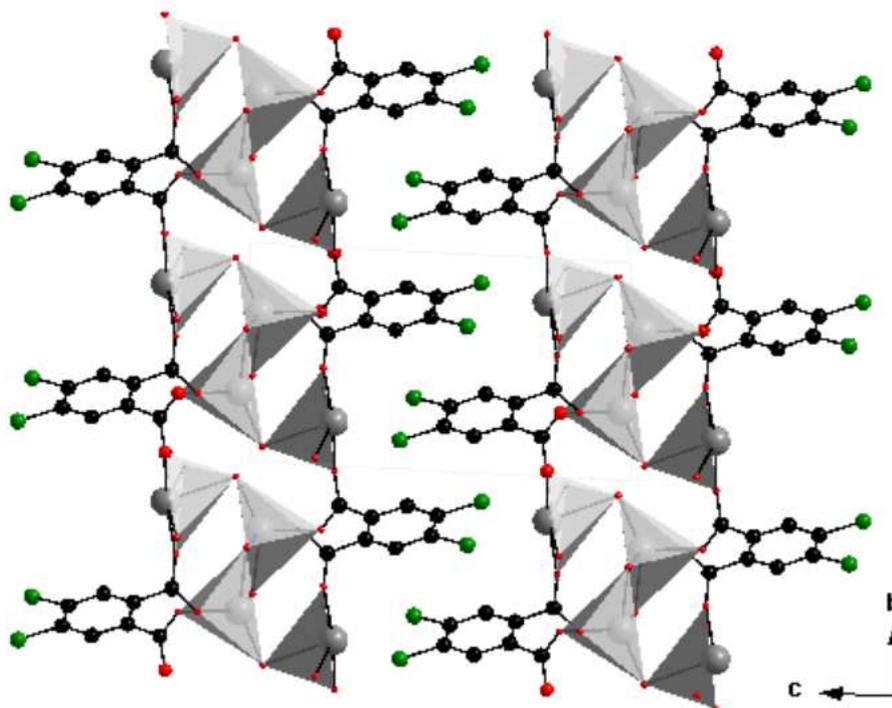


Figure VI-20 : Vue en perspective suivant l'axe \vec{a} du composé $\text{Na}_2(\text{dcpa}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Les polyèdres de coordination des ions Na^+ ont été établis, tous les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté.

VI.6 Étude structurale des composés de formule chimique générale $[\text{Ln}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ avec $\text{Ln} = \text{Tb} - \text{Lu}$ plus Y.

Nous présentons ici plus en détail les caractéristiques structurales et les propriétés spectroscopiques des composés homo-nucléaires de formule chimique générale $[\text{Ln}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ qui sont à la base de ces travaux de thèse.

Des monocristaux du composé $[\text{Er}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$, qui cristallise sous forme d'aiguilles, de qualité suffisante pour une caractérisation par diffraction des rayons X sont apparues après quelques semaines (Figure VI-21 et tableau VI-12).

Tableau VI-12 : Conditions d'obtention des monocristaux.

Terre Rare	Type de tube	Gel	Densité du gel (% volumique)	Nombre de mole de $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Nombre de mole de $\text{Na}_2(\text{dcpa}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Er	U	TMOS	3/37	$0,25 \cdot 10^{-3}$	$0,25 \cdot 10^{-3}$

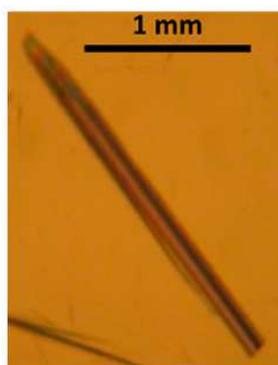


Figure VI-21 : Image d'un monocristal en forme d'aiguille de $[Er_2(dcpa)_3(H_2O)_5.3H_2O]_\infty$.

La structure cristalline a été résolue par des méthodes directes en utilisant le programme SIR97^[11], et affiné avec des méthodes de moindres carrés de matrice complète basées sur F²(SHELX97^[12]) avec le programme WINGX.^[13]

Le composé $[Er_2(dcpa)_3(H_2O)_5.3H_2O]_\infty$ a été obtenu par diffusion lente à travers un milieu de gel TMOS (7,5% en poids) dans un tube en forme de U. Il cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace $P2_1/n(14)$ avec $a = 5,9165(1) \text{ \AA}$, $b = 18,2813(2) \text{ \AA}$, $c = 30,8378(5) \text{ \AA}$, $\beta = 91,4060(4)^\circ$ et $Z = 4$.

Les conditions d'enregistrement et d'affinement de ce composé sont présentées dans le tableau VI-13.

Tableau VI-13 : Données cristallographiques relatives à l'enregistrement du composé $[Er_2(dcpa)_3(H_2O)_5.3H_2O]_\infty$.

Formule	$C_{24}H_{22}Cl_6Er_2O_{20}$
Système cristallin	monoclinique
Masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	1177,64
Groupe d'espace (n°)	$P 2_1/n(14)$
a (Å)	5,9165(1)
b (Å)	18,2813(2)
c (Å)	30,8378(5)
β ($^\circ$)	91,4100(4)
V (Å^3)	3334,45(9)
Z	4
D_{calc} ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	2,314
Coefficient d'absorption : μ (mm^{-1})	5,566
R (%)	7,92
R_w (%)	19,95
GoF	1,267
N ^o CCDC	229478

La structure $[Er_2(dcpa)_3(H_2O)_5.3H_2O]_\infty$ est une structure tridimensionnelle (3D) composée d'ions Er(III), de ligands $(dcpa)^{2-}$ et de molécules d'eau de coordination et de cristallisation.

La représentation de l'unité asymétrique montre clairement que la structure cristalline contient deux cations Er(01)³⁺ et Er(02)³⁺ cristallographiquement indépendants, trois ligands (dcpa)²⁻, cinq molécules d'eau de coordination et trois molécules d'eau de cristallisation. (Figure VI-22).

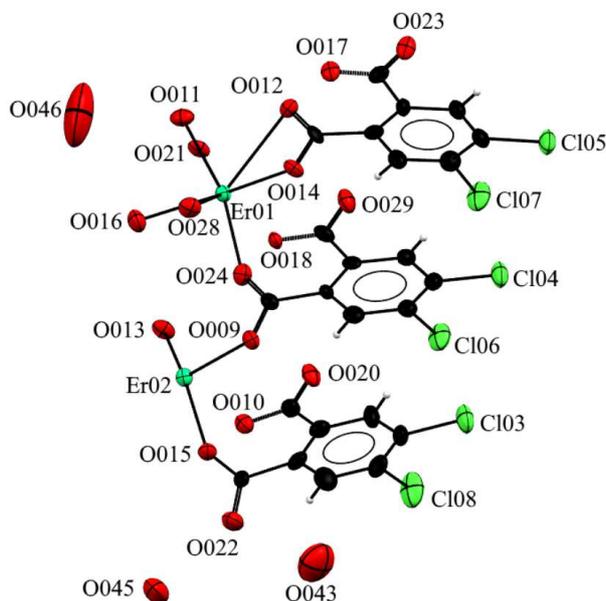


Figure VI-22 : Unité asymétrique étendue des ions Er³⁺ dans [Er₂(dcpa)₃(H₂O)₅·3H₂O]_x.

Ce polymère de coordination est construit sur la base d'une entité bi-nucléaire (Figure VI-18). Les atomes d'erbium Er(01) sont nonacoordinés par cinq atomes d'oxygènes (**O012**, **O014**, **O024**, **O029**, **O018**) provenant de trois fonctions carboxylates de trois ligands (dcpa)²⁻ différents et de quatre atomes d'oxygènes (**O011**, **O016**, **O021**, **O028**) de molécules d'eau de coordination. Le polyèdre de coordination de l'ion Er(01)³⁺ peut être décrit comme un prisme trigonal tricoiffé légèrement déformé (Figure VI-23). Er(02) est octacoordiné.

La sphère de coordination est constituée de sept atomes d'oxygène (**O010**, **O020**, **O012**, **O015**, **O017**, **O023**, **O009**) qui proviennent de cinq groupements carboxylates de cinq ligands (dcpa)²⁻ cristallographiquement indépendants et un atome d'oxygène (**O013**) appartenant à une molécule d'eau de coordination. Son polyèdre de coordination peut être décrit comme un dodécaèdre légèrement déformé (Figure VI-24). Les distances Er(01) – O varient entre 2,2879 Å et 2,8150 Å et les distances Er(02) – O varient entre 2,2775 Å et 2,4432 Å (Tableau VI-14).

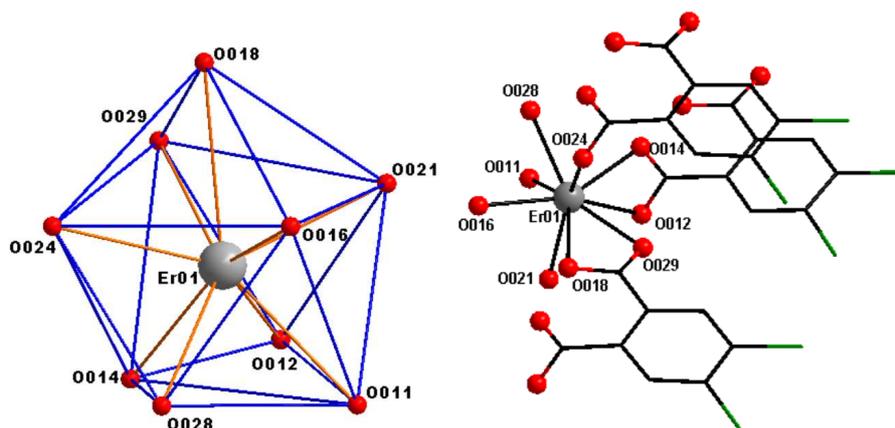


Figure VI- 23 : Polyèdre de coordination des ions $Er(01)^{3+}$ (à gauche) et environnement des ions $Er(01)^{3+}$ (à droite) dans $[Er_2(dcpa)_3(H_2O)_5 \cdot 3H_2O]_{\infty}$.

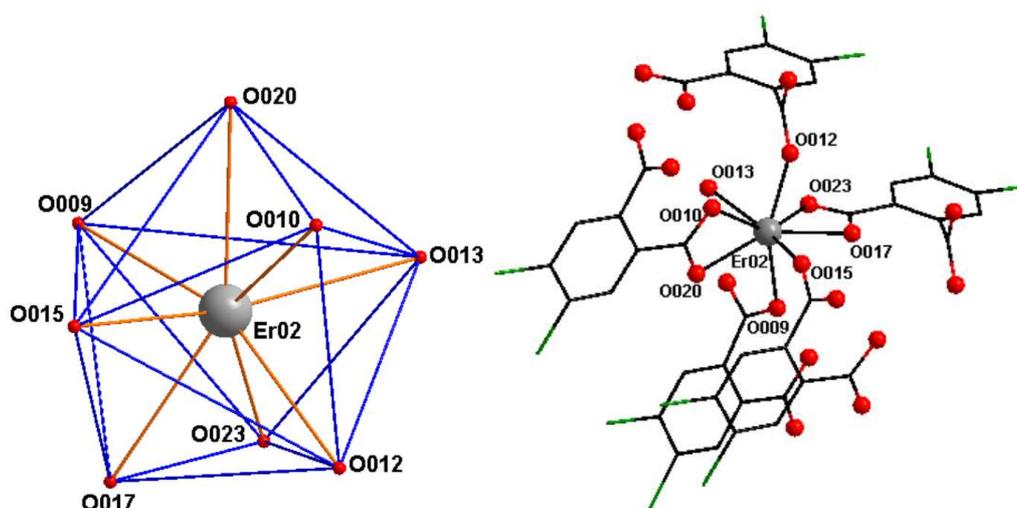


Figure VI-24 : Polyèdre de coordination des ions $Er(02)^{3+}$ (à gauche) et environnement des ions $Er(02)^{3+}$ (à droite) dans $[Er_2(dcpa)_3(H_2O)_5 \cdot 3H_2O]_{\infty}$.

Tableau VI-14 : Longueurs des liaisons autour de Er^{3+} dans $[Er_2(dcpa)_3(H_2O)_5 \cdot 3H_2O]_{\infty}$.

Polyèdres de coordination d'erbium					
Atome 1	Atome 2	Distance (Å)	Atome 1	Atome 2	Distance (Å)
Er01	O024	2,2879	Er02	O015	2,2775
Er01	O021	2,3239	Er02	O013	2,3169
Er01	O014	2,3336	Er02	O009	2,3337
Er01	O016	2,3595	Er02	O012	2,3419
Er01	O029	2,3864	Er02	O017	2,3596
Er01	O011	2,3872	Er02	O020	2,3710
Er01	O028	2,4074	Er02	O010	2,4292
Er01	O012	2,8150	Er02	O023	2,4432
Er01	O018	2,5298			

Dans toute la structure, le ligand $(dcpa)^{2-}$ adopte trois modes de coordination avec trois types de ligands désignés ci-dessous par **dcpa1**, **dcpa2** et **dcpa3** (Schéma VI-3).

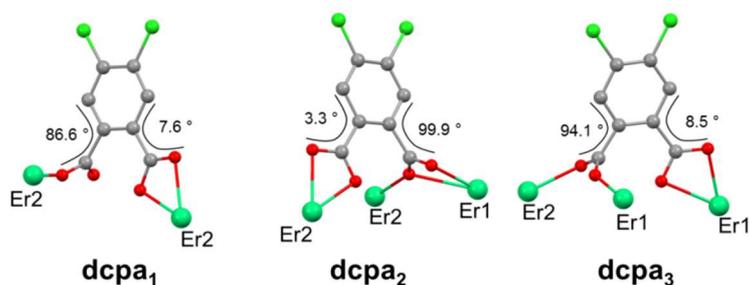


Schéma VI-3 : Modes de coordination du ligand (dcpa)²⁻. Les angles dièdres calculés entre le noyau phénylique et les groupes carboxylates sont indiqués.

➤ Le ligand **dcpa₁** adopte un mode de coordination de type bidentate chélatant ($\eta^1 - \eta^1 - \mu_1$) et monodentate ($\eta^0 - \eta^1 - \mu_1$). Le ligand dcpa₁ est tridentate et entouré de deux centres métalliques.

➤ Le ligand **dcpa₂** : l'une de ses fonctions 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 ($\eta^2 - \eta^1 - \mu_2$). Le ligand est tétradentate et entouré de trois centres métalliques.

➤ Le ligand **dcpa₃** : une de ses fonctions carboxylates a un mode de coordination bidentate pontant ($\eta^1 - \eta^1 - \mu_2$) et bidentate chélatant ($\eta^1 - \eta^1 - \mu_1$). Le ligand est pentadentate et entouré de trois centres métalliques.

Une analyse minutieuse des trois géométries de ligands indépendants indique qu'elles sont assez similaires. En effet, dans les trois cas, les angles dièdres entre le cycle phénylique et les deux groupes carboxylates sont très différents (Schémas VI-3 et VI-4). Dans les trois arrangements, les angles dièdres pour les fonctions carboxylates bidentates sont de 7,6°, 3,3° et 8,5°, pour dcpa₁, dcpa₂ et dcpa₃ respectivement. Pour les fonctions carboxylates monodentates et pontants, ils sont de 86,6°, 99,9° et 94,1° respectivement. Par conséquent, ces géométries sont assez nettement différentes de celle de la molécule libre, notée dcpa_{FREE}, obtenue par calculs DFT. Pour ce dernier, les deux angles dièdres formés par le plan moyen du noyau aromatique et les deux plans carboxylates sont tous deux égaux à 50,2°. Ces différences indiquent clairement que, malgré des liaisons intermoléculaires relativement faibles, les contraintes appliquées par l'empilement cristallin sur le ligand impliquent des rotations importantes des groupements carboxylates.

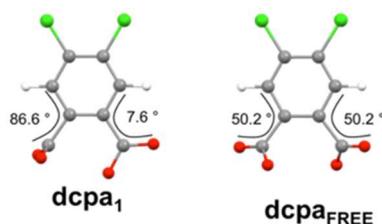


Schéma VI-4 : A gauche: Disposition géométrique de *dcpa*₁ extraite de la structure à l'état solide de $[Er_2(dcpa)_3(H_2O)_5 \cdot 3H_2O]_\infty$. A droite : calcul DFT d'un arrangement entièrement optimisé *dcpa*_{FREE}. Les angles dièdres calculés entre le noyau aromatique et les groupes.

La structure cristalline peut être décrite comme une juxtaposition de plans moléculaires décorés par des atomes de chlore (Figure VI-25).

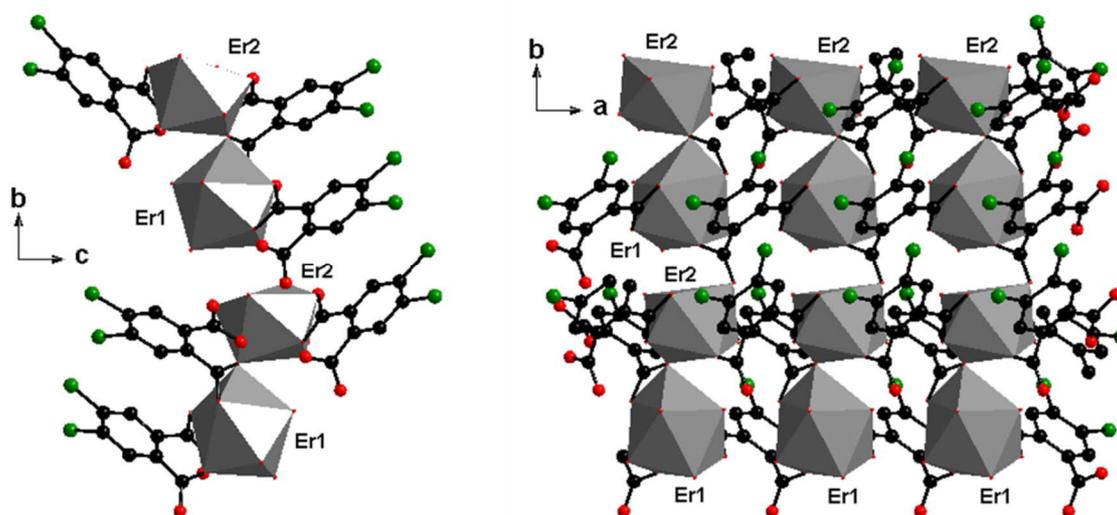


Figure VI-25 : Vues en projection le long des axes de \vec{a} (à gauche) et \vec{c} (à droite) de $[Er_2(dcpa)_3(H_2O)_5 \cdot 3H_2O]_\infty$. Les polyèdres des ions Er^{3+} sont dessinés. Les molécules d'eau de cristallisation sont omises pour plus de clarté.

Ces plans qui se propagent parallèlement au plan (\vec{a}, \vec{b}) peuvent être décrits comme 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 Er(01) tandis que la deuxième chaîne inorganique comprend uniquement des atomes Er(02).

Les polyèdres correspondants, construisent des chaînes infinies de polyèdres par mise en commun d'atome **O012**. Ces chaînes se développent de manière hélicoïdale dans la projection suivant : a) l'axe \vec{c} , b) l'axe \vec{a} et c) l'axe \vec{b} . (Figure VI-26). Les couches sont à leur tour interconnectées via les ligands donnant ainsi à l'architecture globale une structure 3D.

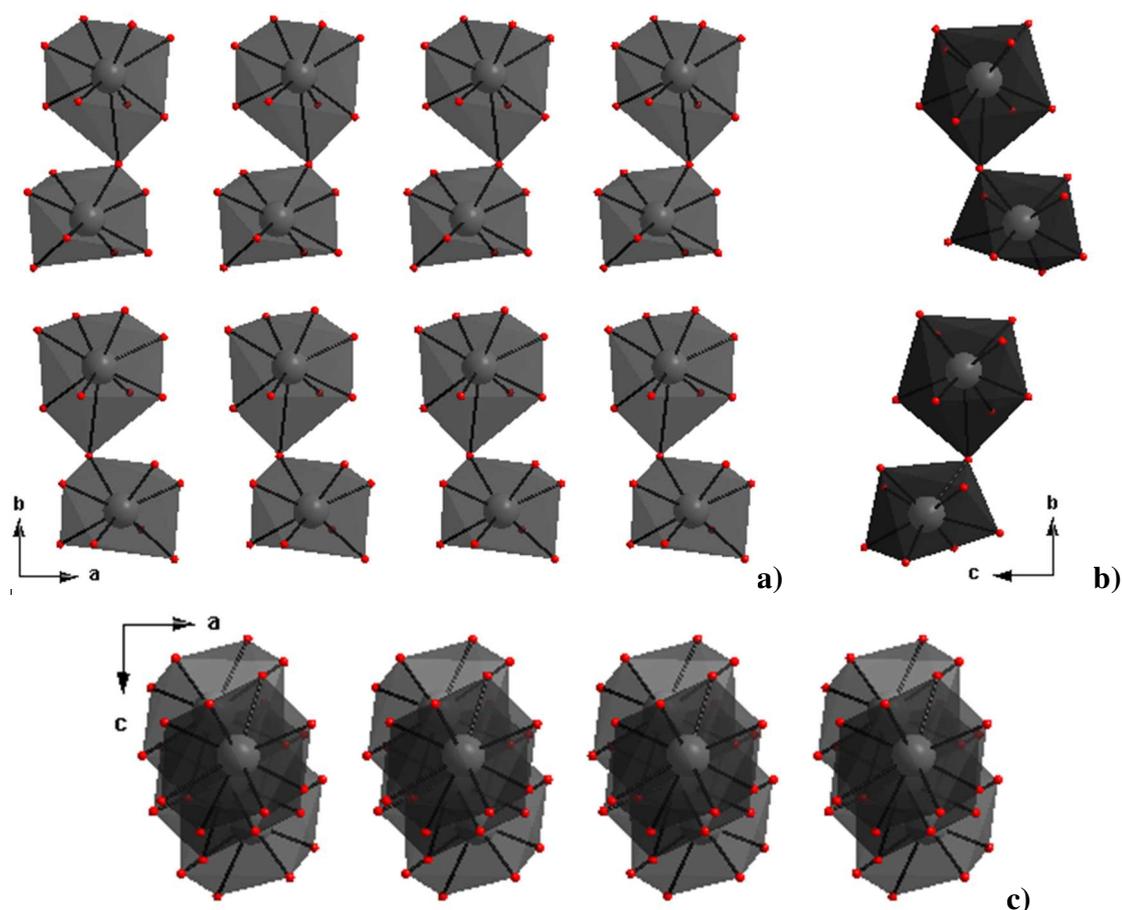


Figure VI-26 : Enchaînement des polyèdres vu : a) selon [001], b) selon [100] et c) selon [010].

Les ions lanthanides qui appartiennent à un même plan moléculaire sont très proches les uns des autres (entre 4,7 Å et 6 Å) (Figure VI-27). Au contraire, les distances intermétalliques les plus courtes entre les ions lanthanides appartenant à deux plans moléculaires adjacents sont supérieures à 13 Å (Figure VI-27).

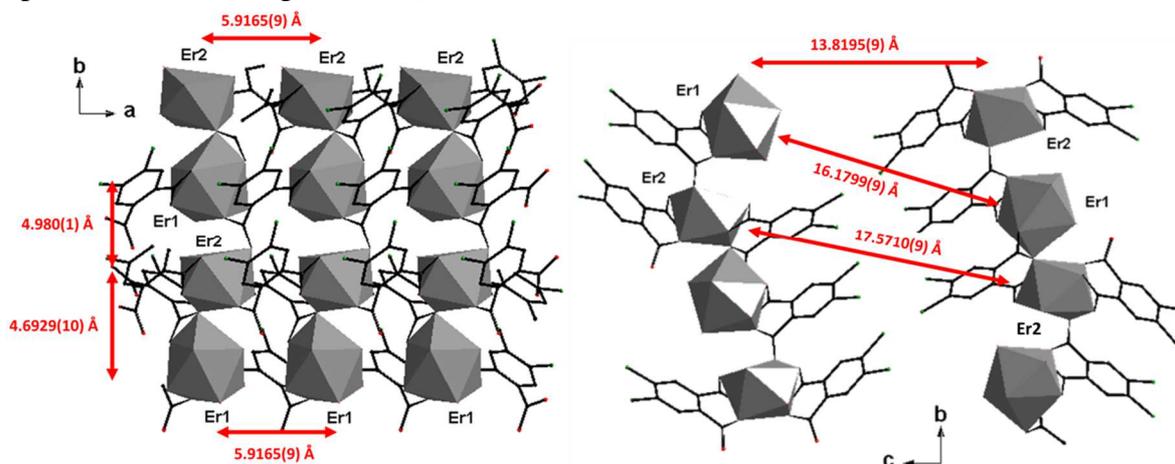


Figure VI-27 : Distances intermétalliques entre les ions lanthanides appartenant au même plan moléculaire (à gauche) ou aux plans adjacents (à droite) dans $[Er_2(dcpa)_3(H_2O)_5 \cdot 3H_2O]_{\infty}$.

En raison de ces distances inter-plans exceptionnellement grandes, les transferts d'énergie intermétalliques entre les ions lanthanides appartenant à des plans moléculaires différents devraient être faibles tandis que ceux entre les ions lanthanides appartenant au même plan moléculaire devraient être efficaces.^[14-16] 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 $\pi-\pi$ entre les cycles phényles adjacents ; des liaisons halogènes qui induisent un assez grand espace entre les plans moléculaires ($d_{Cl-Cl} \approx 4 \text{ \AA}$)^[17,18] (Figure VI-28).

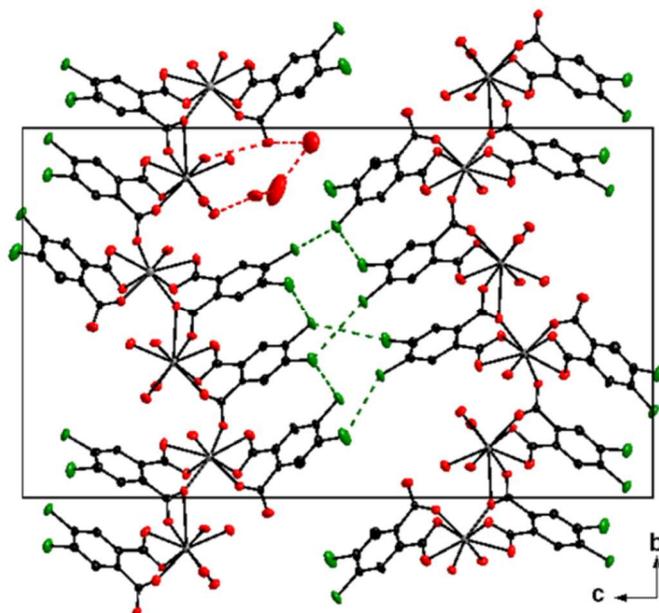


Figure VI-28 : Vue de projection d'une maille unitaire étendue de $[Er_2(dcpa)_3(H_2O)_5 \cdot 3H_2O]_\infty$. Les liaisons hydrogène et les liaisons d'halogène sont symbolisées par des traits interrompus rouges et vert, respectivement.

VI.6.1 Etude des propriétés thermiques

Les analyses thermogravimétrique (ATG) et thermodifférentielle (ATD) ont été réalisées grâce à un appareil ATG-ATD. Les mesures ont été effectuées sous flux d'azote avec un taux de chauffage de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Les courbes d'ATG (**noire**) et d'ATD (**bleue**) ont été obtenues sur 13,957 mg de poudre du composé $[Er_2(dcpa)_3(H_2O)_5 \cdot 3H_2O]_\infty$ (Figure VI-29). La perte de masse s'effectue en trois étapes :

Une double perte de masse endothermique est observée entre la température ambiante et 150°C qui peut être attribuée au départ des trois molécules d'eau de cristallisations pour la première et des cinq molécules d'eau de coordinations pour la seconde.

Ensuite, la phase déshydratée résultante reste stable jusqu'à 400 °C. Cela a été confirmé par diffraction des rayons X en fonction de la température (TDXD) (Figure VI-30) sur la poudre microcristalline. La phase déshydratée est cristalline mais, jusqu'à présent, nous n'avons pas réussi à caractériser sa structure cristalline. Lorsqu'il est exposé à une atmosphère humide, le composé anhydre ne se réhydrate pas. Au-delà de 400 °C, la décomposition du ligand (dcpa)²⁻ se produit et conduit finalement à l'oxyde d'erbium (Er₂O₃).

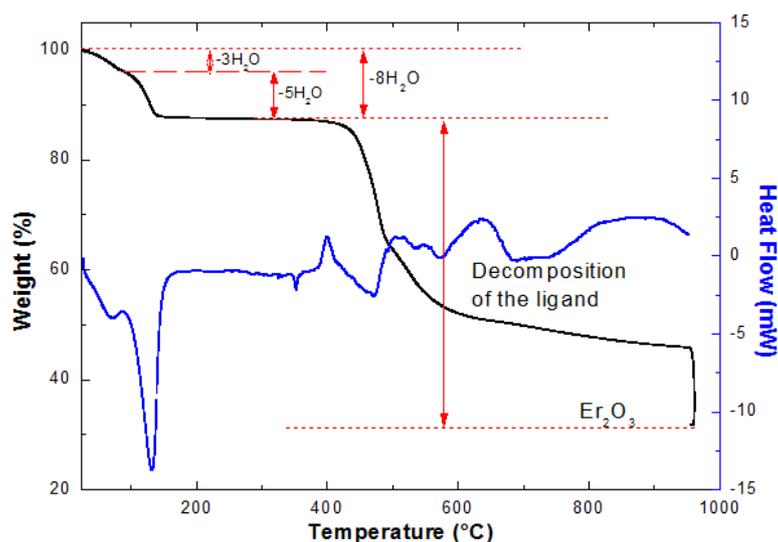


Figure VI-29 : Courbes d'ATG (noire) d'ATD (bleue) du composé $[\text{Er}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_{5.3}\text{H}_2\text{O}]_\infty$.

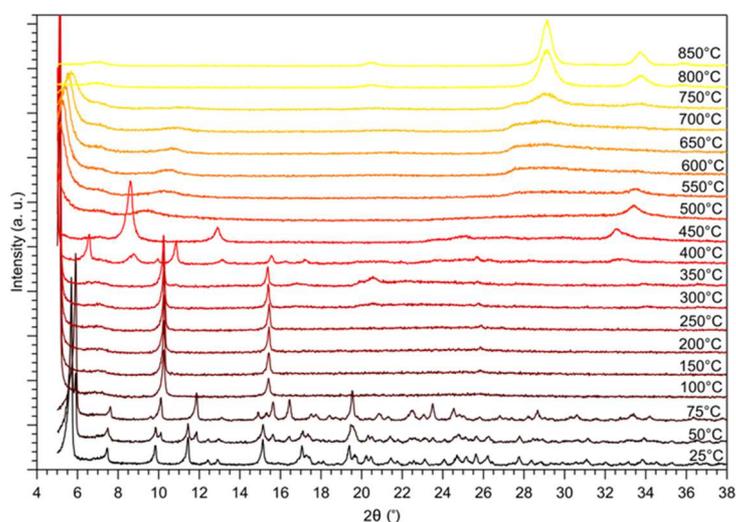


Figure VI-30 : Diagrammes TDXD enregistrés sous flux de N₂ entre la température ambiante et 850 °C du composé $[\text{Er}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_{5.3}\text{H}_2\text{O}]_\infty$.

Les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudres microcristallines des composés qui constituent la Famille 2 sont similaires au diagramme simulé de la structure $[\text{Er}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_{5.3}\text{H}_2\text{O}]_\infty$ (Figure VI-31).

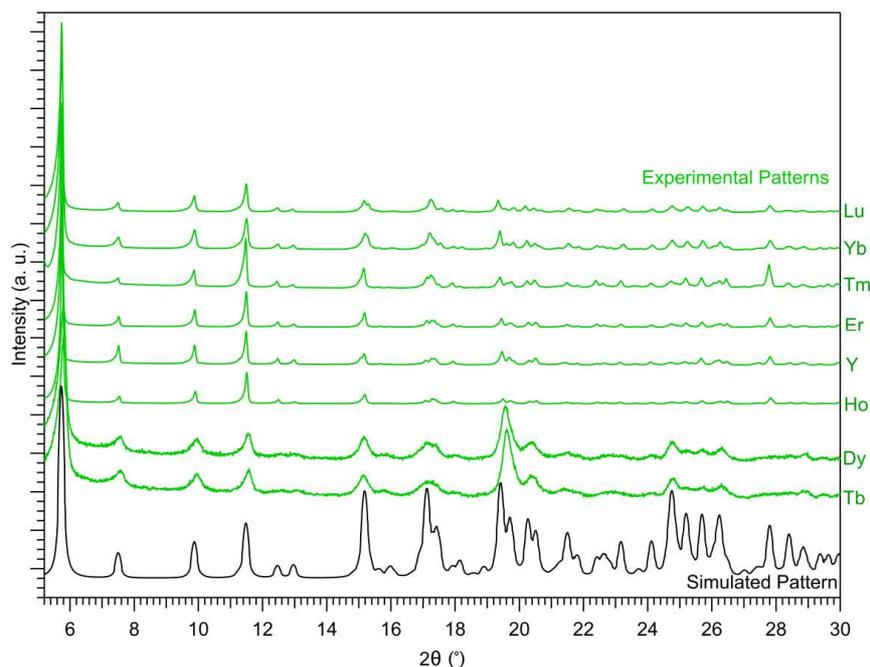


Figure VI-31 : Diagrammes expérimentaux de diffraction des rayons X sur poudre ($T = 300\text{ K}$) des polymères de coordination à base de lanthanides avec $(dcpa)^{2-}$ comme ligand et diagramme simulé de la structure cristalline de $[Er_2(dcpa)_3(H_2O)_5.3H_2O]_{\infty}$ ($T = 150\text{ K}$).

La similitude des diagrammes montre que la phase obtenue est pure. Ceci est confirmé par l'analyse chimique des poudres microcristallines (Tableau VI-15).

Tableau VI-15 : Analyses chimiques de $[Ln_2(dcpa)_3(H_2O)_5.3H_2O]_{\infty}$.

Ln ³⁺	MW (g.mol ⁻¹)	Ln	C	% calc. (exp.)		
				H	Cl	O
Tb ³⁺	1161	27,5(27,5)	24,9(25,0)	1,9(1,9)	18,4(18,2)	27,6(27,4)
Dy ³⁺	1168	27,9(27,8)	24,7(24,7)	1,9(1,9)	18,3(18,4)	27,5(27,2)
Ho ³⁺	1173	28,2(28,3)	24,6(24,6)	1,9(1,9)	18,2(18,1)	27,4(27,1)
Er ³⁺	1178	28,5(28,3)	24,5(24,6)	1,9(1,8)	18,1(18,1)	27,2(27,2)
Tm ³⁺	1181	28,7(28,7)	24,4(24,4)	1,9(1,8)	18,1(17,9)	27,2(27,2)
Yb ³⁺	1189	29,2(29,0)	24,3(24,2)	1,9(2,0)	17,9(18,0)	27,0(26,8)
Lu ³⁺	1193	29,4(29,4)	24,2(24,1)	1,8(1,8)	17,9(18,0)	26,9(26,7)
Y ³⁺	1021	17,5(17,3)	28,3(28,5)	2,2(2,0)	20,9(21,1)	31,4(31,1)

VI.6.2 Spectroscopie infrarouge de $[Tb_2(dcpa)_3(H_2O)_5.3H_2O]_{\infty}$.

Des études par spectroscopie IR [région 4000-400 cm⁻¹], ont également été réalisées sur certains des composés pour mettre en évidence les groupes caractéristiques du ligand organique et des molécules d'eau de coordination (Figure VI-32). Le spectre infrarouge présente une bande caractéristique de la fonction carboxylate^[9] vers 1421 cm⁻¹. Les bandes caractéristiques du composé sont regroupées dans le tableau VI-16.

La première bande vers 3500 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations d'élongations des molécules d'eau liées à la structure [Tb₂(dcpa)₃(H₂O)₅.3H₂O]_∞. Les élongations des groupements carboxylates asymétriques et symétriques sont relevées à 1565 et 1421 cm⁻¹ respectivement. Il faut signaler l'absence des bandes de vibrations des hydroxydes qui se situent vers 3600 cm⁻¹.

Tableau VI-16 : Données du spectre infra-rouge du composé [Tb₂(dcpa)₃(H₂O)₅.3H₂O]_∞.

Fréquence (cm ⁻¹)	Bande	Assignment
1421	très intense	ν_{sym} (COO ⁻) d'un carboxylate
1517	intense	cycle benzénique
1565	Moyenne	ν_{asym} (COO ⁻) d'un carboxylate
1585	Moyenne	cycle benzénique

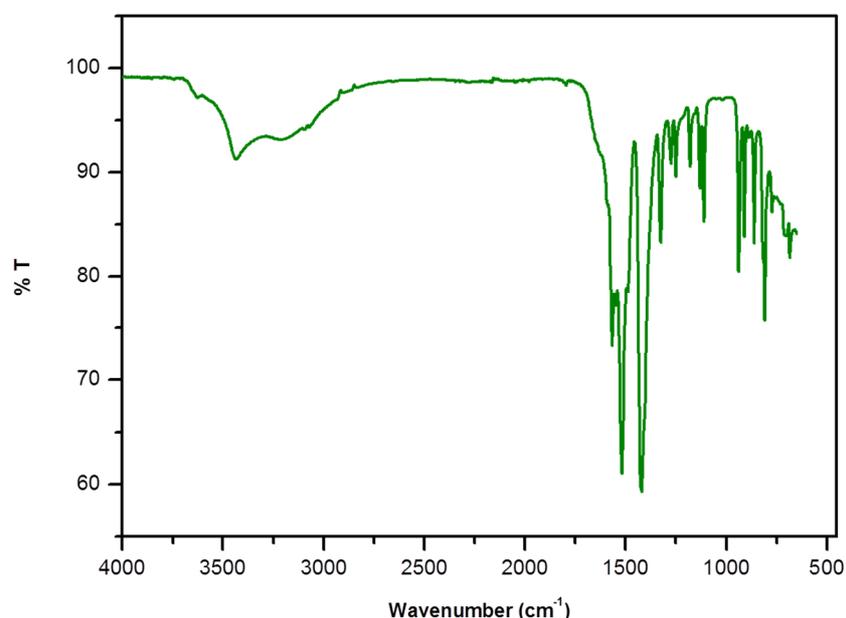


Figure VI-32 : Spectres infrarouges du composé [Tb₂(dcpa)₃(H₂O)₅.3H₂O]_∞.

VI.7 Propriétés de luminescence des composés homo-nucléaires

De nombreux ions lanthanides sont connus pour présenter des propriétés spectroscopiques intéressantes. Les plus connus, l'euprimum et le terbium, émettent respectivement dans le rouge et le vert sous excitation ultraviolette. Cette excitation varie en fonction du ligand utilisé car c'est lui qui absorbe l'énergie et la retransmet ensuite à la terre rare. Ce phénomène bien connu est appelé "effet antenne".

Les propriétés de luminescence de plusieurs des composés homo-nucléaires (Sm, Eu, Tb et Dy) appartenant aux familles 1 et 2, ont été étudiées. Les spectres de luminescence (excitation et émission) à l'état solide ont été mesurés et enregistrés sur un Fluorolog III.

VI.7.1 Luminescence à l'état solide des composés de formule chimique générale [Ln₂(dcpa)₃(H₂O)₅.3H₂O]_∞ avec Ln = Tb, Dy, Ho ou Er.

Les spectres d'excitation et de luminescence à l'état solide de [Ln₂(dcpa)₃(H₂O)₅.3H₂O]_∞ avec Ln = Tb, Dy, Ho ou Er ont été enregistrés. Les spectres d'excitation des composés à base de Tb (III) et Dy (III) montrent une bande large avec un maximum à 302 nm qui montre que le ligand présente un "effet d'antenne" efficace [19] vis-à-vis de ces ions lanthanides. Les niveaux d'énergie des premiers états singulet et triplet excités ont été estimés en se référant respectivement au seuil de la bande d'absorption UV-visible (315 nm \approx 31750 cm⁻¹) et à la plus courte longueur d'onde de la bande de phosphorescence (400 nm \approx 25000 cm⁻¹) du composé [Y₂(dcpa)₃(H₂O)₅.3H₂O]_∞ [16,20-22] (Figures VI-33 et VI-34). Par conséquent, l'écart entre les niveaux d'énergie des états excités du premier singulet et du triplet est ΔE (¹ π^* \rightarrow ³ π^*) \approx 6750 cm⁻¹. Ceci est en accord avec les règles empiriques de Latva's [23] et Reinhold[24] qui stipulent que le croisement inter-système est efficace lorsque l'écart (gap) entre ces deux niveaux d'énergie est supérieur à 5000 cm⁻¹. Il est également remarquable que la durée de vie de la phosphorescence observée pour le composé à base de [Y₂(dcpa)₃(H₂O)₅.3H₂O]_∞ est très longue ($\tau_{\text{obs}} = 59(1)$ ms) par rapport à ce qui a été observé pour d'autres polymères de coordination à base de lanthanides. [25,26]

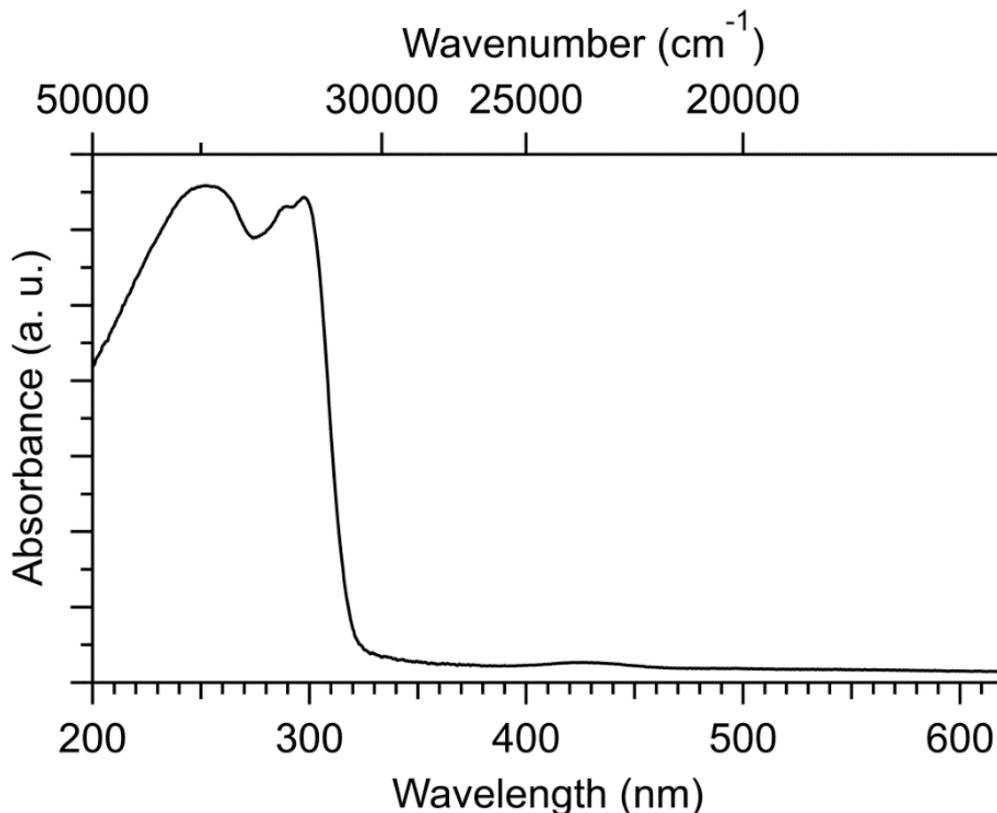


Figure VI-33 : Spectre d'absorption UV visible à l'état solide de [Y₂(dcpa)₃(H₂O)₅.3H₂O]_∞.

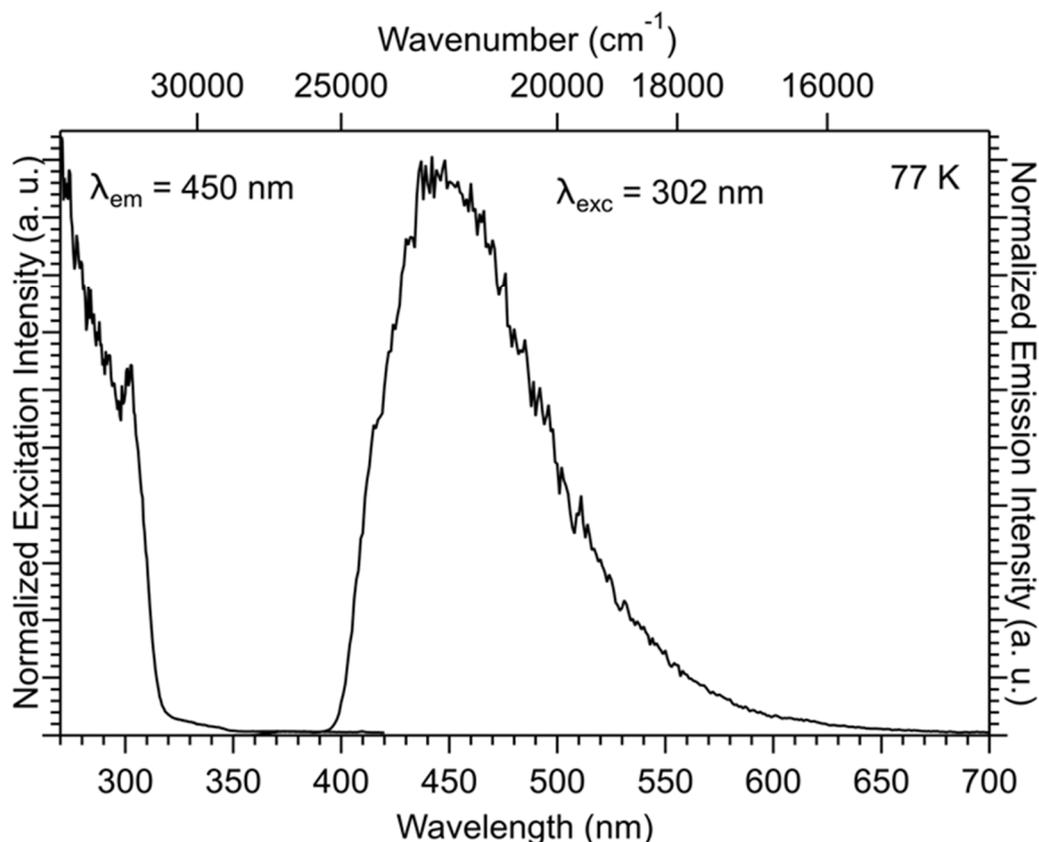
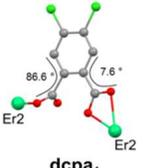
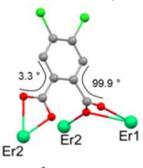
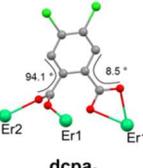


Figure VI-34 : Phosphorescence ($\lambda_{exc} = 302 \text{ nm}$) et spectre d'excitation ($\lambda_{em} = 450 \text{ nm}$) à l'état solide de $[Y_2(dcpa)_3(H_2O)_5 \cdot 3H_2O]_{\infty}$ à 77 K. $\tau_{obs} = 59(1) \text{ ms}$.

Des calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont été réalisés afin d'estimer l'énergie des premiers états singulet et triplet excités pour chacun des trois arrangements de ligand rencontrés dans la structure cristalline (tableau VI-17). Les forces de l'oscillateur des états excités singulets ont été calculées. En l'absence de couplage spin-orbite dans le calcul, les forces d'oscillateur associées aux états excités du triplet sont égales à zéro car elles sont interdites au spin. Ces calculs indiquent que l'absorption des premiers états singulets excités est très faible pour les arrangements cristallins dcpa₁, dcpa₂ et dcpa₃ (les forces de l'oscillateur sont d'environ 10^{-3}). Ce n'est pas le cas pour l'arrangement dcpa_{FREE}. Fait intéressant, les deuxième états excités singulets de dcpa₁, dcpa₂ et dcpa₃ qui se trouvent beaucoup plus élevé en énergie que les premiers (différences d'énergie entre des premiers et seconds états singulets excités sont comprises entre 3750 cm^{-1} et 4100 cm^{-1}), montrent des forces d'oscillateur beaucoup plus élevées. Ceux-ci sont directement liés à l'absorbance.

Tableau VI-17 : Énergie de transition vertical TD-DFT (en nm) et des sept premiers états singulet et triplet excités pour chacun des trois arrangements de ligand dcpa²⁻ (voir schéma VI-3) rencontrés dans la structure cristalline [Er₂(dcpa)₃(H₂O)₅.3H₂O]_∞

	Etats excités singulets (nm; cm ⁻¹) (force de l'oscillateur)	Etats excités triplet (nm; cm ⁻¹)
dcpa ₁ Angles dièdres: 7,6° / 86,6° 	S ₁ : 366 ; 27322 (0,001) S ₂ : 318 ; 31446 (0,016) S ₃ : 295 ; 33898 (0,000) S ₄ : 289 ; 34602 (0,009) S ₅ : 287 ; 34843 (0,001) S ₆ : 281 ; 35587 (0,005) S ₇ : 279 ; 35842 (0,047)	T ₁ : 391 ; 25575 T ₂ : 366 ; 27322
dcpa ₂ Angles dièdres: 3,3° / 99,9° 	S ₁ : 390 ; 25575 (0,000) S ₂ : 341 ; 29325 (0,016) S ₃ : 304 ; 32895 (0,048) S ₄ : 299 ; 33333(0,000) S ₅ : 298 ; 33445 (0,008) S ₆ : 296 ; 33670 (0,011) S ₇ : 293 ; 34130 (0,001)	T ₁ : 416 ; 24038 T ₂ : 389 ; 25707
dcpa ₃ Angles dièdres: 8,5° / 94,1° 	S ₁ : 381 ; 26110 (0,001) S ₂ : 335 ; 29851 (0,009) S ₃ : 297 ; 33670 (0,016) S ₄ : 295 ; 33898 (0,005) S ₅ : 293 ; 34130 (0,000) S ₆ : 291 ; 34364 (0,031) S ₇ : 288 ; 34602 (0,010)	T ₁ : 407 ; 24570 T ₂ : 373 ; 26809

Ceci suggère que le croisement inter-système se produit entre les deux états singulets excités et les premiers états triplets excités qui sont séparés d'environ 5400–5800 cm⁻¹ (Schéma VI-5). Ce mécanisme ne suit pas la règle empirique habituelle de Kasha.^[27] Cependant, de récentes améliorations des spectroscopies résolues en temps ont révélé des schémas de désexcitation optique beaucoup plus complexes dans beaucoup de cas où des états excités plus élevés que les premiers états singulet et triplet excités sont impliqués. ^[28, 29]

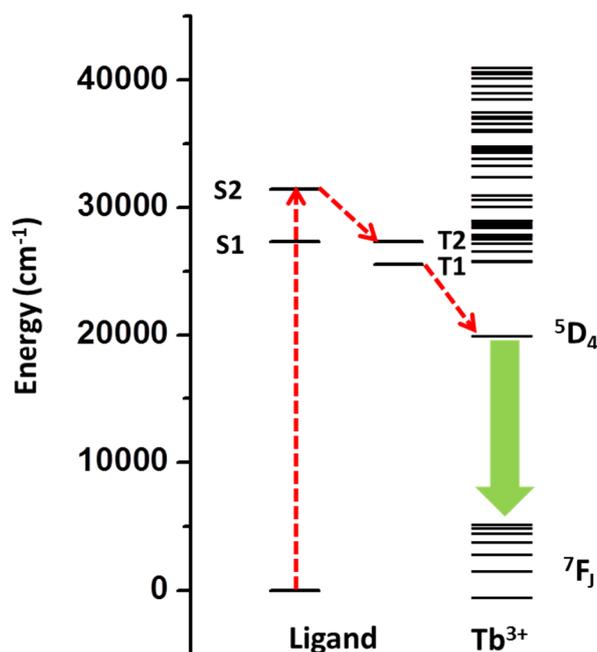


Schéma VI-5 : Schéma de Jablonski schématisant les différents transferts d'énergie.

Cette hypothèse est également étayée par les énergies des seconds états singulets excités qui se situent entre 318 nm et 341 nm et par les énergies des premiers états triplets excités qui se situent entre 391 nm et 416 nm, ce qui est en bon accord avec les valeurs expérimentales.

Le spectre d'excitation du composé à base de Tb (Figure VI-35) montre un effet d'antenne très efficace qui est en accord avec la règle empirique de Latva^[23] qui prédit que l'énergie de l'état triplet excité le plus bas (25000 cm⁻¹) favorise un transfert d'énergie ligand-métal efficace sans back-transfert significatif. Le choix d'exciter les composés à 302 nm semble donc justifié. A noter qu'entre 330 nm et 400 nm, il est possible de distinguer les faibles transitions des ions terbium.

Le spectre d'émission sous irradiation UV ($\lambda_{exc} = 302$ nm) du composé à base de terbium (traits vert pointillés), présente sept bandes étroites classiques ($^5D_4 \rightarrow ^7F_{j=6-0}$) couramment observées pour le terbium (Figure VI-35) qui sont attribuées aux transitions $^5D_4 \rightarrow ^7F_6, ^7F_5, ^7F_4, ^7F_3, ^7F_2, ^7F_1$ et 7F_0 centré à 490 ; 542,5 ; 585 ; 621,5 ; 648,5 ; 669 et 680 nm, respectivement. L'intensité d'émission prépondérante est obtenue pour la transition $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ vers 542,5 nm, ce qui explique la couleur verte de luminescence observée. Pour ce composé, les transitions $^5D_4 \rightarrow ^7F_6, ^5D_4 \rightarrow ^7F_4,$ et $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ sont du même ordre de grandeur et relativement intenses par rapport à la transition $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$. Les transitions $^5D_4 \rightarrow ^7F_2, ^5D_4 \rightarrow ^7F_1$ et $^5D_4 \rightarrow ^7F_0$ restent très faibles. Le rendement quantique global $\Phi_{Tb}^{Ligand} = 32,6(2) \%$ et la durée de vie lumineuse observée ($\tau_{obs} = 0,97(1)$ ms) sous irradiation UV ($\lambda_{exc} = 302$ nm) sont assez importantes et se comparent bien avec les valeurs obtenues dans les études antérieures.^[25,30,31]

Malgré des distances intermétalliques très courtes dans le motif moléculaire, une intensité de luminescence importante sous lumière UV ($\lambda_{exc} = 312$ nm) a été mesurée (153(4) Cd.m⁻² sous un flux lumineux de 0,9 mW.cm²). À notre connaissance, seuls quelques polymères de coordination présentent une luminance supérieure dans des conditions d'exposition similaires.^[30]

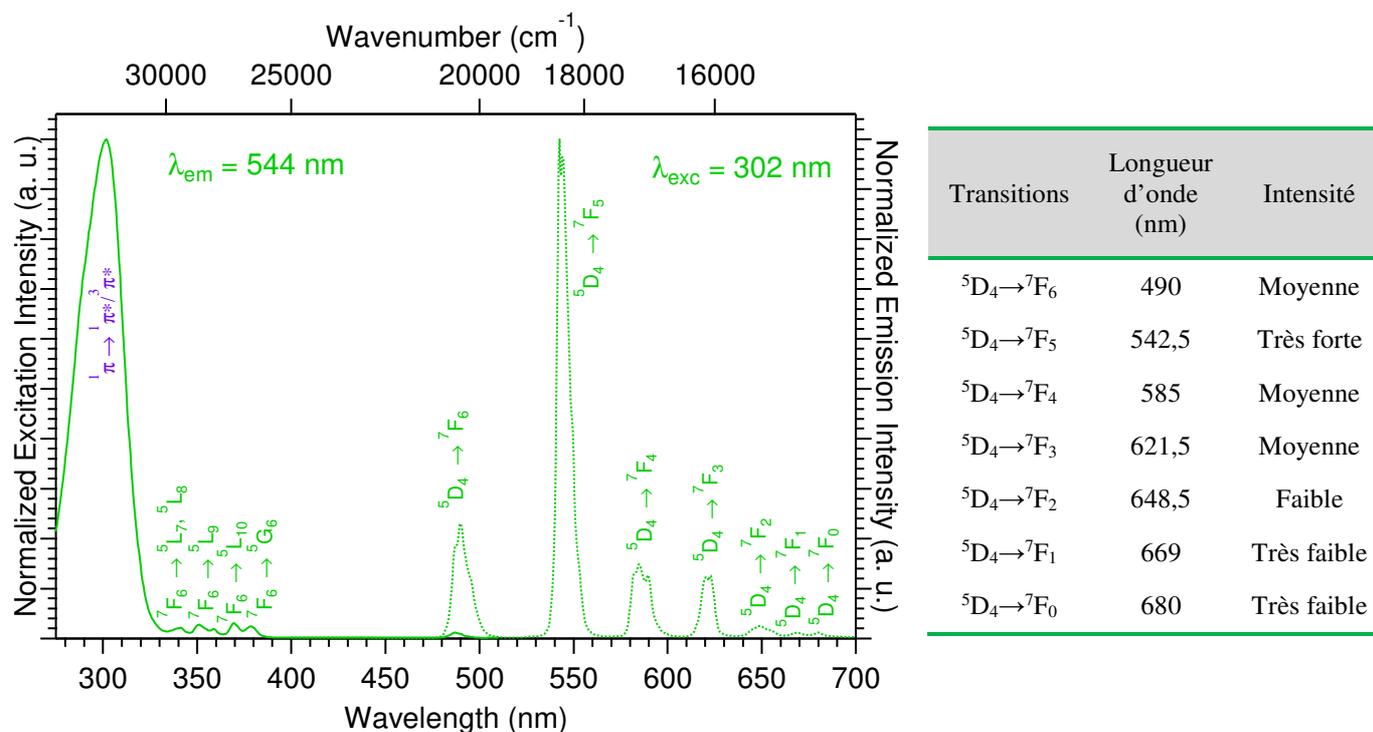


Figure VI-35 : Spectres d'excitation portée sur l'émission de la transition $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ vers 544 nm (à gauche) et Spectre d'émission (à droite) du composé homo-nucléaire à base de terbium.

Le spectre d'excitation du composé à base de Dy révèle une large bande classique de très haute énergie correspondant au ligand (dcpa)²⁻, suggérant un effet d'antenne inférieur à celui observé pour le composé à base de Tb. En raison de son faible écart énergétique^[32] le composé à base de Dy présente une luminescence beaucoup plus faible sous irradiation UV ($\lambda_{exc} = 302$ nm) que le composé à base de Tb. Le spectre d'émission présente les quatre bandes classiques de Dy(III) qui sont attribuées aux transitions $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$, $^6H_{13/2}$, $^6H_{11/2}$ et $^6H_{9/2}$ centrée à 478,5, 573,5, 660,5 et 751 nm, respectivement. La transition $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ centrée vers 573,5 nm est la plus intense et impose la couleur caractéristique d'émission jaune des ions dysprosium (Figure VI-36). Un rendement quantique global faible ($Q_{Dy}^{Ligand} = 0,16(1)$ %) a été mesuré. La durée de vie de luminescence observée ne peut pas être mesurée pour le Dy (III) avec notre configuration actuelle car la durée de vie de Dy (III) est inférieure à 20 μ s (la limite de la lampe flash et spectromètre).

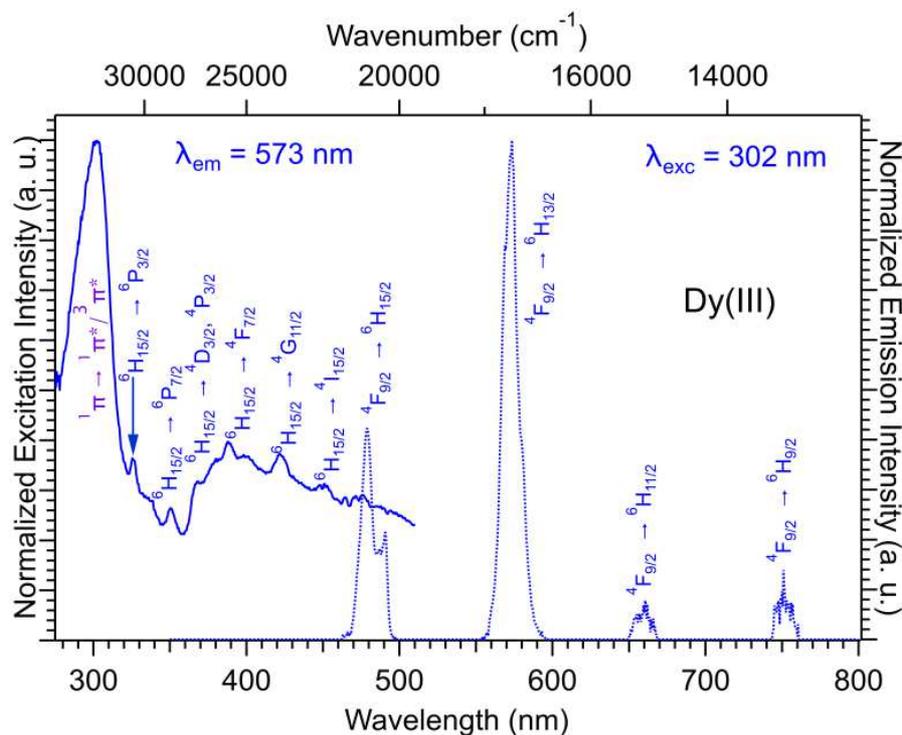


Figure VI-36 : Spectre d'excitation (trait bleu clair plein) portée sur l'émission de la transition ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ vers 573 nm et spectre d'émission (trait bleu clair pointillé), du composé homo-nucléaire à base de dysprosium.

Le spectre d'excitation du composé à base d'Holmium est particulièrement faible par rapport aux composés à base de Dy et de Tb et ne révèle pas une bande quelconque caractéristique du ligand (dcpa)²⁻. L'émission dans le visible a été mesurée; la bande rouge habituelle de Ho(III) centrée à 659,5 nm est observée, attribuée aux transitions ${}^5F_3 \rightarrow {}^5I_7$ et ${}^5F_5 \rightarrow {}^5I_8$. Une bande supplémentaire dans le visible est observée à 538 nm et est affectée à la transition ${}^5F_4 \rightarrow {}^5I_8$ (Figure VI-37). La particularité de cette transition est observée par un creux correspondant à une réabsorption interne centrée sur l'Holmium pour l'émission large de ${}^1\pi^* \rightarrow {}^1\pi$ centrée sur le ligand résiduel (Figure VI-38).^[33,34] Une bande dans l'infrarouge centrée à 977 nm, affecté aux transitions ${}^5F_5 \rightarrow {}^5I_7$ et ${}^5F_4 \rightarrow {}^5I_6$ a également été observée.

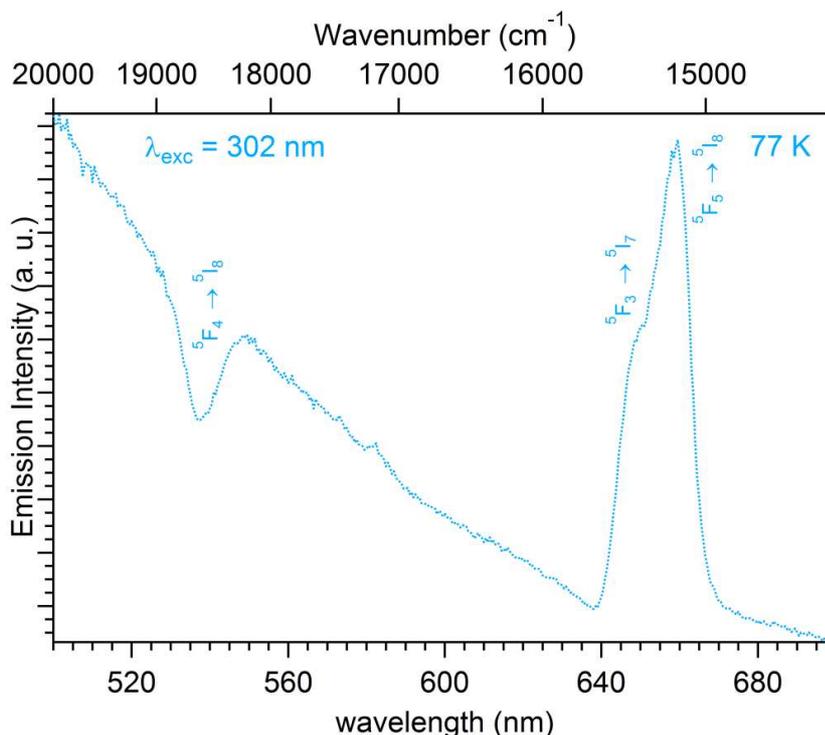


Figure VI-37 : Spectres d'excitation et d'émission à l'état solide de $[Ho_2(dcpa)_3(H_2O)_5.3H_2O]_\infty$ à 77 K. Le creux à 538 nm correspond à une réabsorption interne centrée sur l'holmium pour l'émission large de $^1\pi^* \rightarrow ^1\pi$ centrée sur le ligand résiduel.

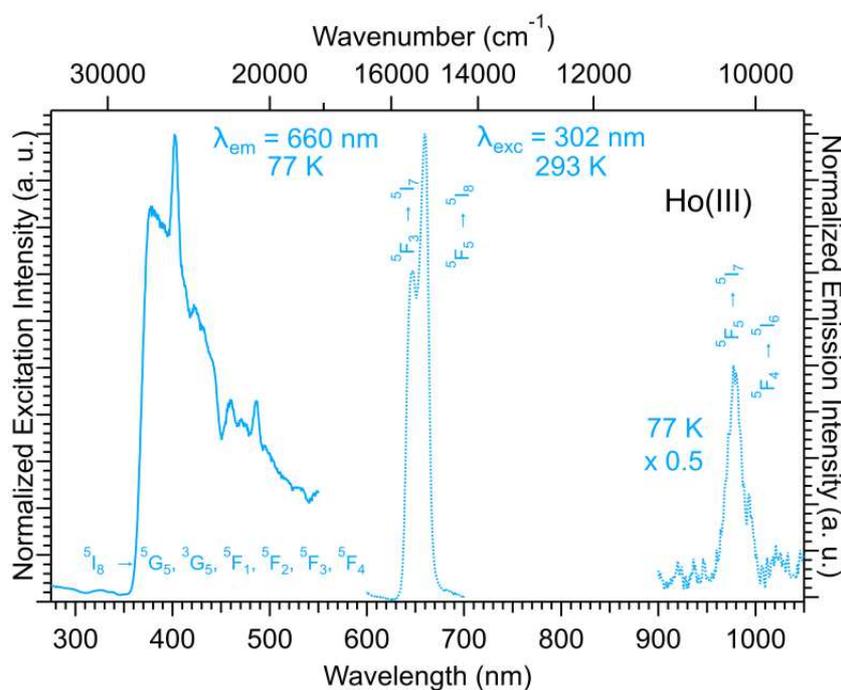


Figure VI-38 : Spectres d'excitation et d'émission de Ho(III), intensité faible mais observable dans le visible et l'IR.

Pour le composé à base d'Er(III), le spectre d'émission révèle une transition faible avec un maximum centré à 557 nm et un épaulement à 542 nm, que l'on peut attribuer aux transitions $^2H_{9/2}$, $^2G_{9/2}$, $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ et $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, respectivement, provoquant une faible émission verte

de l'erbium(III). À plus haute énergie, certains creux (bandes de réabsorption) sont observés comme dans le composé à base d'Holmium (III). Tous les creux sont caractéristiques de la réabsorption interne centrée sur l'erbium de la large émission centrée sur le ligand résiduelle $^1\pi^* \rightarrow ^1\pi$ ($^2H_{11/2}$, $^4F_{7/2}$, ($^4F_{5/2}$, $^4F_{3/2}$) \leftrightarrow $^4I_{15/2}$ à 520, 488 et 453 nm, respectivement). L'émission infrarouge caractéristique du composé à base d'Er(III) a également été observée à 77 K à environ 1536 nm, correspondant à la transition $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (Figure VI-39).

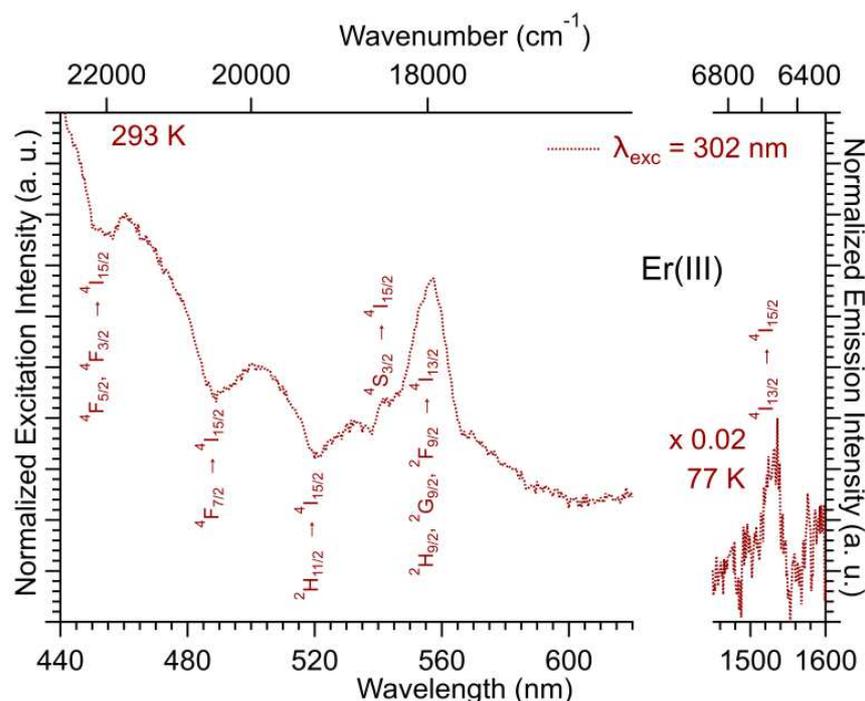


Figure VI-39 : Spectres d'excitation et d'émission de Er(III) intensité faible mais toutes les transitions sont observées par bandes de réabsorption.

VI.7.2 Autres polymères de coordination homo-nucléaires

VI.7.2.a Composé homo-nucléaire à base d'euporium

Le spectre d'excitation (trait rouge plein) présente une bande large centrée à 302 nm. Cela confirme que pour le composé à base d'euporium, le ligand présente un effet d'antenne^[19,35,36] c'est-à-dire un transfert d'énergie du ligand vers la terre rare.

Le spectre d'émission du composé à base d'euporium (trait rouge pointillé), présente une transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ vers 614,5 nm qui est beaucoup plus intense que les autres transitions. La couleur d'émission rouge correspond bien à cette transition. Les autres transitions moins intenses sont $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ et $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ et correspondent aux longueurs d'onde 591 nm, 651 nm et 689 nm respectivement (Figure VI-40). A noter qu'entre 350 nm et 550 nm, il est possible de distinguer les faibles transitions des ions euporium.

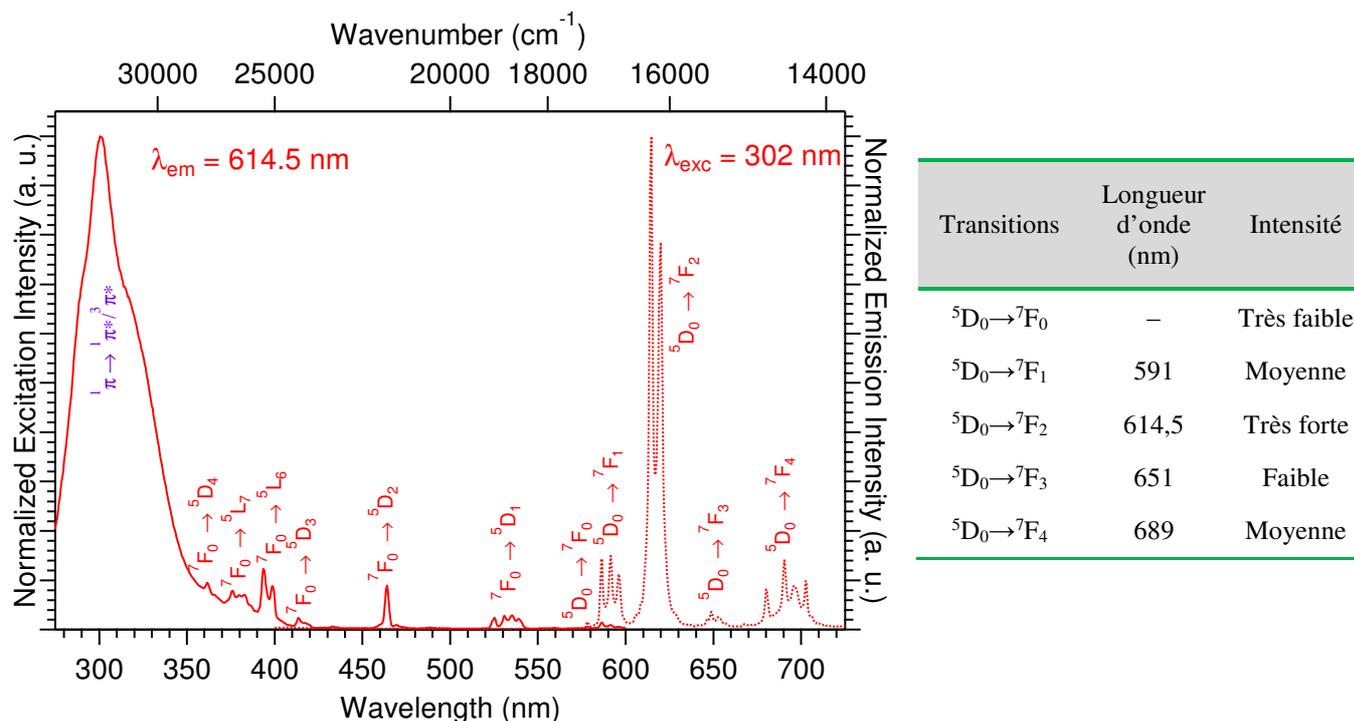


Figure VI-40 : Spectre d'excitation (traits rouges pleins) portée sur l'émission de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ vers 614,5 nm et Spectre d'émission (traits rouge pointillés), du composé homo-nucléaire à base d'euprimum.

VI.7.2.b Composé homo-nucléaire au Samarium

Nous avons pu observer une faible luminescence pour le composé à base de samarium. Son plus faible "gap" énergétique que ceux de l'euprimum ou du terbium, peut expliquer cette faible activité de luminescence. Les mesures des faibles rendements quantiques globaux (Φ_{Ln}^{Lig} (%)) et temps de vie observés (τ_{obs} (μ s)) confirment ces observations.

Les spectres d'excitation à température ambiante des composés présentent un rapport signal/bruit important. Les conditions d'enregistrement sont portées sur l'émission de la transition ($^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$) à 598 nm pour le composé au samarium. Dans ce cas, nous retrouvons la présence d'une bande large, déjà observée pour les composés à base d'euprimum et de terbium.

L'émission du composé à base de Samarium présente quatre transitions $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{J=5/2-11/2}$ centrées autour de 560 nm, 598 nm, 642 nm et 697 nm, respectivement. Les transitions pour $J = 7/2$ et $9/2$ sont les plus intenses dans la gamme du rouge (Figure VI-41).

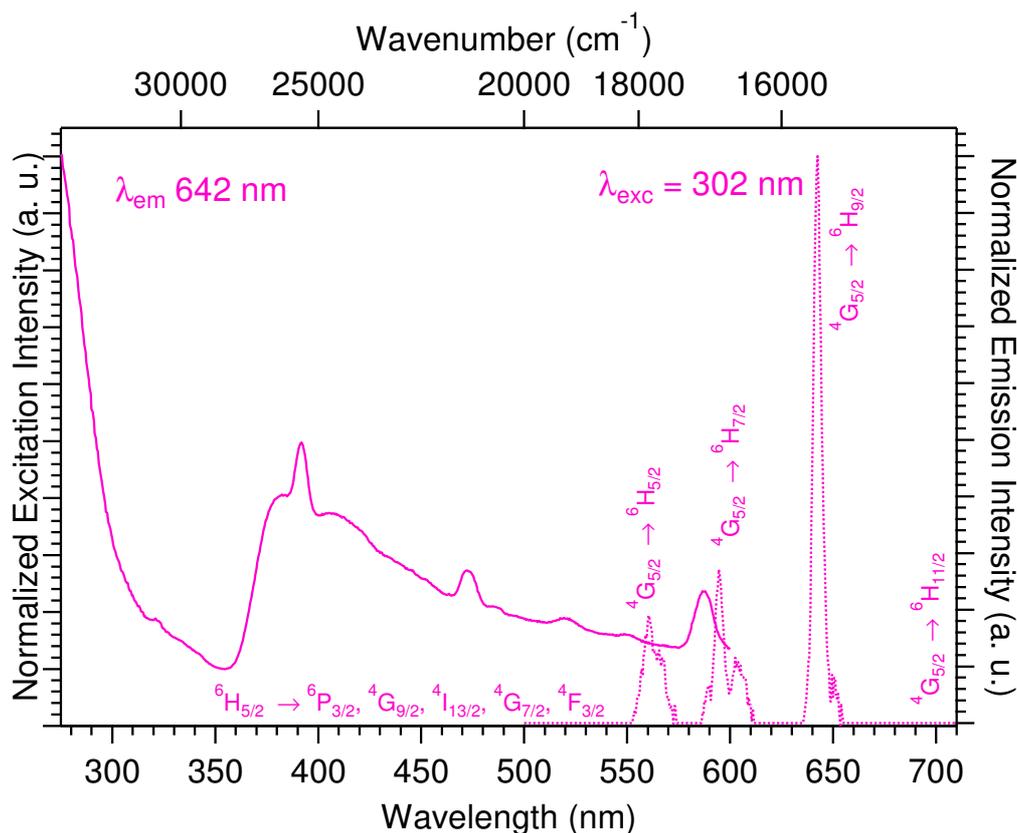


Figure VI-41 : Spectre d'excitation (trait rose claire plein) portée sur l'émission de la transition ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ vers 642 nm et spectre d'émission (trait rose claire pointillé), du composé homo-nucléaire à base de samarium.

VI.7.3 Terres rares non radiatives et état triplet

L'utilisation de terres rares optiquement inactives permet de déterminer les énergies associées à l'état triplet T₁ du ligand. En effet, la luminescence observée provient uniquement du ligand. Nous avons vu lors de la présentation de la fluorescence moléculaire que la phosphorescence associée à l'état triplet n'était théoriquement pas permise. Elle n'est que induite par le couplage spin-orbite. Ce processus rentre en compétition avec les désexcitations non-radiatives, à température ambiante, et n'est généralement pas observable. Afin de remédier à ce désagrément, les spectres d'émission de ces composés sont enregistrés à des températures basses. Nous avons effectué nos mesures à 77 K à l'aide des composés à base d'yttrium (décrit précédemment) et de gadolinium.

La phosphorescence du ligand (dcpa)²⁻ a été étudiée sur ces composés à base de gadolinium et d'yttrium à 77 K sous excitation à 302 nm.

Composé à base de gadolinium

Une large bande comprise entre 400 et 650 nm est observée. Le maximum de cette bande est observé vers 470 nm. Il correspond à la transition la plus probable. De même que lors de l'attribution de l'état singulet, l'état triplet T₁ serait obtenu en maximisant cette énergie [21,22]. La position de l'état triplet par rapport à l'état S₀ est donc observée vers 450 nm (premier épaulement) (Figure VI-42).

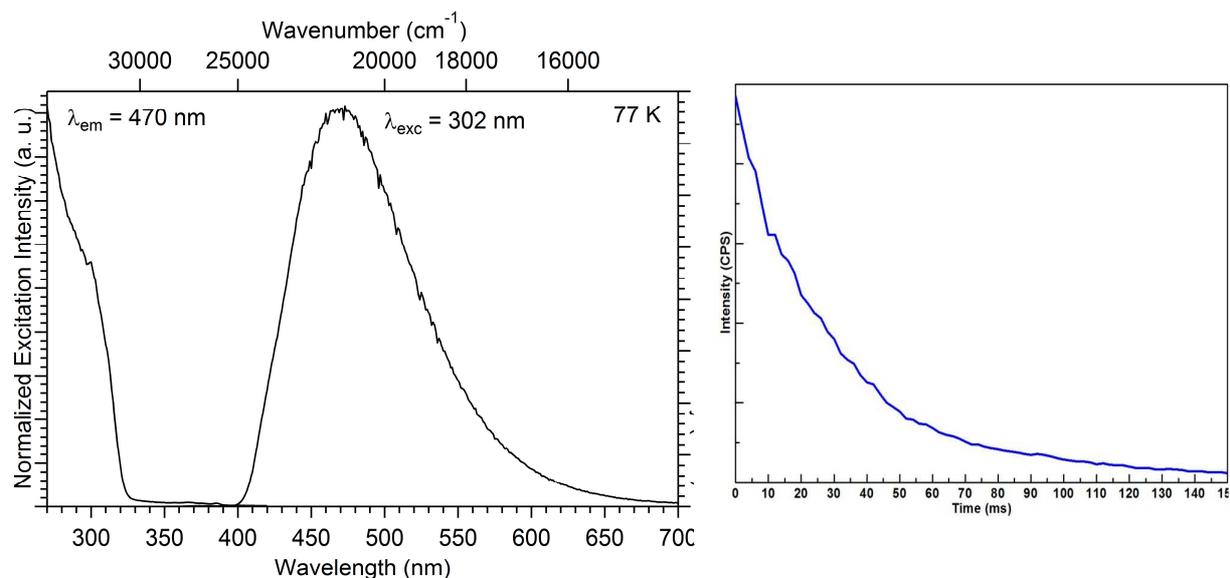


Figure VI-42 : Spectres d'excitation et d'émission à 77 K de la phosphorescence associée aux états triplets du composé à base de gadolinium (à gauche). Et décroissance de l'intensité d'émission obtenue lors des mesures du temps de vie (à droite).

La mesure du temps de vie pour le composé à base de gadolinium est de 30(1) ms, beaucoup plus longue que celle observée sur d'autres polymères de coordination ($\tau_{obs} = 7,0(1)$ ms) pour $[Gd_2(bdc)_3 \cdot 4H_2O]_{\infty}$.^[25] La courbe de durée de vie de phosphorescence montre une allure de décroissance mono-exponentielle (Figure VI- 42).

VI.8 Propriétés de luminescences : Etudes de la luminance et de la colorimétrie des composés homo-nucléaires.

Outre le rendement quantique et le temps de vie de luminescence qui sont des grandeurs "abstraites", la couleur et l'intensité lumineuse sont d'autres grandeurs caractérisant un luminophore et perceptibles par l'œil humain. Le laboratoire étant équipé d'une sonde colorimétrique de chez Majantys, nous avons caractérisé nos composés dans ce sens.

Les intensités de luminescence des échantillons exprimées en Cd.m⁻² ont été mesurées avec un Optomètre Gigahertz-Optik X1-1 pour un temps d'intégration de 150 à 440 ms sur des pastilles de 1,5 cm². L'intensité du flux UV a été mesurée grâce à un radiomètre VilberLourmat

VLX-3W. Pour les mesures à 312 nm, nous avons utilisé comme étalon, les mesures effectuées sur le composé [Tb₂(bdc)₃.4H₂O]_∞^[25] ou bdc représente le téréphtalate. Pour ce système la luminance est de 127 Cd.m⁻² pour un flux de 0,754 mW.cm⁻².

La luminance et les coordonnées colorimétriques ont été mesurées sur les poudres microcristallines sous formes de pastilles des composés homo-nucléaires à base de samarium (Sm), europium (Eu), gadolinium (Gd), terbium (Tb) et dysprosium (Dy) et du sel de sodium du ligand (Na₂(dcpa).4H₂O) sous excitation UV à 312 nm (Tableau VI-18 et Figure VI-43 et VI-44). Nous observons une très forte luminance du composé à base de terbium (94,5 Cd/m²) par rapport aux autres composés.

Tableau VI-18 : Coordonnées colorimétriques et luminance des composés à base de Sm, Eu, Gd, Tb et Dy et du sel de ligand sous excitation UV 312 nm.

Composés	Coordonnées colorimétriques		Luminances	
	X	Y	Intensité Lumineuse (Cd/m ²)	Flux lumineux (mW/cm ²)
Sm	0,37667	0,19598	0,18	0,744
Eu	0,65630	0,34228	32,3	0,716
Gd	0,34668	0,31597	1,42	0,694
Tb	0,34368	0,58347	94,5	0,694
Dy	0,35507	0,29812	0,60	0,722
Ligand	—	—	0,21	0,754

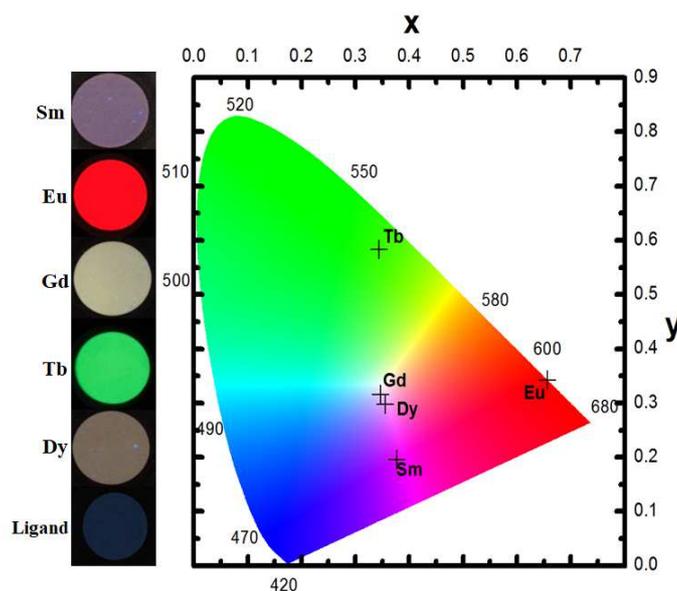


Figure VI-43 : Photographie des pastilles (à gauche) et coordonnées colorimétriques (à droite) des composés homo-nucléaires à base de Sm, Eu, Tb, Dy et Gd et du sel de ligand (Na₂(dcpa).4H₂O) sous excitation UV à 312 nm

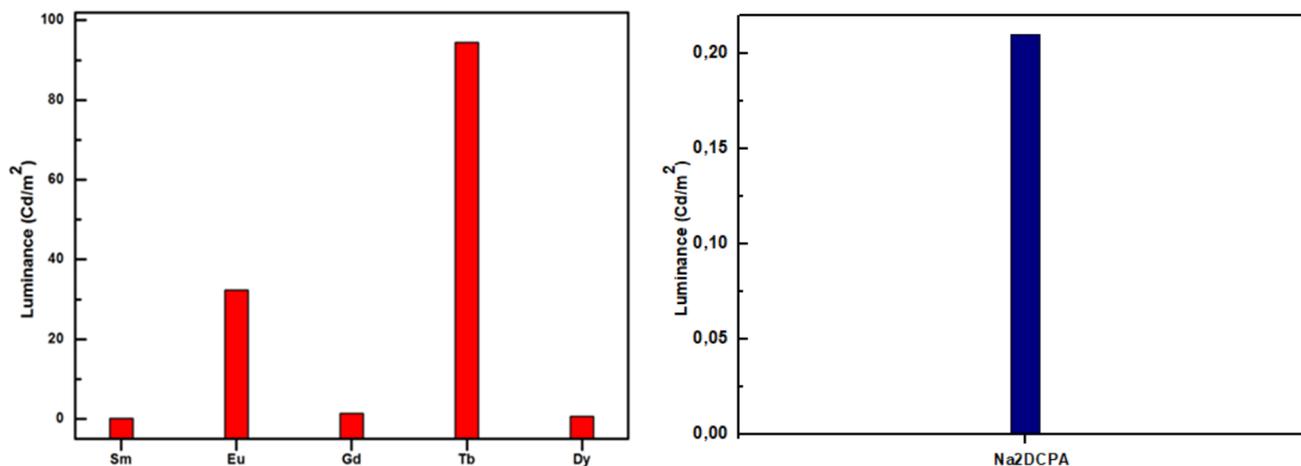


Figure VI-44 : Luminance des composés à base de Sm, Eu, Tb, Dy et Gd (à gauche) et du sel de ligand Na₂(dcpa).4H₂O (à droite) sous excitation UV à 312 nm.

Afin d'évaluer l'intérêt potentiel des polymères de coordination des composés homo-nucléaires de formule chimique générale [Ln₂(dcpa)₃(H₂O)₅.3H₂O]_∞, nous avons comparé la variation de la luminescence en fonction de la température pour le composé à base de Tb.

Les coordonnées colorimétriques ont été mesurées au Fluorolog III sur la poudre microcristalline du composé homo-nucléaire à base de terbium à différentes températures sous irradiation UV à 302 nm (Tableau VI-19 et Figure VI-45).

Tableau VI-19 : Coordonnées colorimétriques à différentes températures sous irradiation à 302 nm du composé [Tb₂(dcpa)₃(H₂O)₅.3H₂O]_∞.

Température (K)	x	y	Température (K)	X	y
77	0,3308	0,5976	200	0,3335	0,5972
100	0,3314	0,5981	220	0,3325	0,5983
120	0,3327	0,5971	240	0,3335	0,5974
140	0,3335	0,5963	260	0,3319	0,5994
160	0,3332	0,5973	280	0,3331	0,5976
180	0,333	0,5975	300	0,3344	0,5978

Ces résultats révèlent que les coordonnées colorimétriques ne varient pratiquement pas avec la température.

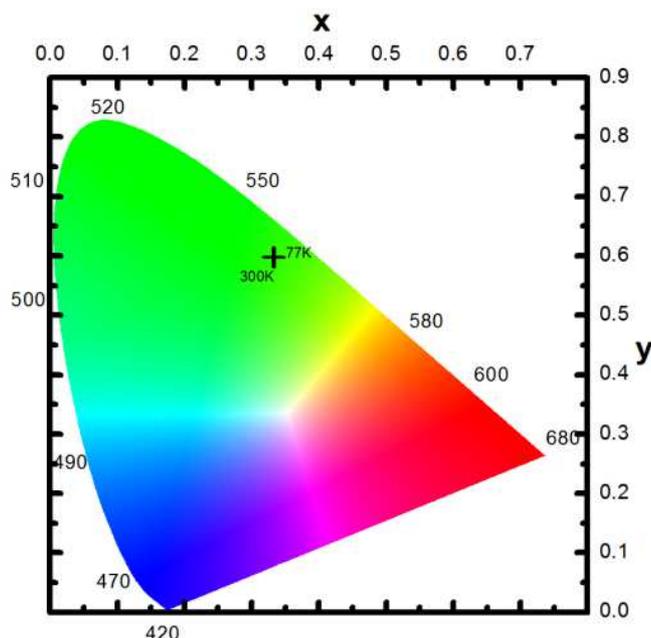


Figure VI-45 : coordonnées colorimétriques à différentes températures du composé $[Tb_2(dcpa)_3(H_2O)_{5.3}H_2O]_{\infty}$ sous irradiation à 302 nm.

Les spectres d'émission à l'état solide du composé homo-nucléaire $[Tb_2(dcpa)_3(H_2O)_{5.3}H_2O]_{\infty}$ ont été enregistrés au Fluorolog III (Figure VI-46).

Ces spectres confirment que la luminescence des ions lanthanides (Tb^{3+}) ne varie pratiquement pas en fonction de la température. Pour chaque spectre, les contributions qui peuvent être attribuées à la luminescence des ions lanthanides (Tb^{3+}) ont été estimées et intégrées (Figure VI-46).

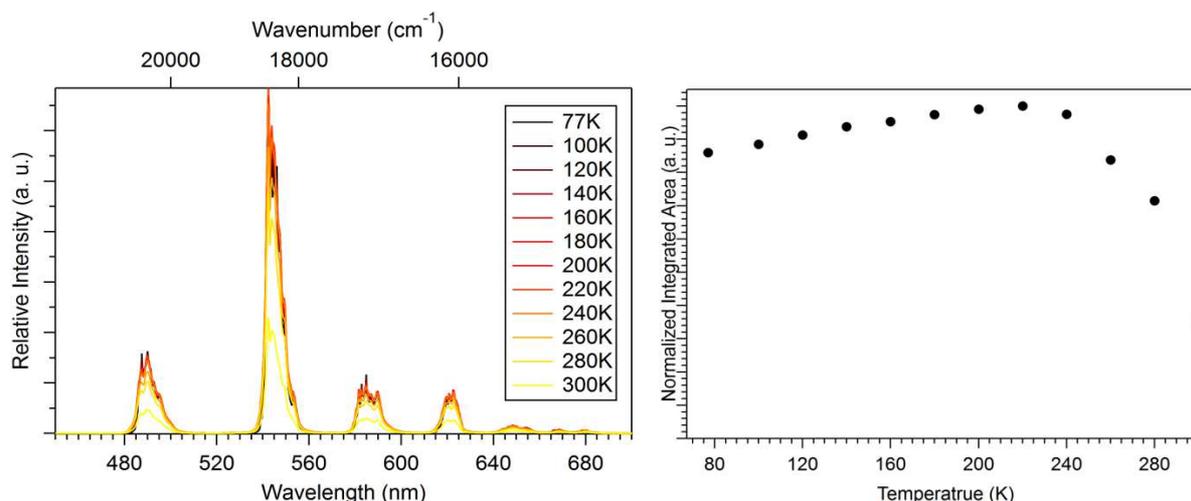


Figure VI-46 : Spectres d'émission (à gauche) et variation de l'intensité intégrées (à droite) en fonction de la température du composé $[Tb_2(dcpa)_3(H_2O)_{5.3}H_2O]_{\infty}$ sous irradiation à 302 nm.

Dans le cas du spectrophotomètre Fluorolog III utilisé au laboratoire, le délai minimal entre la mesure et le pulse est de 20 μ s. Autrement dit, tous les temps de vie observés inférieurs

à 20 μ s ne sont pas mesurables. Dans notre cas, le temps de vie des composés à base de samarium et dysprosium ne peut pas être mesuré.

Les durées de vie de luminescence τ_{obs} des composés à base de terbium et d'euporium ont été mesurées. L'allure de décroissance mono-exponentielle de ces courbes de durée de vie est représentée dans les Figures VI-47 et VI-48.

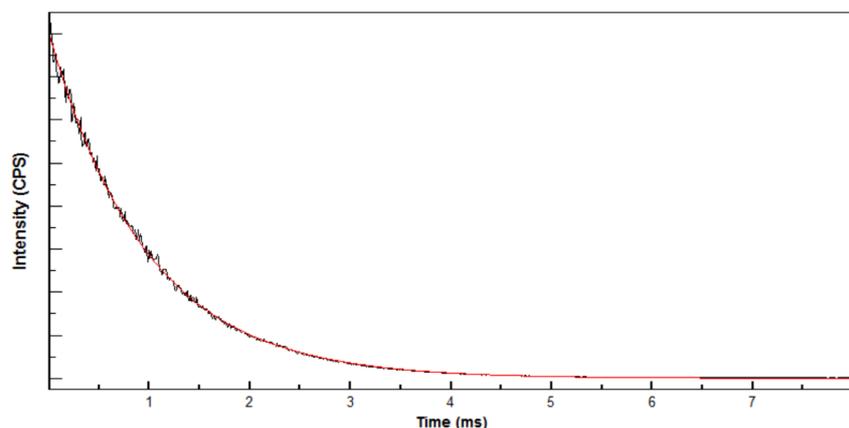


Figure VI-47 : Durée de vie des terres rares dans le polymère de coordination à base de terbium.

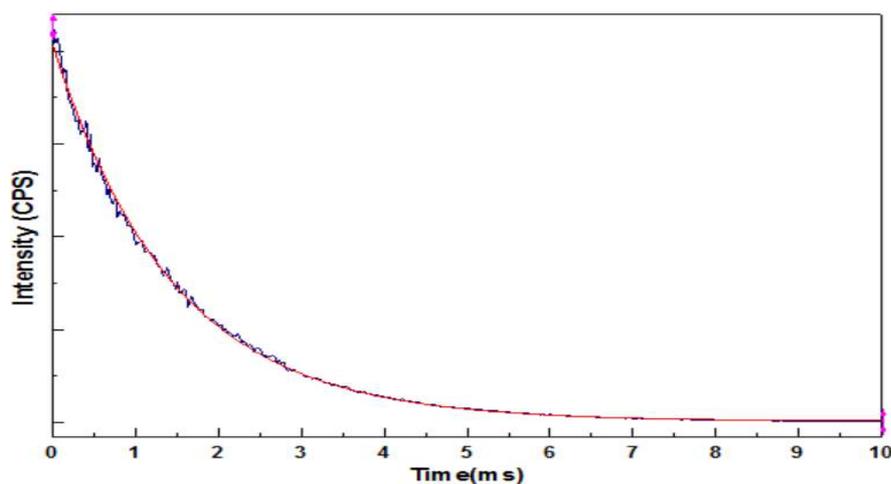


Figure VI-48 : Durée de vie des terres rares dans le polymère de coordination à base d'euporium.

VI.9 Propriétés de luminescence des composés hétéro-nucléaires.

Il a été démontré que, en raison de leurs propriétés chimiques similaires,^[37] il est possible de substituer un ion lanthanide par un autre et donc d'obtenir un polymère de coordination hétéro-nucléaire lorsque les deux polymères de coordination homo-nucléaires correspondant présentent la même structure cristalline.^[25,30,38] Des polymères de coordination hétéro-nucléaires ont été préparés dans le cadre de cette étude. Leur synthèse est la même que celle décrite précédemment pour les composés à base de lanthanides. La seule différence est que la solution de chlorure de lanthanide aqueuse est remplacée par une solution aqueuse du

mélange approprié de chlorure de lanthanides. Le rapport relatif entre les différents ions lanthanides a été estimé par des mesures de Microscopie Electronique à balayage (MEB).

VI.9.1 Polymères de coordination des composés hétéro-nucléaires [Tb_{2-2x}Y_{2x}(dcpa)₃(H₂O)₅.3H₂O]_∞ et [Tb_{2-2x}Eu_{2x}(dcpa)₃(H₂O)₅.3H₂O]_∞ avec 0 ≤ x ≤ 1.

Les polymères de coordination hétéro-nucléaires contenant les ions Tb³⁺ ou Eu³⁺ (optiquement actifs) et les ions Gd³⁺ ou Y³⁺ (optiquement inactifs) ont été synthétisés dans le but d'étudier leurs propriétés de luminescence. Nous rappelons que, l'addition aléatoire d'ions lanthanides optiquement inactifs dans une structure, provoque une augmentation de la distance moyenne entre les ions terres rares optiquement actifs mais ne modifie pas la structure. Cette augmentation de la distance est très bénéfique lorsque les distances métal-métal sont inférieures à 10 Å^[4,31,39-41], car au-delà de cette valeur le transfert d'énergie métal-métal devient moins efficace.

VI.9.1.a Composés [Tb_{2-2x}Y_{2x}(dcpa)₃(H₂O)₅.3H₂O]_∞

Une série de composés hétéro-nucléaires de formule chimique générale [Tb_{2-2x}Y_{2x}(dcpa)₃(H₂O)₅.3H₂O]_∞ avec 0 ≤ x ≤ 1 a été préparée. Sur la base de leur diffraction des rayons X sur poudre tous les composés de la série ont été supposés être isostructuraux au composé [Er₂(dcpa)₃(H₂O)₅.3H₂O]_∞ (Figure VI-49). Les poudres ont été observées au Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et une analyse élémentaire a été réalisée pour chacune d'elles. La composition des composés a été estimée sur la base de mesures à la microanalyse par Energie Dispersive de rayons X (EDX). Même si cette technique induit une erreur qui peut être estimée entre 1 et 2%, les résultats mettent en évidence que l'on a une très faible différence entre les résultats théoriques (composition de la solution de départ) et les compositions expérimentales (composition du solide obtenu). Ces mesures ont été effectuées sur une dizaine de cristallites de chaque échantillon et sur plusieurs échantillons par composé de façon à bien vérifier la reproductibilité des mesures et l'homogénéité des poudres. Les résultats théoriques qui figurent dans le tableau VI-20 correspondent aux quantités stoechiométriques introduites lors des synthèses. Ces résultats montrent qu'il est possible de synthétiser des composés hétéro-nucléaires de composition parfaitement contrôlée et pour lesquels toutes les cristallites possèdent exactement la même composition.

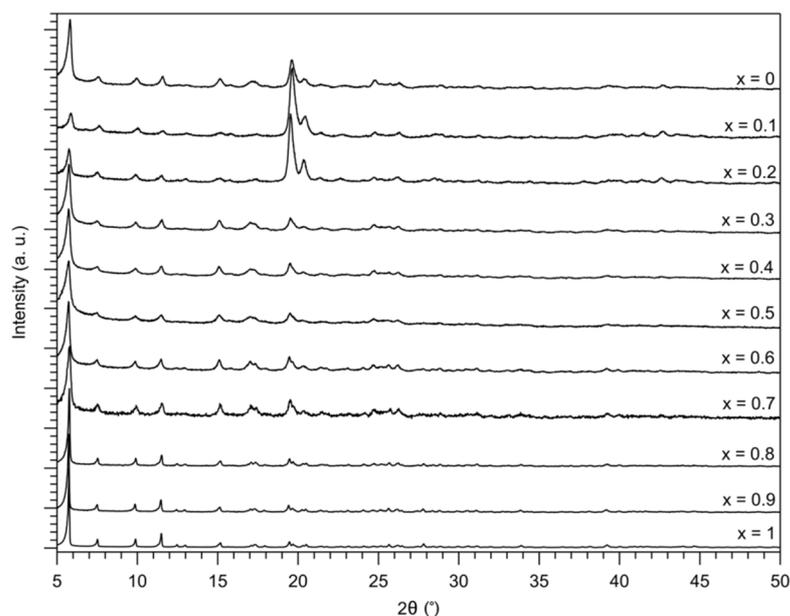


Figure VI-49 : Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre des composés de formule chimique générale $[Tb_{2-2x}Y_{2x}(dcpa)_3(H_2O)_5.3H_2O]_{\infty}$ avec $0 \leq x \leq 1$.

Tableau VI-20 : Proportions atomiques théoriques (*) et expérimentales (†) de chacune des terres rares dans les composés hétéro-nucléaires $[Tb_{2-2x}Y_{2x}(dcpa)_3(H_2O)_5.3H_2O]_{\infty}$ avec $0 \leq x \leq 1$

x	Rapports théoriques (%) [*]		Rapports expérimentaux (%) [†]	
	Tb	Y	Tb	Y
0,1	90	10	91(1)	9(1)
0,2	80	20	82(1)	18(1)
0,3	70	30	72(1)	28(1)
0,4	60	40	60(1)	40(1)
0,5	50	50	54(1)	46(1)
0,6	40	60	41(1)	59(1)
0,7	30	70	35(1)	65(1)
0,8	20	80	24(1)	76(1)
0,9	10	90	9(1)	91(1)

* Composition relative en ions lanthanide dans la solution de chlorure de lanthanide de départ.

† Composition relative en ions lanthanide dans la poudre microcristalline résultante.

Les spectres de luminescence (émission) ont été enregistrés et leurs intensités intégrées calculées (Figure VI-50).

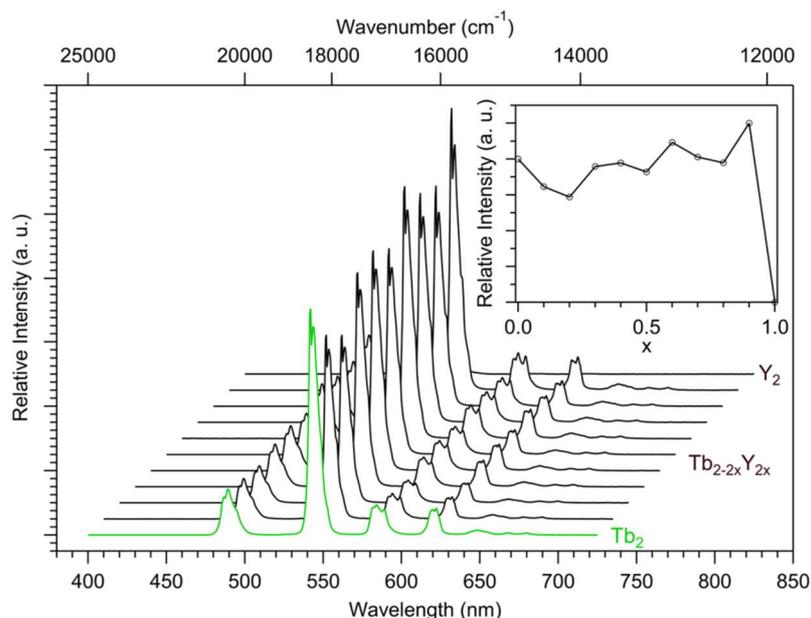


Figure VI-50 : Spectres d'émission de $[Tb_{2-2x}Y_{2x}(dcpa)_3(H_2O)_5.3H_2O]_{\infty}$ avec $0 \leq x \leq 1$ en fonction de x ($\lambda_{exc} = 302 \text{ nm}$) à 293 K. En insert: variation de l'intensité de luminescence en fonction de la teneur en ion terbium.

Comme attendu, ces spectres montrent clairement que la dilution des ions Tb³⁺ par les ions Y³⁺ optiquement non actifs provoque une augmentation de la luminescence des ions Tb³⁺. La luminescence la plus intense est observée pour le composé $[Tb_{0,2}Y_{1,8}(dcpa)_3(H_2O)_5.3H_2O]_{\infty}$, c'est-à-dire $x = 0,9$. Cette valeur est en bon accord avec la règle empirique qui indique que les transferts d'énergie intermétalliques sont moins efficaces lorsque les ions lanthanides sont loin de plus de 10 Å les uns des autres. En effet, cette structure cristalline peut être décrite comme la superposition de couches moléculaires séparées par plus de 13 Å. Au contraire, dans une couche moléculaire, chaque ion lanthanide est entouré de 10 autres ions lanthanides qui se trouvent à moins de 10 Å (Schéma VI-6). Par conséquent, selon ce modèle assez grossier, le maximum d'intensité de la luminescence est attendu pour $x = 0,9$.^[23]

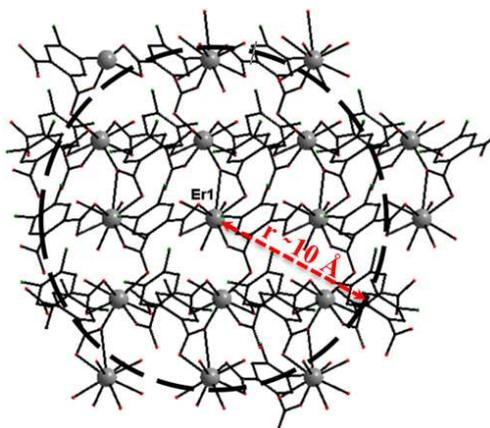


Schéma VI-6 : Représentation schématique du voisinage d'un ion Er³⁺ dans une couche moléculaire de $[Er_2(dcpa)_3(H_2O)_5.3H_2O]_{\infty}$. Le rayon du cercle en pointillés est 10 Å.

VI.9.1.b Composés [Tb_{2-2x}Eu_{2x}(dcpa)₃(H₂O)₅.3H₂O]_∞.

Les composés hétéro-nucléaires de formule chimique générale [Tb_{2-2x}Eu_{2x}(dcpa)₃(H₂O)₅.3H₂O]_∞ avec 0 ≤ x ≤ 1 ont également été préparés. Leur composition a été estimée sur la base des mesures MEB (Tableau VI-21). Les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre montrent que les composés pour x ≤ 0,5 sont isostructuraux à [Er₂(dcpa)₃(H₂O)₅.3H₂O]_∞ (Figure VI-51) alors que ceux avec x ≥ 0,6 sont isostructuraux aux composés à base de lanthanides les plus légers (La – Sm plus Eu et Gd).

Tableau VI-21 : Proportions atomiques théoriques (*) et expérimentales (†) de chacune des terres rares dans les composés hétéro-nucléaires [Tb_{2-2x}Eu_{2x}(dcpa)₃(H₂O)₅.3H₂O]_∞ avec 0 ≤ x ≤ 1.

x	Rapports théoriques (%)*		Rapports expérimentaux (%)†	
	Tb	Eu	Tb	Eu
0,1	90	10	86(1)	14(1)
0,2	80	20	74(1)	26(1)
0,3	70	30	65(1)	35(1)
0,4	60	40	58(1)	42(1)
0,5	50	50	46(1)	54(1)

* Composition relative en ions lanthanide dans la solution de chlorure de lanthanide de départ.

† Composition relative en ions lanthanide dans la poudre microcristalline résultante.

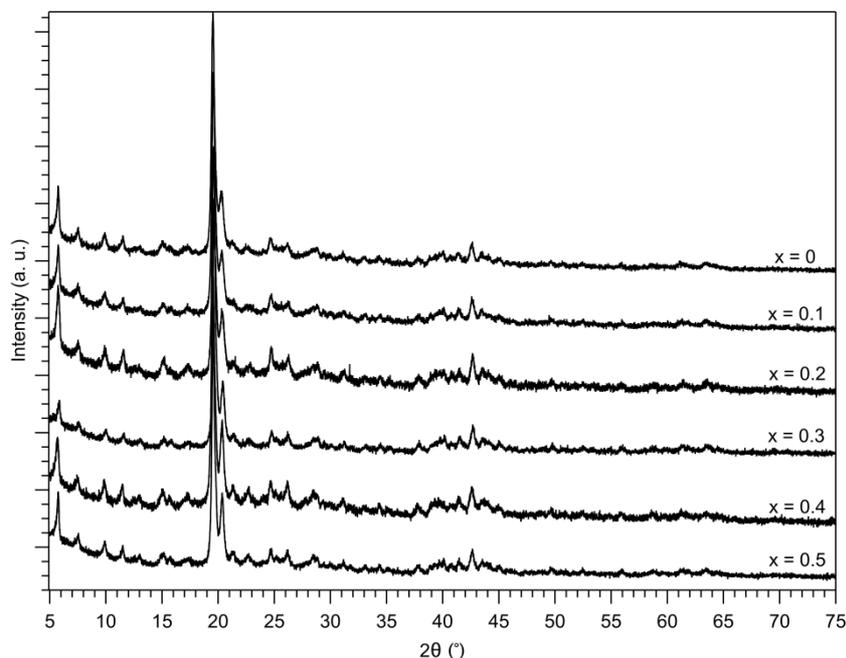


Figure VI-51 : Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre de composés de formule chimique générale [Tb_{2-2x}Eu_{2x}(dcpa)₃(H₂O)₅.3H₂O]_∞ avec 0 ≤ x ≤ 0,5.

Dans ce qui suit, nous avons focalisé notre attention sur les composés avec x ≤ 0,5 en raison de leur isostructuralité avec la structure cristalline connue. Parce que les distances

intermétalliques entre les ions lanthanides, qui appartiennent à un même plan moléculaire, sont courtes, les transferts d'énergie intermétalliques sont censés être efficaces et par conséquent, il doit être possible d'observer un important transfert d'énergie intermétallique du Tb³⁺ vers l'Eu³⁺. En conséquence, cela pourrait permettre d'obtenir une luminescence rouge dans cette famille de composés, bien que le composé à base d'euporium ne fasse pas partie de la série des composés isostructuraux à [Er₂(dcpa)₃(H₂O)₅.3H₂O]_∞. En effet, les spectres d'excitation (Figure VI-52) montrent que le pic caractéristique du Tb³⁺ centré à 542 nm (⁵D₄ → ⁷F₅) diminue brutalement et disparaît presque dès que *x* devient supérieur à 0,2. Dans le même temps, le pic caractéristique de l'Eu³⁺ centré à 615 nm (⁵D₀ → ⁷F₂) augmente et atteint un maximum pour *x* = 0,1 et diminue ensuite lentement bien que la teneur en Eu³⁺ continue d'augmenter (pour *x* > 0,1). Ceci suggère que l'alimentation des niveaux luminescents des ions Eu³⁺ est plus efficace via un transfert d'énergie en deux étapes du niveau excité du ligand vers le Tb³⁺ puis vers l'Eu³⁺ que via un transfert direct du ligand vers l'euporium (Figure VI-53).^[22] Ce résultat était inattendu et, à notre connaissance, jamais décrit auparavant.

La luminance et les coordonnées colorimétriques ont été réalisées sur les poudres microcristallines des composés hétéro-nucléaires de formule chimique générale [Tb_{2-2x}Eu_{2x}(dcpa)₃(H₂O)₅.3H₂O]_∞ avec 0 ≤ *x* ≤ 0,5 sous forme de pastilles sous une excitation UV à 312 nm (Tableau VI-22 et Figure VI-54)

Tableau VI-22 : Coordonnées colorimétriques et luminance des composés de formule chimique générale [Tb_{2-2x}Eu_{2x}(dcpa)₃(H₂O)₅.3H₂O]_∞ avec 0 ≤ *x* ≤ 0,5 sous excitation UV à 312 nm.

Composés	Coordonnées colorimétriques		Luminances	
	X	Y	Intensité Lumineuse (Cd/m ²)	Flux lumineux (mW/cm ²)
0	0,34368	0,58347	89,20	0,694
0,1	0,51639	0,45698	32,50	0,688
0,2	0,65321	0,34513	27,50	0,693
0,3	0,65949	0,33909	21,80	0,686
0,4	0,66284	0,33554	18,60	0,706
0,5	0,65657	0,34265	59,25	0,703

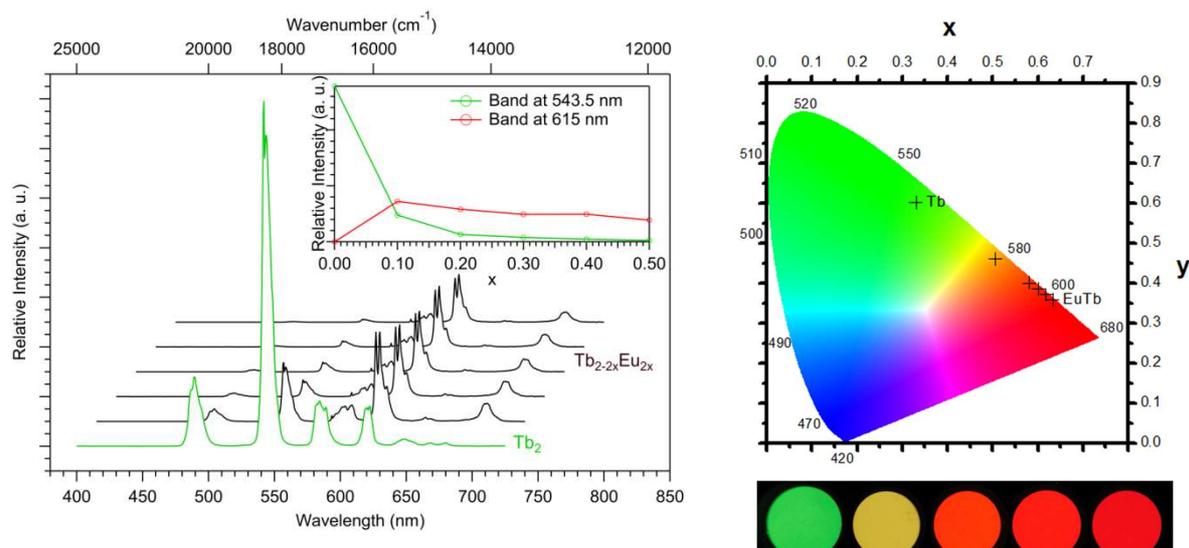


Figure VI-52 : A gauche, Spectres de luminescence de $[Tb_{2-2x}Eu_{2x}(dcpa)_3(H_2O)_5 \cdot 3H_2O]_{\infty}$ avec $0 \leq x \leq 0,5$ en fonction de x ($\lambda_{exc} = 302$ nm) à 293 K. En insert, intensités intégrées des principaux pics d'émission caractéristiques de Tb^{3+} et Eu^{3+} centrés à 543,5 nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$) et 615 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) respectivement. A droite, Coordonnées colorimétriques ($\lambda_{exc} = 302$ nm) (en haut) et image (Photos des pastilles) ($\lambda_{exc} = 312$ nm) (en bas) de $[Tb_{2-2x}Eu_{2x}(dcpa)_3(H_2O)_5 \cdot 3H_2O]_{\infty}$ avec $0 \leq x \leq 0,5$ sous irradiation UV à 293 K.

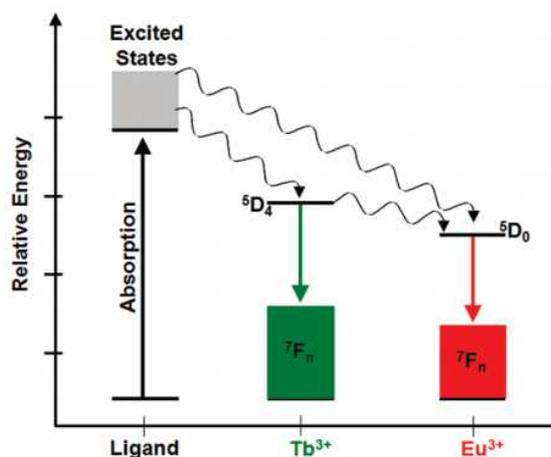


Figure VI-53 : Schéma représentant le transfert d'énergie du ligand vers le métal et la désexcitation intermétallique terbium(III) → europium(III).

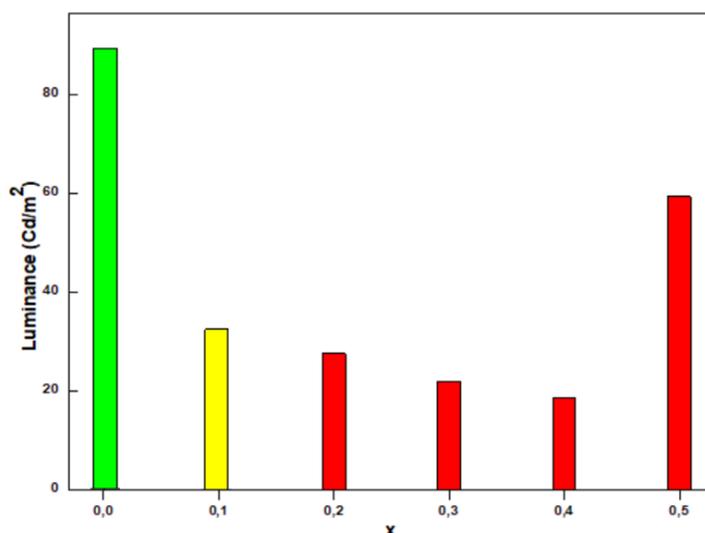


Figure VI-54 : Luminance des composés $[Tb_{2-2x}Eu_{2x}(dcpa)_3(H_2O)_5 \cdot 3H_2O]_{\infty}$ avec $0 \leq x \leq 0,5$ sous excitation UV à 312 nm.

L'efficacité du transfert d'énergie du Terbium vers l'Europium (η_{ET}) peut être estimée en utilisant la relation:

$$\eta_{ET} = 1 - \frac{\tau_{obs}}{\tau_0} \quad (1)$$

Où τ_{obs} et τ_0 sont les durées de vie luminescentes mesurées en présence et en l'absence d'un ion accepteur.^[32] Par conséquent, les spectres d'excitation et d'émission de $[Tb_{1,6}Eu_{0,4}(dcpa)_3(H_2O)_5 \cdot 3H_2O]_{\infty}$ et $[Tb_{1,6}Y_{0,4}(dcpa)_3(H_2O)_5 \cdot 3H_2O]_{\infty}$ (Figures VI-55 et VI-56, respectivement) ont été enregistrés et leurs rendements quantiques globaux ($Q_{Ln^{3+}}^{Ligand}$) ainsi que leurs durées de vie de luminescence mesurés. Les résultats sont rassemblés dans le tableau VI-23. En outre, les spectres d'excitation et d'émission de $[Y_{1,6}Eu_{0,4}(dcpa)_3(H_2O)_5 \cdot 3H_2O]_{\infty}$, qui sont isostructuraux à $[Er_2(dcpa)_3(H_2O)_5 \cdot 3H_2O]_{\infty}$ (Figure VI-57 et Tableau VI-24), ont également été enregistrés (Figure VI-58) et l'ensemble des rendements quantiques et durée de vie de luminescence mesurés (Tableau VI-24).

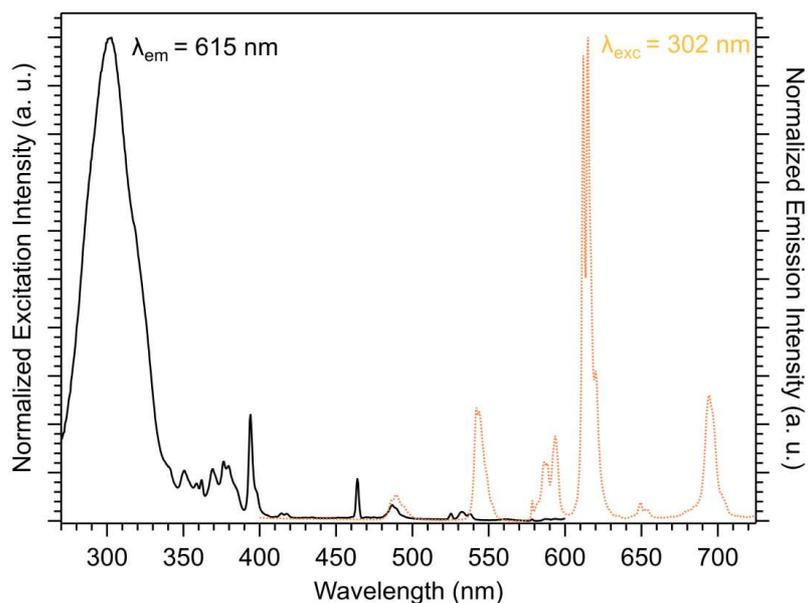


Figure VI-55 : Spectres d'excitation ($\lambda_{em} = 615 \text{ nm}$) et d'émission ($\lambda_{exc} = 302 \text{ nm}$) à l'état solide du composé $[\text{Tb}_{1,6}\text{Eu}_{0,4}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_{5.3}\text{H}_2\text{O}]_{\infty}$ à 293 K.

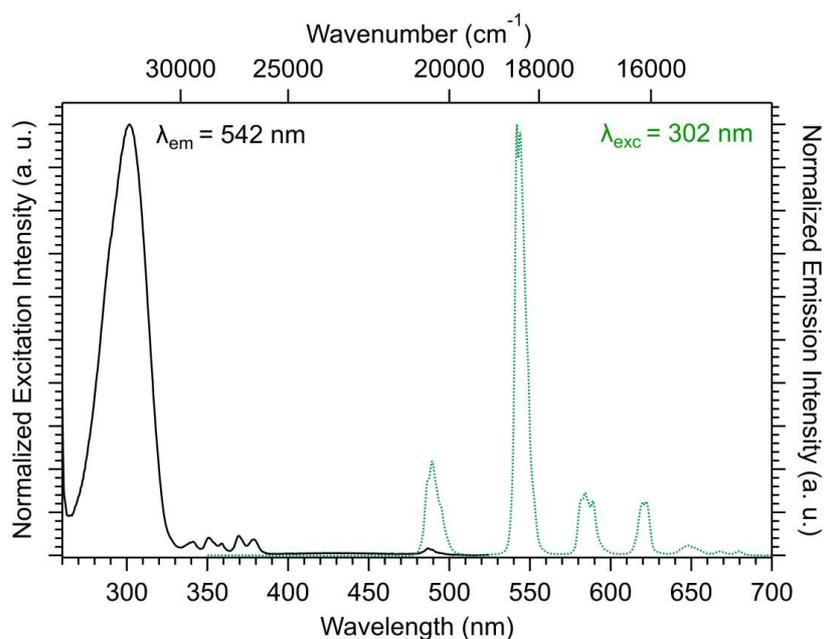


Figure VI-56 : Spectres d'excitation ($\lambda_{em} = 542 \text{ nm}$) et d'émission ($\lambda_{exc} = 302 \text{ nm}$) à l'état solide du composé $[\text{Tb}_{1,6}\text{Y}_{0,4}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_{5.3}\text{H}_2\text{O}]_{\infty}$ à 293 K.

Tableau VI-23 : Rendements quantiques globaux et durée de vie de luminescence pour $[\text{Ln}_{1,6}\text{Ln}'_{0,4}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_{5.3}\text{H}_2\text{O}]_{\infty}$ avec $\text{Ln} = \text{Tb}$ ou Y et $\text{Ln}' = \text{Eu}$ ou Y .

	Tb^{3+}		Eu^{3+}	
	$Q_{\text{Tb}^{3+}}^{\text{Ligand}}$ (%)	τ_{obs} (ms)	$Q_{\text{Eu}^{3+}}^{\text{Ligand}}$ (%)	τ_{obs} (ms)
$[\text{Tb}_{1,6}\text{Eu}_{0,4}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_{5.3}\text{H}_2\text{O}]_{\infty}$	3,0(1)	0,21(1)	14,9(1)	0,43(1)
$[\text{Tb}_{1,6}\text{Y}_{0,4}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_{5.3}\text{H}_2\text{O}]_{\infty}$	81(1)	0,92(1)	—	—
$[\text{Y}_{1,6}\text{Eu}_{0,4}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_{5.3}\text{H}_2\text{O}]_{\infty}$	—	—	15,0(1)	058(1)

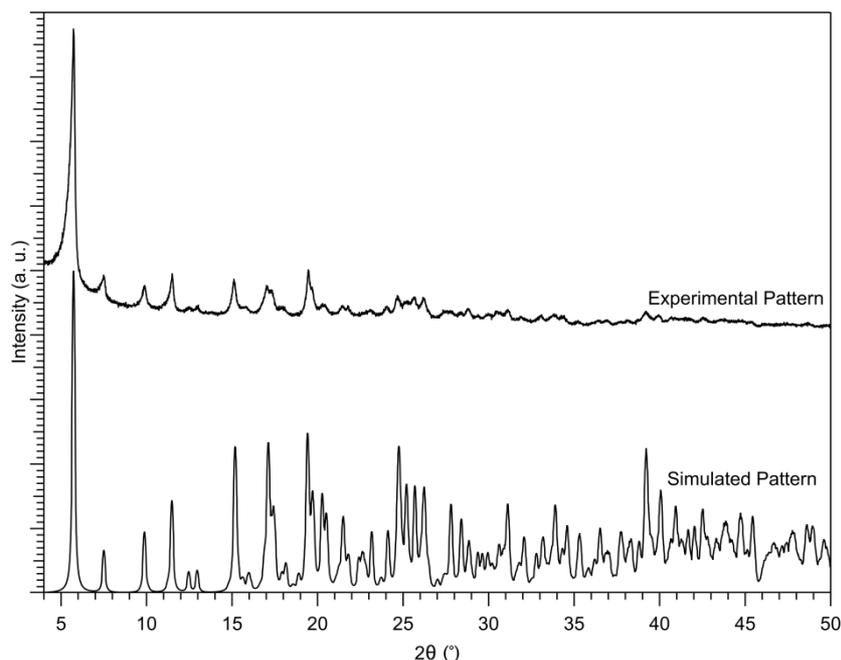


Figure VI-57 : Diagramme expérimental de diffraction des rayons X sur poudre de $[Y_{1.6}Eu_{0.4}(dcpa)_3(H_2O)_{5.3}H_2O]_{\infty}$ ($T = 300$ K) et modèle simulé de la structure cristalline de $[Er_2(dcpa)_3(H_2O)_{5.3}H_2O]_{\infty}$ ($T = 150$ K).

Tableau VI-24 : Teneur relative en lanthanides dans les polymères de coordination hétéro-nucléaires

$[Y_{1.6}Eu_{0.4}(dcpa)_3(H_2O)_{5.3}H_2O]_{\infty}$							
Ratio théoriques (%) [*]				Ratio expérimentaux (%) [†]			
Y		Eu		Y		Eu	
80		20		79(1)		21(1)	
$[Y_{1.8}Nd_{0.2}(dcpa)_3(H_2O)_{5.3}H_2O]_{\infty}$							
Ratio théoriques (%) [*]				Ratio expérimentaux (%) [†]			
Y		Nd		Y		Nd	
90		10		89(1)		11(1)	
$[Y_{0.4}Tb_{1.26}Eu_{0.14}Nd_{0.2}(dcpa)_3(H_2O)_{5.3}H_2O]_{\infty}$							
Ratio théoriques (%) [*]				Ratio expérimentaux (%) [†]			
Y	Tb	Eu	Nd	Y	Tb	Eu	Nd
20	63	7	10	18(1)	62(1)	8(1)	14(1)

* Teneur en ions lanthanides dans la solution de chlorures de lanthanides de départ.

† Teneur en ions lanthanides dans la poudre microcristalline résultante.

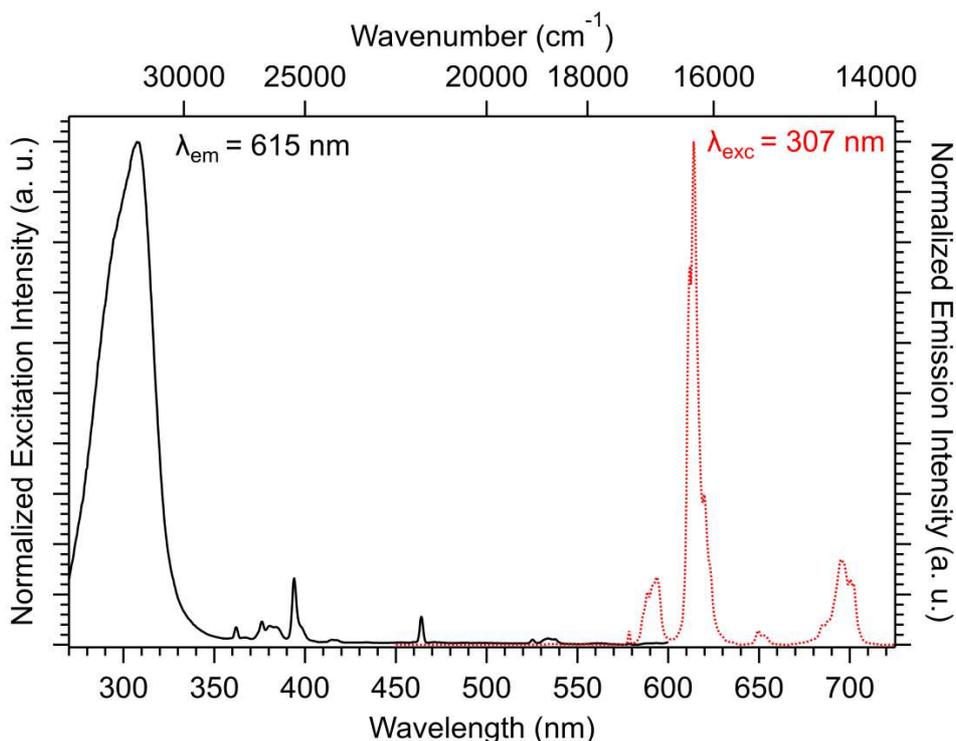


Figure VI-58 : Les spectres d'excitation ($\lambda_{em} = 615 \text{ nm}$) et d'émission ($\lambda_{exc} = 307 \text{ nm}$) à l'état solide de $[Y_{1.6}Eu_{0.4}(dcpa)_3(H_2O)_{5.3}H_2O]_{\infty}$ à 293 K.

Ce tableau VI-23 montre clairement que le transfert d'énergie intermétallique Tb^{3+} vers Eu^{3+} est particulièrement efficace dans ces composés: $Q_{Tb^{3+}}^{Ligand}$ diminue d'environ 80% à 3% lorsque Y^{3+} est remplacé par Eu^{3+} et $Q_{Eu^{3+}}^{Ligand}$ reste stable autour de 15% lorsque Y^{3+} est remplacé par Tb^{3+} . L'efficacité du transfert d'énergie (η_{ET}) peut être estimée à 77% selon la relation (1). Cette valeur élevée soutient l'hypothèse que l'alimentation du niveau d'énergie de luminescence des ions Eu^{3+} est plus efficace via le transfert d'énergie intermétallique Tb^{3+} vers Eu^{3+} que par "effet d'antenne" direct Ligand vers Eu^{3+} (Figure VI-59). Malheureusement, il n'a pas été possible d'évaluer les rendements quantiques intrinsèques pour les ions Tb^{3+} ni pour les ions Eu^{3+} . Cela est lié aux premiers états excités singulets qui se recouvrent avec les bandes d'absorption 4f-4f centrées à 379 nm pour Tb^{3+} et à 395 nm pour Eu^{3+} . En effet, même si les bandes d'absorption du ligand sont faibles, elles sont plus fortes que les transitions interdites 4f-4f.

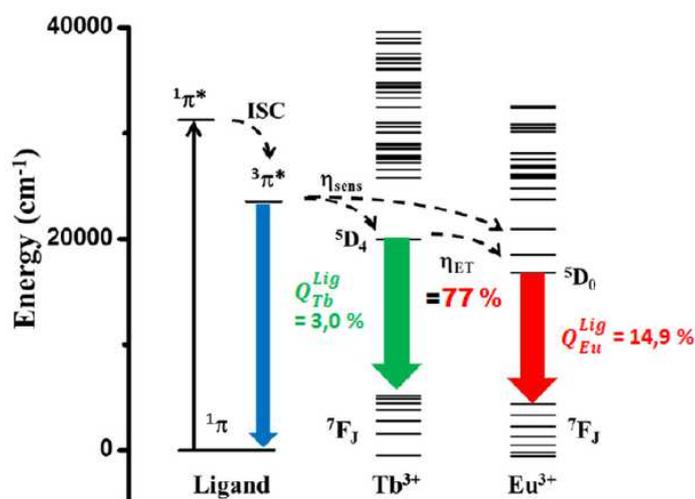


Figure VI-59 : Schéma représentant le transfert d'énergie du ligand vers le métal et la désexcitation intermétallique terbium(III) vers europium(III) dans le composé [Tb_{1,6}Eu_{0,4}(dcpa)₃(H₂O)₅.3H₂O]_∞.

VI.9.2 Polymères de coordination hétéronucléaires [Y_{1,8}Nd_{0,2}(dcpa)₃(H₂O)₅.3H₂O]_∞ avec émission dans l'infrarouge (IR).

Ces résultats montrent que les lanthanides légers peuvent être incorporés à ce système à condition que leurs taux de dopage restent raisonnablement bas. Dans le but de tester la capacité d'émission IR de ce système, le composé [Y_{1,8}Nd_{0,2}(dcpa)₃(H₂O)₅.3H₂O]_∞ a été préparé. En raison de sa teneur élevée en Y³⁺, ce composé est isostructural au composé [Er₂(dcpa)₃(H₂O)₅.3H₂O]_∞ (Figure VI-60 et Tableau VI-24). Ses spectres d'excitation et d'émission ont été enregistrés (Figure VI-61) à température ambiante.

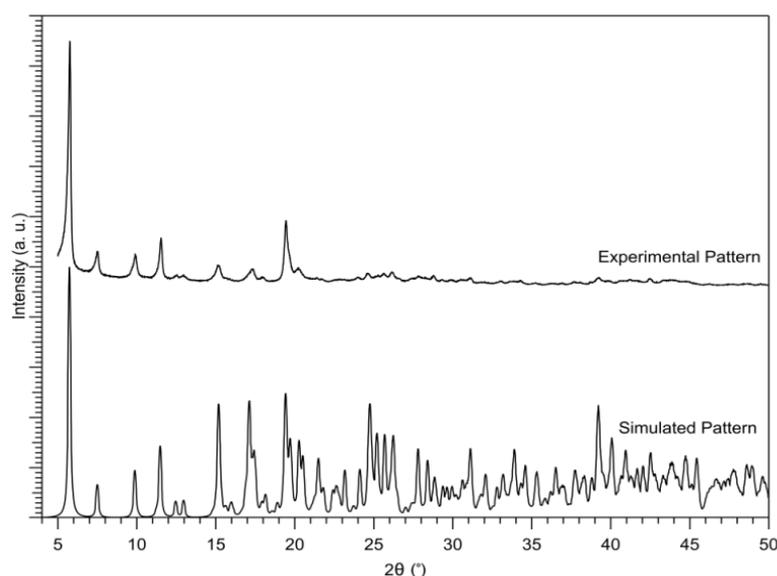


Figure VI-60 : Diagramme expérimental de diffraction des rayons X sur poudre de [Y_{1,8}Nd_{0,2}(dcpa)₃(H₂O)₅.3H₂O]_∞ (T = 300 K) et diagramme de diffraction des rayons X simulé à partir de la structure cristalline de [Er₂(dcpa)₃(H₂O)₅.3H₂O]_∞ (T = 150 K).

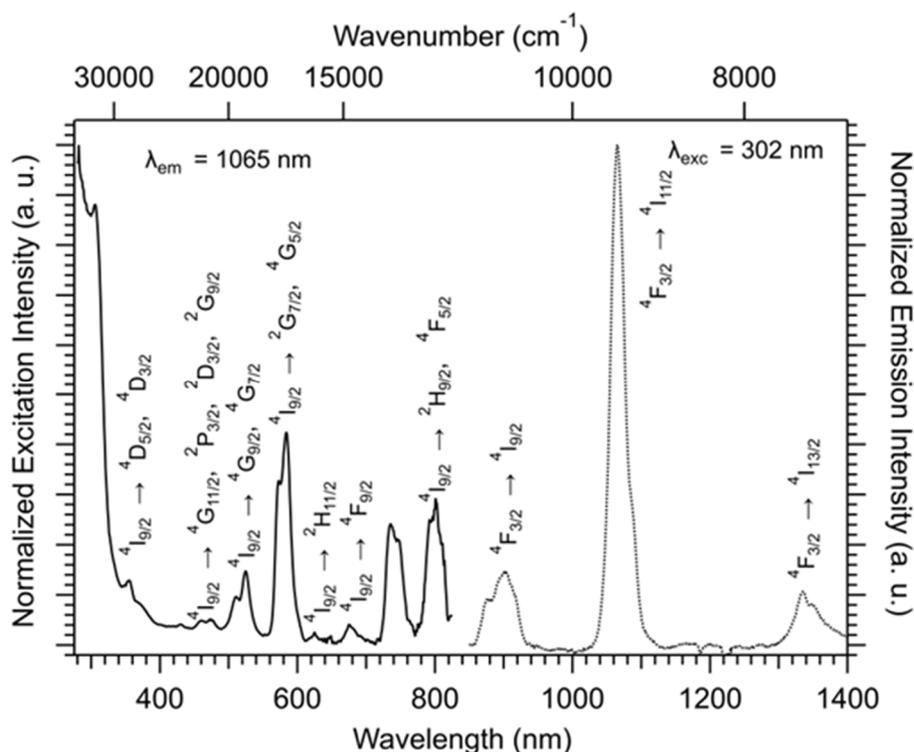


Figure VI-61 : Spectres d'excitation et d'émission de $[Y_{1,8}Nd_{0,2}(dcpa)_3(H_2O)_{5.3}H_2O]_{\infty}$ à 293 K.

Le spectre d'excitation indique que le ligand $(dcpa)^{2-}$ présente un "effet d'antenne" efficace vis-à-vis de l'ion Nd^{3+} . Le spectre d'émission montre que les bandes d'émission classiques du Nd(III) sont attribuées aux transitions ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, ${}^4I_{11/2}$ et ${}^4I_{13/2}$ centrées à 900, 1065 et 1334 nm, respectivement. Le spectre d'excitation montre quelques bandes minces entre 350 et 825 nm correspondant aux transitions f-f pour le Nd(III), comme illustré sur la figure VI-61. Cette émission importante dans la région IR est particulièrement intéressante dans la mesure où l'émission des matériaux multi-luminescents est recherchée. En effet, il ouvre la voie à des polymères de coordination hétéro-poly-nucléaires qui émettraient à la fois dans les domaines du visible et de l'IR sous une irradiation UV unique. En raison de leurs applications techniques potentielles dans le domaine des codes-barres luminescents, les composés de coordination multi-émissifs ont suscité un grand intérêt au cours des dernières années et plusieurs composés intéressants ont été rapportés.^[5,42-45] Cependant, la modulation d'émission était soit induite par une variation de la longueur d'onde d'excitation, soit l'émission était limitée à une plage de longueurs d'onde d'émission limitée. A notre connaissance, les exemples de composés de coordination qui peuvent simultanément (c'est-à-dire, sous le même rayonnement d'excitation) émettre à la fois dans les régions IR et visibles sont rares.

VI.9.3 Polymère de coordination hétéro-nucléaires [Y_{0,4}Tb_{1,26}Eu_{0,14}Nd_{0,2}(dcpa)₃(H₂O)₅.3H₂O]_∞ présentant une double émission dans les régions du visible et de l'IR.

Nous avons préparé le composé [Y_{0,4}Tb_{1,26}Eu_{0,14}Nd_{0,2}(dcpa)₃(H₂O)₅.3H₂O]_∞ dans lequel on s'attend à ce que les ions Y³⁺ agissent comme des espaceurs optiquement inactifs mais aussi contribuent à imposer la structure cristalline. Comme attendu, ce composé est isostructurale à [Er₂(dcpa)₃(H₂O)₅.3H₂O]_∞ (Figure VI-62 et Tableau VI-24). Ces spectres d'excitation et de luminescence ont été enregistrés (Figures VI-63, VI-64 et VI-65).

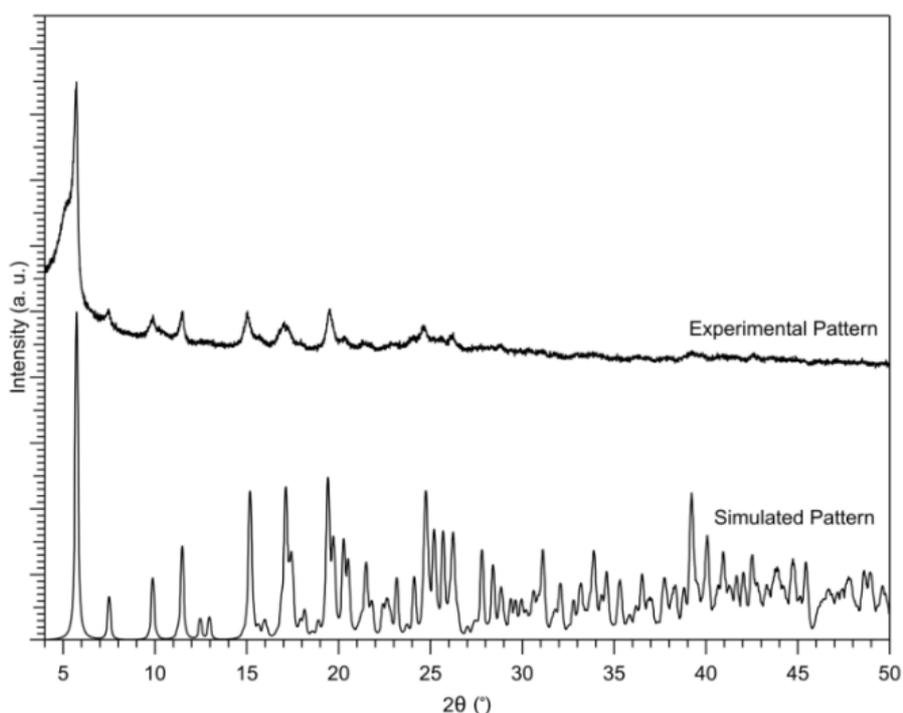


Figure VI-62 : Diagramme expérimental de diffraction des rayons X sur poudre de [Y_{0,4}Tb_{1,26}Eu_{0,14}Nd_{0,2}(dcpa)₃(H₂O)₅.3H₂O]_∞ (T = 300 K) et simulé à partir de la structure cristalline de [Er₂(dcpa)₃(H₂O)₅.3H₂O]_∞ (T = 150 K).

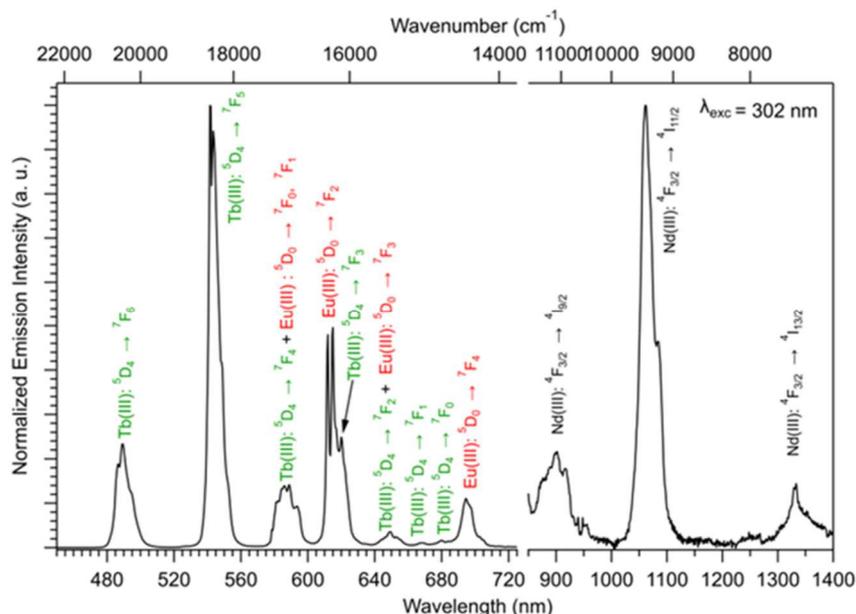


Figure VI-63 : Spectre d'émission dans le visible et spectre d'émission dans l'infra rouge de $[Y_{0,4}Tb_{1,26}Eu_{0,14}Nd_{0,2}(dcpa)_3(H_2O)_5 \cdot 3H_2O]_{\infty}$ à 293 K. $\lambda_{exc} = 302$ nm.

Ces spectres (Figures VI-62 et VI-63) confirment que le ligand (dcpa)²⁻ peut agir comme une "antenne" efficace vis-à-vis de l'Eu³⁺, du Tb³⁺ et du Nd³⁺. Le spectre d'émission présente les pics caractéristiques des trois ions lanthanides optiquement actifs, soit 615 nm pour Eu³⁺, 542 nm pour Tb³⁺ et 1062 nm pour Nd³⁺, avec des intensités importantes. Cela valide le fait que certains composés de cette série peuvent être intéressants dans la mesure où des codes-barres luminescents s'étendant sur une large gamme de longueurs d'onde d'émission sont ciblés.

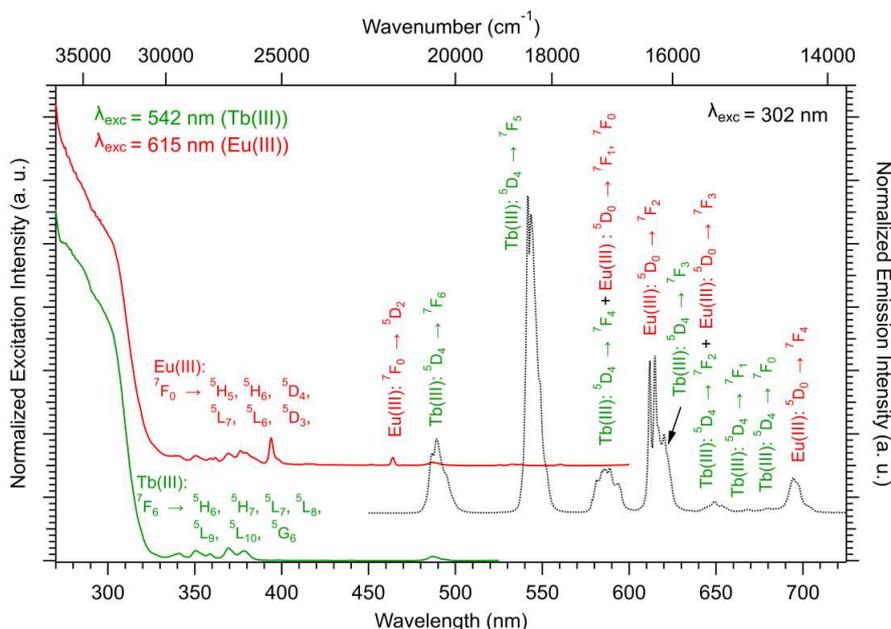


Figure VI-64 : Spectres d'excitation ($\lambda_{em} = 542$ nm, courbe verte et 615 nm, courbe rouge) et d'émission visible ($\lambda_{exc} = 302$ nm, courbe noire) à l'état solide de $[Y_{0,4}Tb_{1,26}Eu_{0,14}Nd_{0,2}(dcpa)_3(H_2O)_5 \cdot 3H_2O]_{\infty}$ à 293 K.

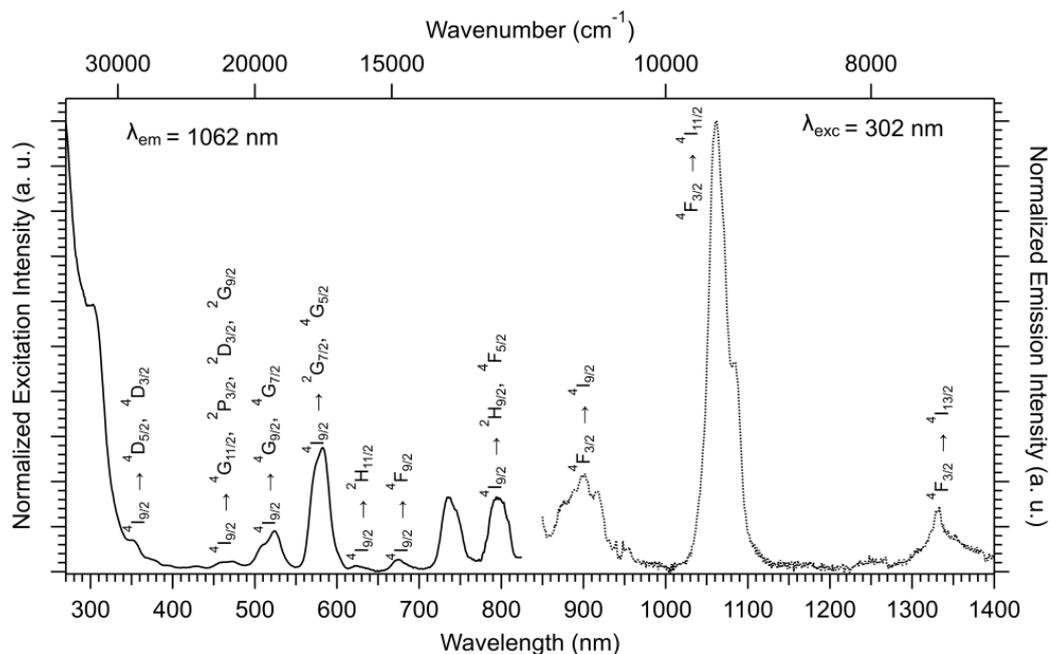


Figure VI-65 : Spectres d'excitation ($\lambda_{em} = 1062 \text{ nm}$) et émission infrarouge ($\lambda_{exc} = 302 \text{ nm}$) à l'état solide de $[Y_{0.4}Tb_{1.26}Eu_{0.14}Nd_{0.2}(dcpa)_3(H_2O)_5 \cdot 3H_2O]_{\infty}$ à 293 K.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit la synthèse d'une famille de polymères de coordination qui présentent des propriétés de luminescence uniques.

Ce système est intéressant d'un point de vue technologique. En jouant sur la composition et sur la nature des différentes entités des composés hétéro-nucléaires, il est possible de concevoir un système fortement luminescent à faible coût. Cette famille de composés est d'un grand intérêt pour le domaine des marqueurs et codes-barres luminescents.

D'un point de vue plus académique, ce système modèle offre la possibilité de concevoir des matériaux uniques en jouant sur les transferts énergétiques à travers les entités hétéro-nucléaires.

Références bibliographiques :

- [1] G. Smith and U. D. Wermuth, *J. Chem. Crystallogr.*, 40, 151-155, **2010**.
- [2] H. W. Cui, Y. F. Xia, X. X. Xiang, S. H. Qin, and E. C. Yang, *Chin. J. Struct. Chem.*, 1862-1868, **2015**.
- [3] Y. Zorlu and H. Can, *J. Mol. Struct.*, 1076, 629-638, **2014**.
- [4] S. Freslon, Y. Luo, G. Calvez, C. Daiguebonne, O. Guillou, K. Bernot, V. Michel and X. Fan, *Inorg. Chem.*, 53, 1217-1228, **2014**.
- [5] X. Fan, S. Freslon, C. Daiguebonne, G. Calvez, Le Polles, K. Bernot, and O. Guillou, *J. Mater. Chem. C*, 2, 5510, **2014**.
- [6] S. Shaw, A. Blum, R. Weber, K. Kannan, D. Rich, D. Lucas, C. P. Koshland, D. Dobraca, S. Hanson and L. S. Birnbaum, *Rev. Environ. Health*, 25, 261-305, **2010**.
- [7] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, R. Delhez and E. J. Mittenmeijer, **2000**.
- [8] R. Shinley, «the CRYSFIRE System for automatic powder indexing».
- [9] H. T. Varghese, C. Y. Panicker, D. Philip, K. Sreevalsan and V. Anithakumary, *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, 68, 817-822, **2007**.
- [10] W. Minor, M. Cymborowski, Z. Otwinowski, and M. Chruszcz, *Acta Crystallogr. D Biol. Crystallogr.*, 62, 859-866, **2006**.
- [11] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, B. Carrozzini, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori and A. C. Rizzi, *J. Appl. Crystallogr.*, 32, 339-340, **1999**.
- [12] G. M. Sheldrick, and T. R. Schneider, *Macromol. Crystallogr. B*, 319-343, **1997**.
- [13] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.*, 45, 849-854, **2012**.
- [14] D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.*, 21, 836-850, **1953**.
- [15] T. Förster, and John Wiley & Sons, *New-York*, **1960**.
- [16] J.-C. G. Bünzli and S. V. Eliseeva, in *Lanthanide Luminescence*, 7, 1-45, **2010**.
- [17] M. Fourmigué, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 13, 36-45, **2009**.
- [18] G. Cavallo, P. Metrangolo, R. Milani, T. Pilati, A. Priimagi, G. Resnati and G. Terraneo, *Chem. Rev.*, 116, 2478-2601, **2016**.
- [19] S. I. Weissman, *J. Chem. Phys.*, 10, 214-217, **1942**.
- [20] M. Shi, F. Li, T. Yi, D. Zhang, H. Hu, and C. Huang, *Inorg. Chem.*, 44, 8929-8936, **2005**.
- [21] L. Prodi, I. M. Maestri, R. Ziessel and V. Balzani, 30, 3798-3802, **1997**.
- [22] S. Quici, M. Cavazzine, G. Marzanni, I. G. Accors, N. Armaroli, B. Ventura and F. Barigelletti, *Inorg. Chem.*, 44, 529-537, **2005**.
- [23] M. Latvaa, H. Takalob, V.-M. Mikkala, J. C. Rodriguez-Ubisd, and J. Kankarea, *J. Lumin.*, 75, 149-169, **1997**.
- [24] F. J. Steemers, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, E. B. van der Tol, and J. W. Verhoeven, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 9408-9414, **1995**.
- [25] V. Haquin, M. Etienne, C. Daiguebonne, S. Freslon, G. Calvez, K. Bernot, L. Le Polles, S. E. Ashbrook, M. R. Mitchell, J. C. G. Bünzli, and O. Guillou, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 3464-3476, **2013**.
- [26] N. Kerbellec, D. Kustaryono, V. Haquin, M. Etienne, C. Daiguebonne, and O. Guillou, *Inorg. Chem.*, 48, 2837-2843, **2009**.
- [27] M. Kasha, *Discuss. Faraday Soc.*, 9, 14, **1950**.
- [28] H. Qian, M. E. Cousins, E. H. Horak, A. Wakefield, M. D. Liptak, and I. Aprahamian, *Nat. Chem.*, **2016**.
- [29] A. P. Demchenko, V. I. Tomin, and P.-T. Chou, *Chem. Rev.*, 117, 13353-13381, **2017**.

- [30] I. Badiane, S. Freslon, Y. Suffren, C. Daiguebonne, G. Calvez, K. Bernot, M. Camara and O. Guillou, *Cryst. Growth Des.*, 17, 1224-1234, **2017**.
- [31] X. Fan, S. Freslon, C. Daiguebonne, L. Le Polles, G. Calvez, K. Bernot and O. Guillou., *Inorg. Chem.*, 54, 5534-5546, **2015**.
- [32] S. V. Eliseeva and J.-C. G. Bünzli, *Chem Soc Rev*, 39, 189-227, **2010**.
- [33] Y. Suffren B. Golessorkhi, D. Zare, L. Guénée, H. Nozary, S. V. Eliseeva, S. Petoud, A. Hauser, C. Piguet, *Inorg. Chem.*, 55, 9964-9972, **2016**.
- [34] D. Zare, Y. Suffren, L. Guénée, S. V. Eliseeva, H. Nozary, L. Aboshyan-Sorgho, S. Petoud, A. Hauser, C. Piguet, *Dalton Trans.*, 44, 2529-2540, **2015**.
- [35] F.-S. Richardson, *Chem. Rev.*, 82, 541, **1982**.
- [36] N. Sabbatini, M. Guardigli, and J.-M. Lehn, *Coord Chem Rev*, 123, 201-228, **1993**.
- [37] D. G. Karraker, *J. Chem. Educ.*, 47, 424-430, **1970**.
- [38] S. Freslon, Y. Luo, C. Daiguebonne, G. Calvez, K. Bernot, and O. Guillou, *Inorg. Chem.*, 55, 794-802, **2016**.
- [39] V. Haquin, F. Gumy, C. Daiguebonne, J. C.-G. Bunzli, and O. Guillou, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 491, **2009**.
- [40] F. Le Natur, G. Calvez, C. Daiguebonne, O. Guillou, K. Bernot, J. Ledoux, L. Le Polles and C. Roiland, *Inorg. Chem.*, 52, 6720-6730, **2013**.
- [41] Y. Qiu, C. Daiguebonne, J. Liu, R. Zeng, N. Kerbellec, H. Deng and O. Guillou, *Inorganica Chim. Acta*, 360, 3265-3271, **2007**.
- [42] M.-L. Gao, W.-J. Wang, L. Liu, Z.-B. Han, N. Wei, X.-M. Cao, D.-Q. Yuan, *Inorg. Chem.*, 56, 511-517, **2017**.
- [43] B.-B. Du, Y.-X. Zhu, M. Pan, M.-Q. Yue, Y.-J. Hou, K. Wu, L.-Y. Zhang, L. Chen, S.-Y. Yin, Y.-N. Fan, C. Y. Su, *Chem. Commun.*, 51, 12533-12536, **2015**.
- [44] Q.-Y. Yang, M. Pan, S.-C. Wei, K. Li, B.-B. Du, and C.-Y. Su, *Inorg. Chem.*, 54, 5707-5716, **2015**.
- [45] K. A. White, D. A. Chengelis, K. A. Gogick, J. Stehman, N. L. Rosi, and S. Petoud, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 18069-18071, **2009**.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

L'objectif de ce travail était d'obtenir des informations fondamentales sur les propriétés de luminescence des cations 4f à l'état solide utilisant des ligands comportant des atomes donneurs différents et présentant un système π étendu. Ces ligands sont non toxiques, peu coûteux et disponibles dans le commerce. La synthèse des polymères de coordination a été effectuée en milieu aqueux, à température ambiante avec un bon rendement selon les principes de la chimie verte. Sur les différents ligands étudiés durant cette thèse, le ligand H₂dcpa a été utilisé pour la première fois en association avec les terres rares pour la synthèse de polymères de coordination.

Pour cela, plusieurs méthodes d'analyses ont été utilisées à savoir la spectroscopie (infrarouge, colorimétrique, UV-visible, fluorimétrie,...), la diffraction des rayons X sur monocristal et poudre, l'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB), les analyses thermiques (ATG, ATD) et les calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Au cours de ce travail, nous avons obtenu:

- Une structure cristalline tridimensionnelle pour le composé de formule chimique $[\text{Ca}_3(\text{btc})_2(\text{H}_2\text{O})_{12}]_\infty$ qui cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace $C2/c(15)$.
- Une nouvelle famille de polymères de coordination à base d'ions lanthanides de formule chimique générale $[\text{Ln}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ ($\text{Ln} = \text{Tb} - \text{Lu}$ plus Y) et deux structures cristallines associées : celle du sel de ligand ($\text{Na}_2(\text{dcpa}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) et celle de l'acide (H_2dcpa).

◆ L'acide 4,5-dichlorophtalique cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/n(13)$ du système monoclinique.

◆ Le dichlorophtalate de sodium cristallise dans le groupe d'espace $P-1(2)$ du système triclinique. Dans cette structure, les deux ions métalliques adoptent deux géométries légèrement différentes. L'un adopte une géométrie pyramidale légèrement déformée, tandis que l'autre présente un environnement pyramidal déformé.

◆ Les composés qui constituent la famille de polymères de coordination de dichlorophtalate de lanthanides cristallisent dans le groupe d'espace $P2_1/n(14)$ du système monoclinique. Les deux ions métalliques adoptent deux géométries différentes. Le premier polyèdre de coordination peut être décrit comme un prisme trigonal tricoiffé légèrement déformé, tandis que le second est un dodécaèdre légèrement déformé.

Les propriétés de luminescence des composés homo- et hétéro-nucléaires ont été étudiées en détail et révèlent la présence d'un "effet d'antenne" particulièrement efficace.

L'utilisation des ions Tb(III) et Eu(III) peut être envisagée y compris en présence "d'ions optiquement inactifs" tels que le lanthane, le gadolinium, l'yttrium ou le lutécium.

L'insertion de ces ions n'influence pas les propriétés de luminescence des ions Tb(III) et Eu(III). Nous avons pu mettre en évidence le transfert énergétique des ions terbium vers les ions europium. La compréhension de ces phénomènes nous a naturellement amenés à étudier préférentiellement les composés à base de terbium et d'euporium pour nos études spectroscopiques (Figure C1).

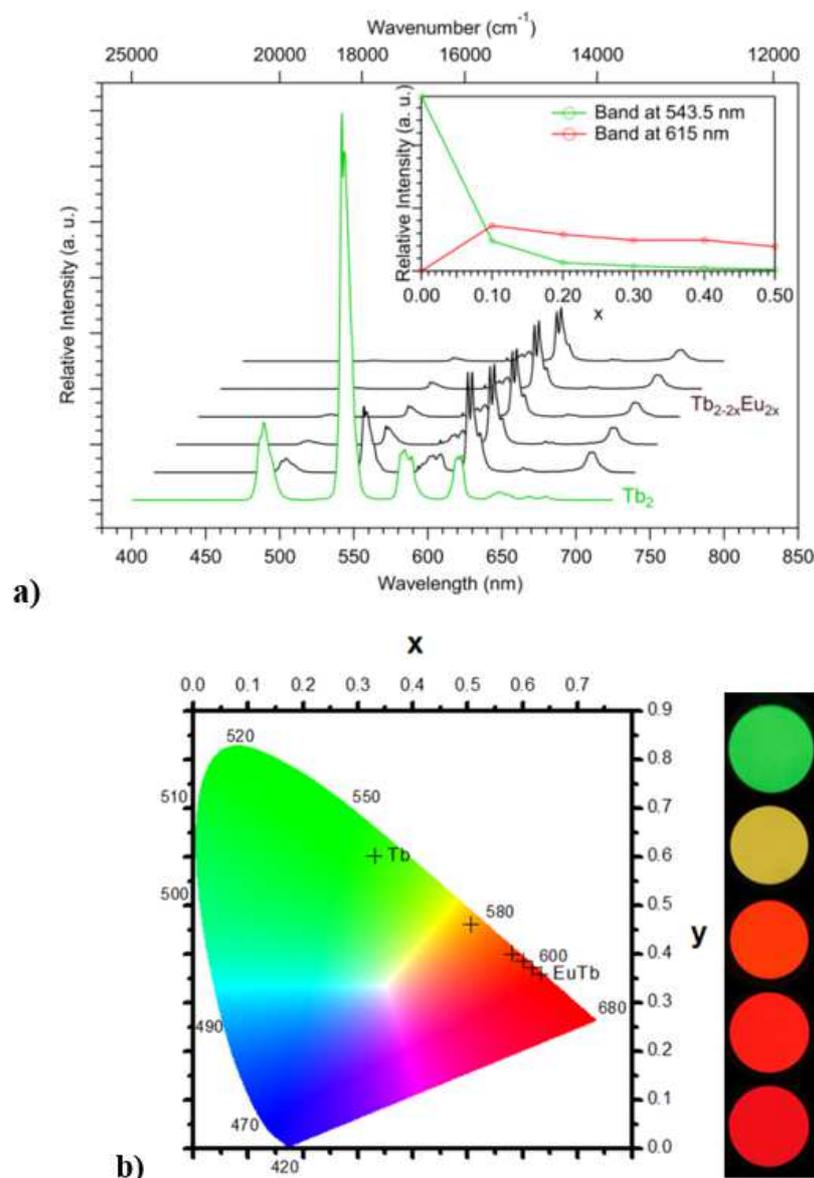


Figure C2 : a) Spectres de luminescence de $[Tb_{2-2x}Eu_{2x}(dcpa)_3(H_2O)_5.3H_2O]_{\infty}$ avec $0 \leq x \leq 0,5$ en fonction de x ($\lambda_{exc} = 302$ nm) à 293 K. en insert, intensités intégrées des principaux pics d'émission caractéristiques de Tb^{3+} et Eu^{3+} centrés à 543,5 nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$) et 615 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) respectivement.

b) Coordonnées colorimétriques ($\lambda_{exc} = 302$ nm) (à gauche) et image (Photos des pastilles) ($\lambda_{exc} = 312$ nm) (à droite) de $[Tb_{2-2x}Eu_{2x}(dcpa)_3(H_2O)_5.3H_2O]_{\infty}$ avec $0 \leq x \leq 0,5$ sous irradiation UV à 293 K.

Un composé hétéro-nucléaire contenant de l'yttrium(III), du néodyme(III), du terbium(III) et de l'euporium(III) a été synthétisé. Il présente une émission significative à la

fois dans les régions du visible et de l'IR sous une longueur d'onde d'excitation unique. Ceci est d'un grand intérêt dans la mesure où les codes-barres luminescents sont ciblés (Figure C2).

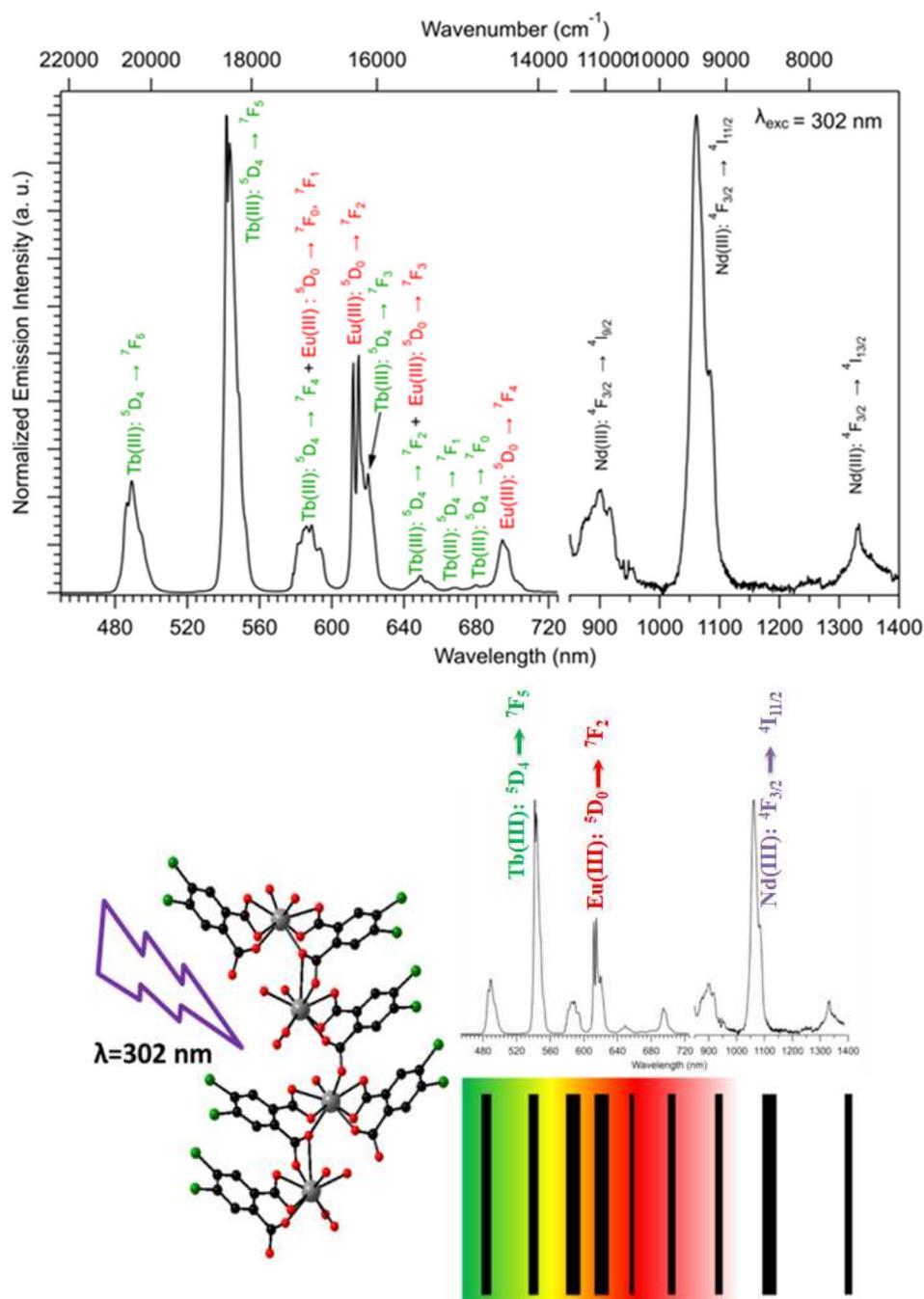


Figure C2 : Spectre d'émission visible et spectre d'émission d'infra rouge de $[Y_{0,4}Tb_{1,26}Eu_{0,14}Nd_{0,2}(dcpa)_3(H_2O)_{5.3}H_2O]_{\infty}$ à 293 K. $\lambda_{exc} = 302$ nm.

A l'issue de ce travail, les perspectives offertes par ce type de système $dcpa^{2-}$ / ions Ln^{3+} semblent extrêmement nombreuses. Une très grande variété de composés intéressants, pourrait être synthétisée dans un proche avenir. De nombreux résultats de cette thèse sont prometteurs et ces travaux mériteraient selon nous d'être poursuivis :

❖ La famille des composés mixtes à base du ligand 4,5-dichlorophthalate pourrait être utilisée pour comprendre les phénomènes d'interactions intermétalliques qui bien que souvent invoqués sont encore très mal compris. La flexibilité importante, en terme de composition, qu'offre ce système devrait être un atout majeur.

❖ L'influence du ligand sur l'efficacité de luminescence du composé pourrait être étudiée afin de mieux appréhender le mécanisme d'antenne.

❖ Les efforts de synthèse des polymères de coordination à base d'ions des terres rares les plus légers et du ligand 4,5-dichloro-phthalate pourrait être poursuivis.

ANNEXES

Annexe 1 : Compléments sur les mesures.

A1.1 : Spectres d'absorption UV-Vis des composés homo-nucléaires.

Tous les spectres d'absorption ont été enregistrés en mode double faisceau à l'aide d'un spectromètre Perkin-Elmer Lambda 650. La plage spectrale a été fixée de 800-200 nm par pas de 1 nm. Les mesures sur solide pulvérulent ont été effectuées en réflectance diffuse à l'aide d'une sphère d'intégration Perkin-Elmer couverte de Spectralon.

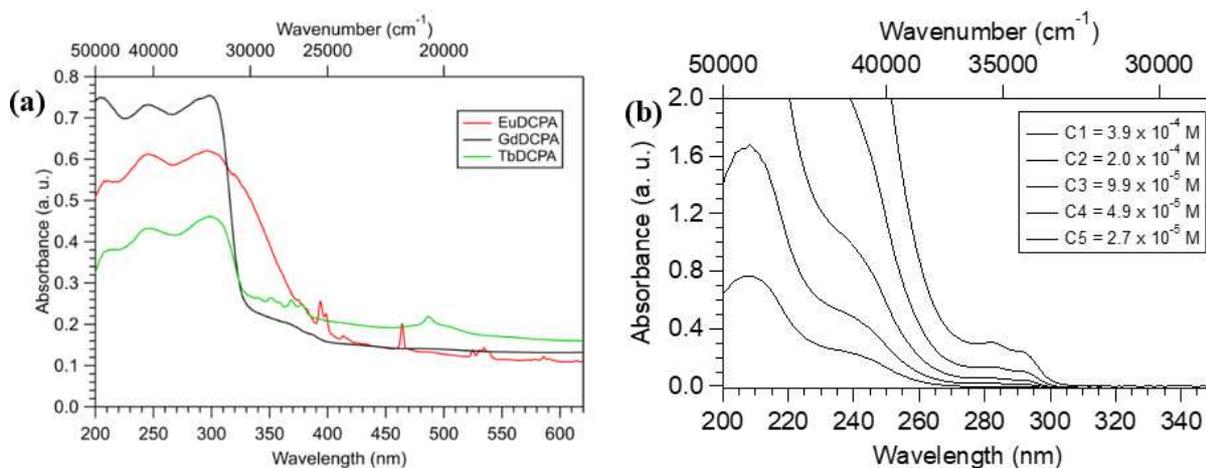


Figure A1.1.1 : (a) Spectres d'absorption des composés à base de Eu (rouge), Gd (noir) et Tb (vert) à l'état solide. (b) Spectres d'absorption UV-Visible en solution de Na₂dcpa.4H₂O (solvant = H₂O).

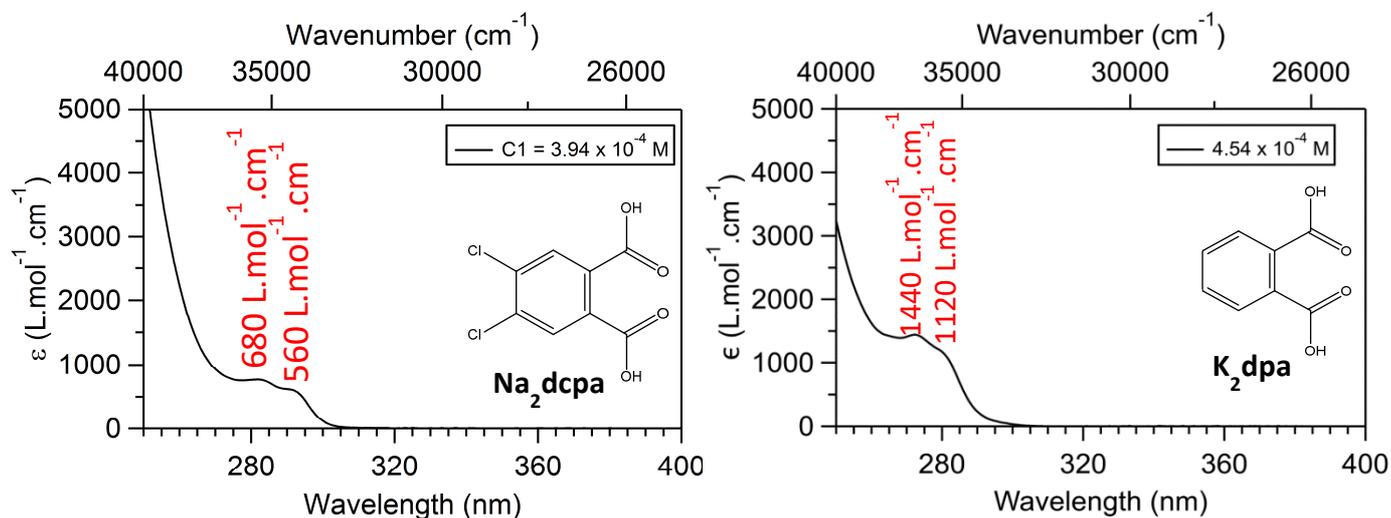


Figure A1.1.2 : Spectres d'absorption UV-Visible en solution de Na₂dcpa et de K₂dpa (solvant = H₂O).

Tableau A1.1 : Coefficients d'absorption molaire à différentes longueurs d'onde		
	$\epsilon_{\text{Na}_2\text{dcpa}}$ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	$\epsilon_{\text{K}_2\text{dpa}}$ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
$\lambda = 282$ nm	680	1440
$\lambda = 292$ nm	560	1120

A1.2 : Spectres de luminescence des composés homo-nucléaires

Les spectres de luminescence pour Ln = Gd, Y, Er ont été mesurés à l'ambiante et à 77 K directement sur solide pulvérulent avec un spectromètre Horiba Jobin-Yvon Fluorolog III équipé d'une lampe pulsée au xénon.

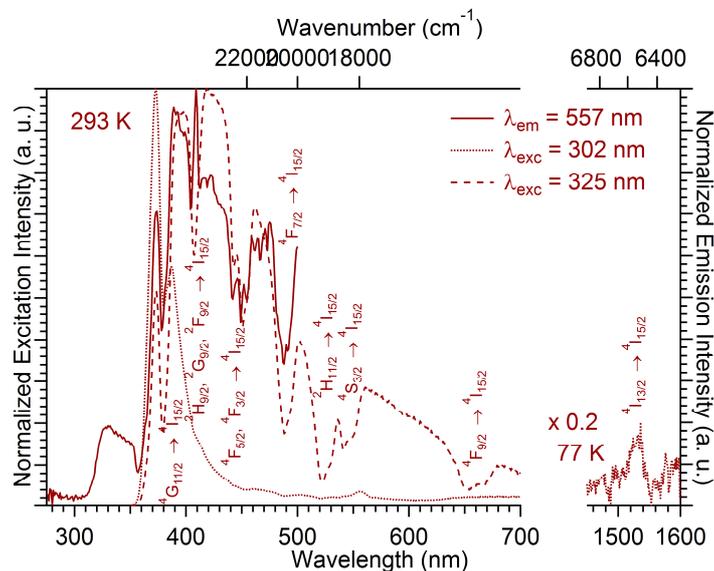


Figure A1.2.1 : Spectres d'excitation et d'émission de Er(III) intensité faible mais toutes les transitions sont observées par bandes de réabsorption.

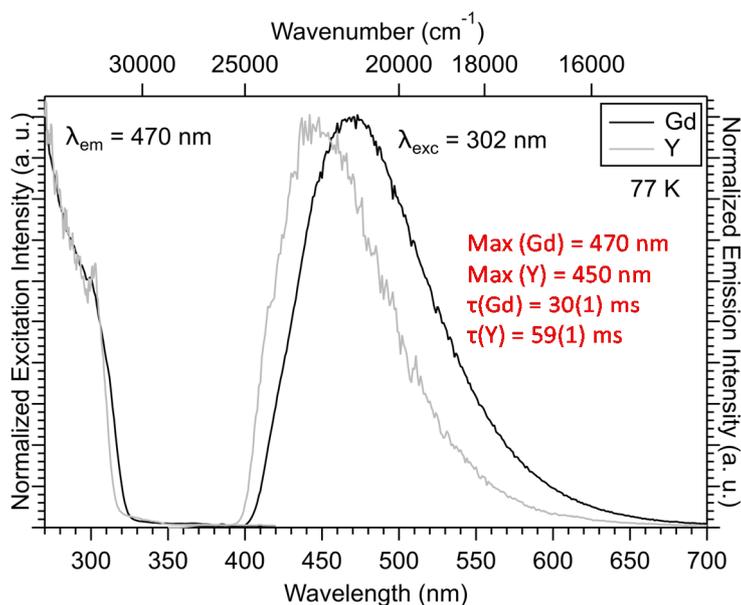


Figure A1.2.2 : Spectres d'excitation et d'émission, à 77 K, attribuable à la phosphorescence des composés à base de Gd et Y.

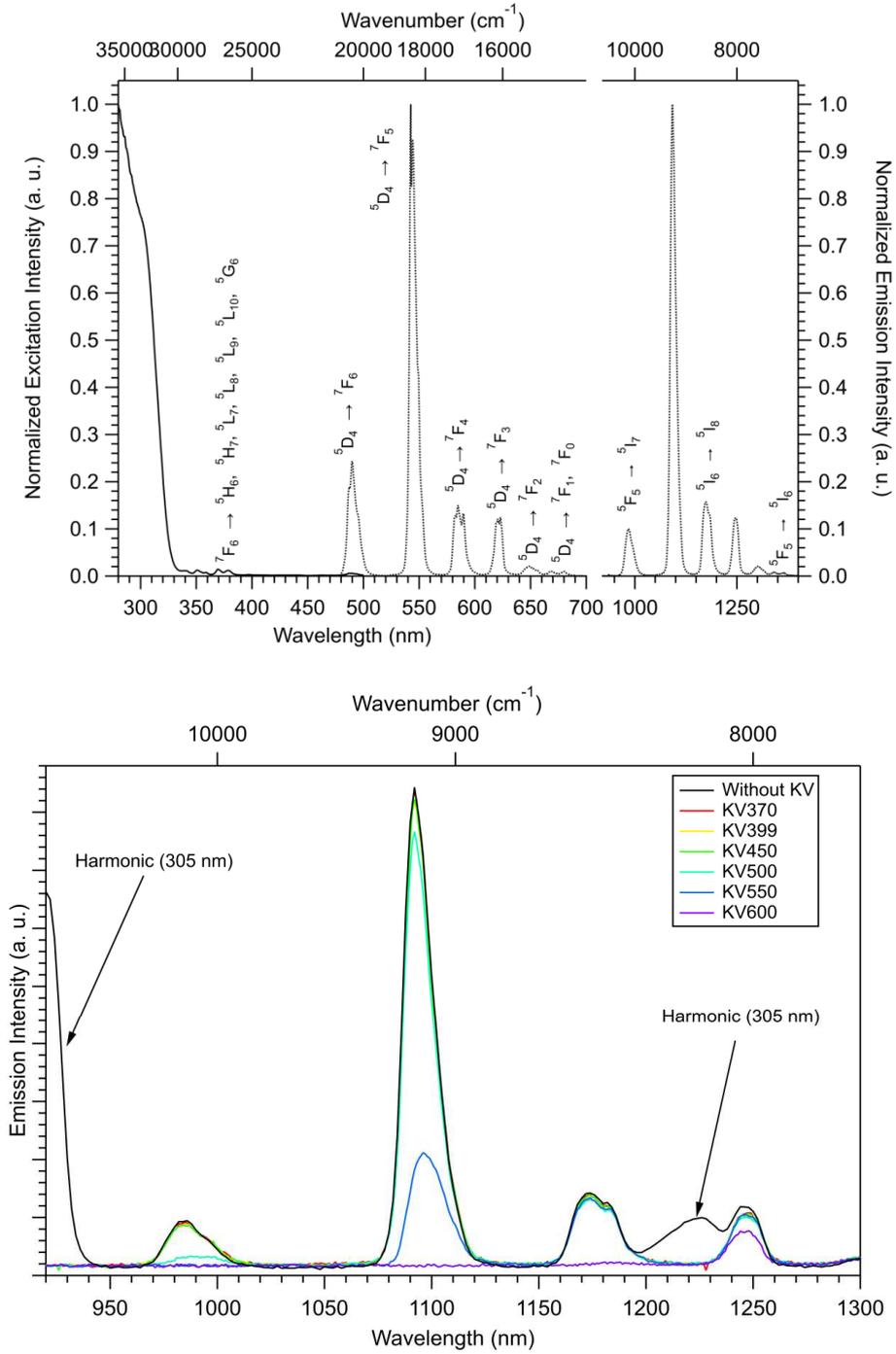


Figure A1.2.3 : Spectres d'excitation et d'émission de $[Y_{0.6}Tb_{0.3}Ho_{0.1}(dcpa)_3(H_2O)_{5.3}H_2O]_{\infty}$
 $(\lambda_{exc} = 305 \text{ nm})$

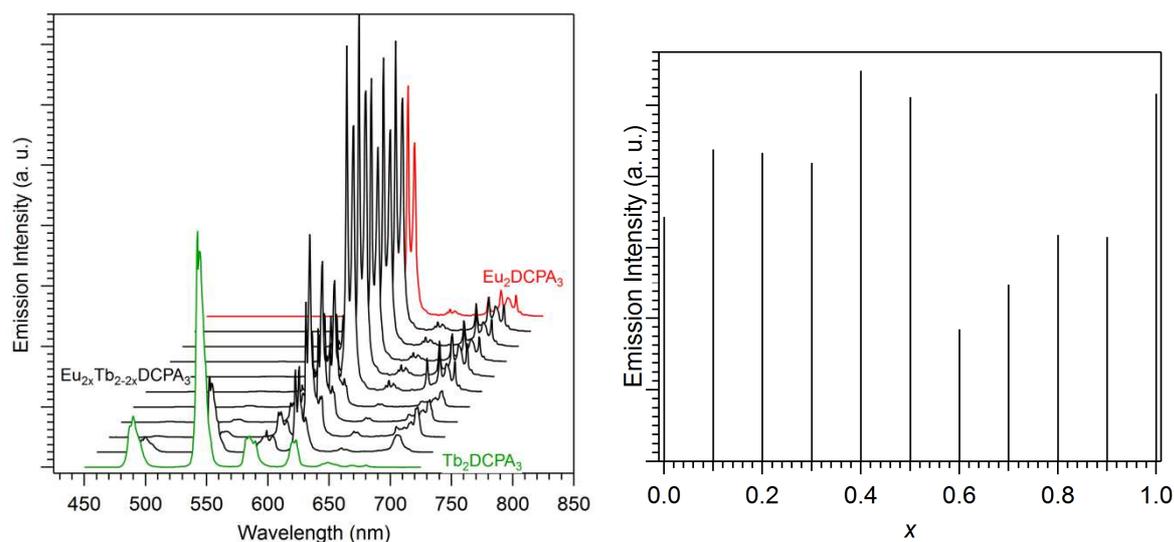


Figure A1.2.4 : Spectres d'émission (à gauche) et Intensité Intégré (à droite) des composés de formule chimique générale $Tb_{(2-2x)}Eu_{2x}(dcpa)_3(H_2O)_5 \cdot 3H_2O]_{\infty}$ sous irradiation UV ($\lambda_{exc} = 312 \text{ nm}$).

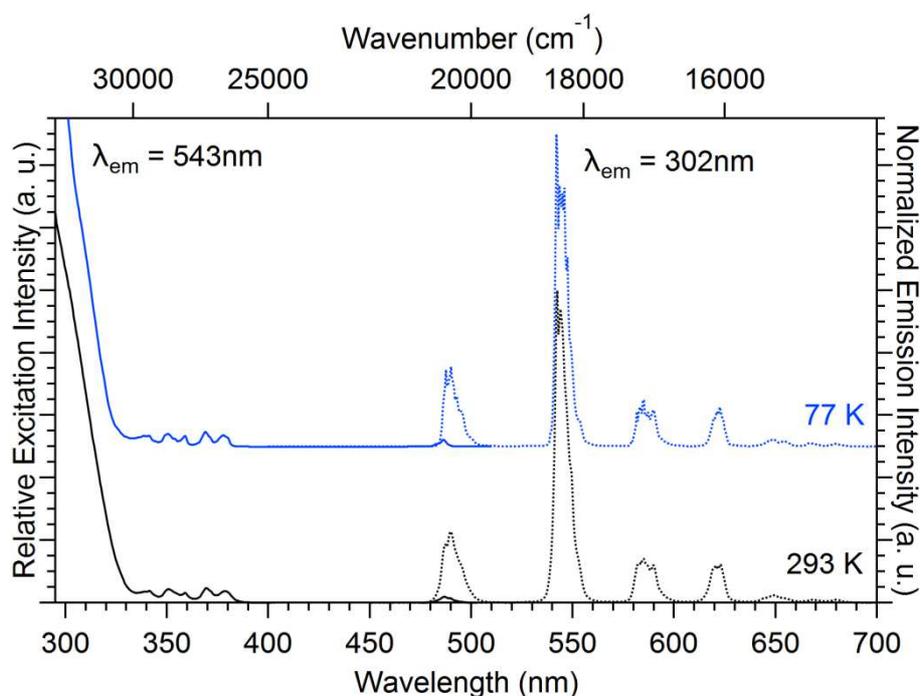


Figure A1.2.5 : Spectres d'excitation ($\lambda_{em} = 543 \text{ nm}$) et d'émission ($\lambda_{exc} = 302 \text{ nm}$) à l'état solide du composé $[Tb_2(dcpa)_3(H_2O)_5 \cdot 3H_2O]_{\infty}$.

A1.3 Autres polymères de coordination hétéro-nucléaires

A1.3.1 Composés $[Tb_{2-2x}Gd_{2x}(dcpa)_3(H_2O)_5 \cdot 3H_2O]_{\infty}$.

Les composés hétéro-nucléaires de formule chimique générale $[Tb_{2-2x}Gd_{2x}(dcpa)_3(H_2O)_5 \cdot 3H_2O]_{\infty}$ avec $0 \leq x \leq 1$ ont également été préparés. Les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre montrent que les composés pour $0 \leq x \leq 0,5$ sont

isostructuraux à $[\text{Er}_2(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ alors que ceux pour $0,5 \leq x \leq 1$ sont isostructuraux aux composés à base de lanthanides légers (La – Sm plus Eu et Gd) (Figure A1.3.1a).

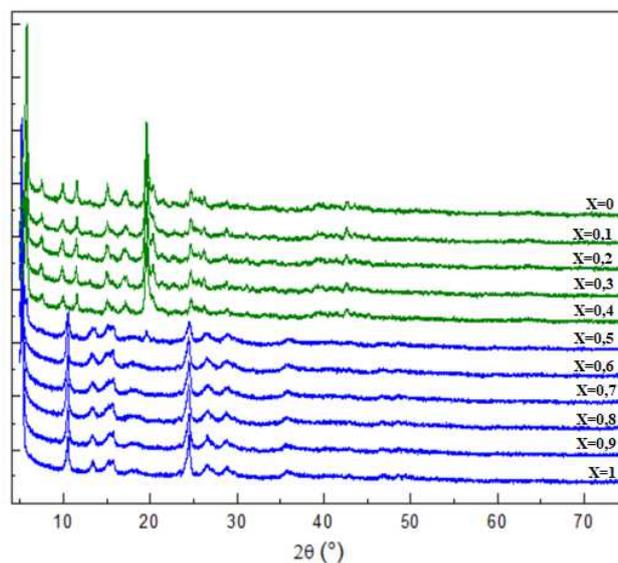


Figure A1.3.1a : Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre de composés de formule chimique générale $[\text{Tb}_{2-2x}\text{Gd}_{2x}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ avec $0 \leq x \leq 1$.

Les spectres d'émission à l'état solide de ces composés ont été enregistrés (Figure A1.3.1b). Ces spectres montrent que la teneur en ions lanthanides optiquement inactifs Gd^{3+} influencent assez peu les propriétés de luminescence de ces composés, le facteur essentiel étant la structure cristalline.

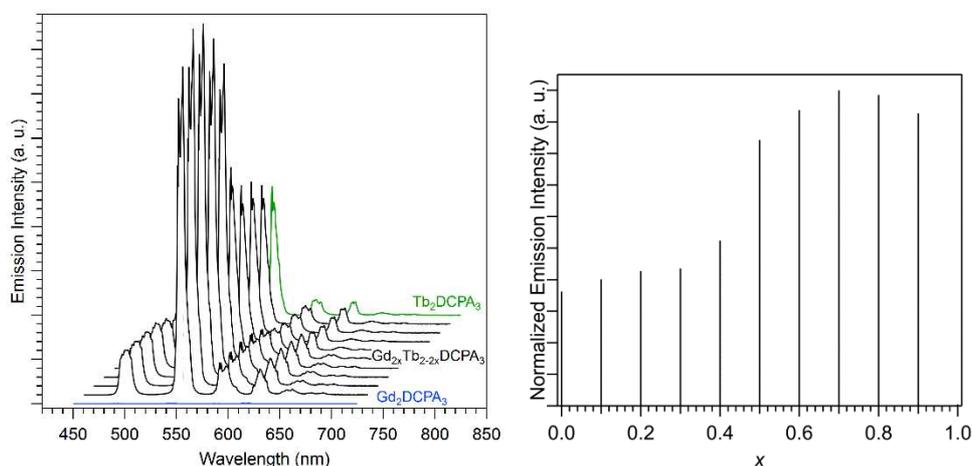


Figure A1.3.1b : Spectres d'émission sous excitation UV à 312 nm (à gauche) et variation de l'intensité de luminescence en fonction de la teneur en ion terbium (à droite) des composés hétéro-nucléaires de formule chimique général $[\text{Tb}_{2-2x}\text{Gd}_{2x}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ avec $0 \leq x \leq 1$.

Nous avons donc intégré les intensités des pics les plus intenses correspondants aux transitions $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ vers 544 nm pour faire une comparaison (Figure A1.3.1c). L'intensité de

luminescence est maximale pour $0,6 \leq x \leq 0,8$ ce qui montre qu'à cette valeur, le transfert d'énergie intermétallique est moins efficace.

Des mesures de luminance et de coordonnées colorimétriques ont été réalisées sur les poudres microcristallines des composés mixtes $[\text{Tb}_{2-2x}\text{Gd}_{2x}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ avec $0 \leq x \leq 1$ sous forme de pastilles sous une excitation UV à 312 nm (Tableau A1.3.1 et Figure A1.3.1c). Les valeurs de la luminance varient peu pour des valeurs de x comprises entre 0,1 et 0,9.

Tableau A1.3.1: Coordonnées colorimétriques et luminance des composés hétéro-nucléaires de formule chimique générale $[\text{Tb}_{2-2x}\text{Gd}_{2x}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ avec $0 \leq x \leq 1$ sous excitation UV à 312 nm.

Composés	Coordonnées colorimétriques		Luminances	
	X	Y	Intensité Lumineuse (Cd/m ²)	Flux lumineux (mW/cm ²)
0	0,34668	0,31597	1,42	0,694
0,1	0,32424	0,61223	262,75	0,784
0,2	0,32378	0,61333	264,50	0,789
0,3	0,32476	0,61227	270	0,796
0,4	0,32364	0,61445	262,75	0,794
0,5	0,32220	0,61640	183,35	0,809
0,6	0,31895	0,61645	152,50	0,818
0,7	0,32313	0,61171	137,75	0,824
0,8	0,32231	0,61216	155	0,830
0,9	0,32220	0,61359	128,30	0,830
1	0,31894	0,6189	113	0,831

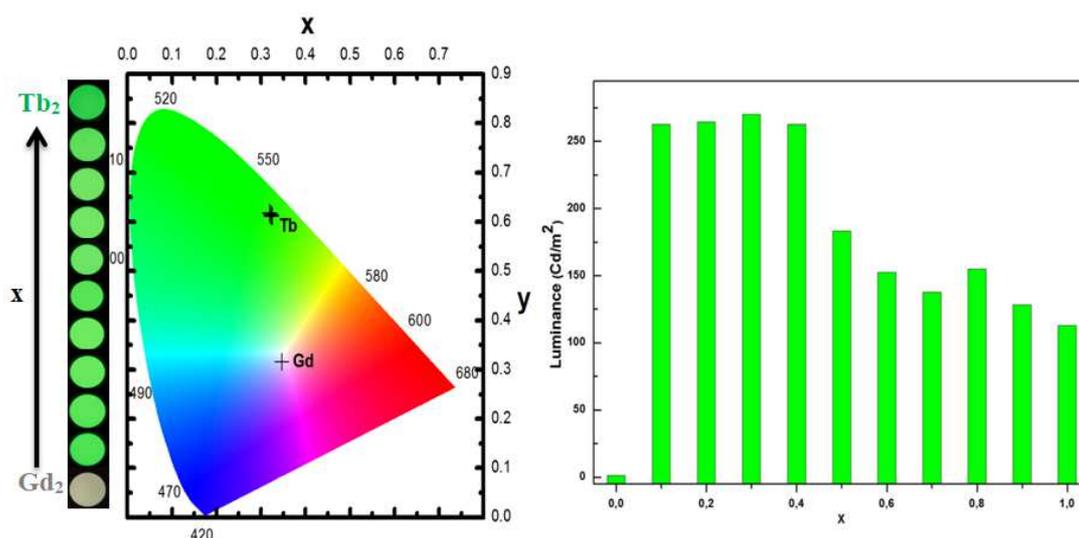


Figure A1.3.1c: Photographie des pastilles et coordonnées colorimétriques (à gauche) et Luminance des composés hétéro-nucléaires de formule chimique générale $[\text{Tb}_{2-2x}\text{Gd}_{2x}(\text{dcpa})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ avec $0 \leq x \leq 1$ sous excitation UV à 312 nm (à droite).

A1.3.2 Composés hétéro-nucléaires Gd_{1-x}/Eu_x

Des mesures de luminance et de coordonnées colorimétriques ont été réalisées sur les poudres microcristallines des composés mixtes Gd_{1-x}/Eu_x avec $0 \leq x \leq 1$ sous forme de pastilles sous une excitation UV à 312 nm (Tableau A1.3.2 et Figure A1.3.2a).

Tableau A1.3.2: Coordonnées colorimétriques et luminance des composés de formule chimique générale Gd_{1-x}/Eu_x avec $0 \leq x \leq 1$ sous excitation UV à 312 nm.

Composés	Coordonnées colorimétriques		Luminances	
	X	Y	Intensité Lumineuse (Cd/m ²)	Flux lumineux (mW/cm ²)
0	0,34668	0,31597	1,42	0,694
0,1	0,65783	0,34183	65,80	0,714
0,2	0,65828	0,34140	46,65	0,714
0,3	0,65879	0,34091	49,45	0,704
0,4	0,65879	0,34093	49,80	0,705
0,5	0,65889	0,34083	47,00	0,710
0,6	0,65915	0,34056	48,75	0,714
0,7	0,65903	0,34068	62,85	0,715
0,8	0,65935	0,34036	45,55	0,711
0,9	0,65973	0,33999	58,85	0,722
1	0,66093	0,33879	36,80	0,638

Les valeurs de luminance pour $0,1 \leq x \leq 0,9$ sont pratiquement du même ordre de grandeur que celle pour le composé homo-nucléaire à base d'europiums c'est-à-dire inférieurs à 1 Cd.m⁻². La luminance varie aléatoirement d'un composé à un autre quand on augmente la teneur en ion europium (Figure A1.3.2a).

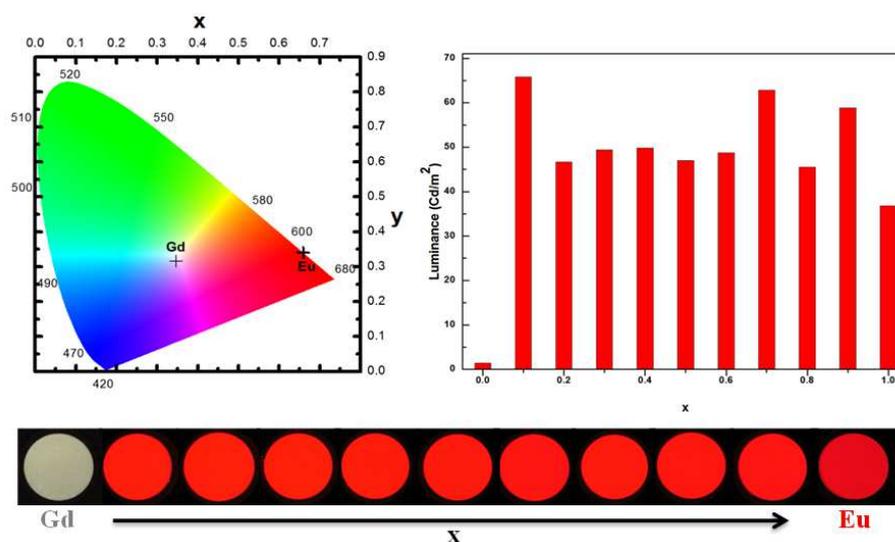


Figure A1.3.2a : Photographie des pastilles(en bas), coordonnées colorimétriques (en haut à gauche) et luminance (en haut à droite) des composés Gd/Eu avec $0 \leq x \leq 1$ sous excitation UV à 312 nm.

Des mesures d'émissions en excitant à 302 nm ont été enregistrées au spectrophotomètre Fluorolog III (Figure A1.3.2b) pour comparer les intensités d'émission en

fonction du taux d'insertion en ion europium. Nous avons donc intégré les intensités des pics les plus intenses correspondants aux transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ vers 614,5 nm pour faire la comparaison (Figure A1.3.2b).

L'intensité de luminescence est maximale pour $x = 0,1$ ce qui montre qu'à cette valeur, le transfert d'énergie intermétallique est moins efficace.

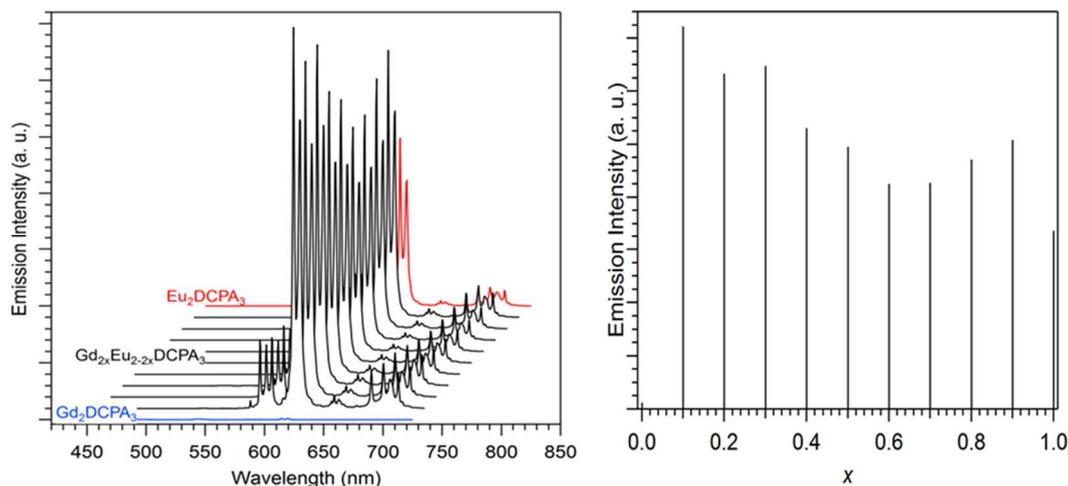


Figure A1.3.2b: Spectres d'émission (à gauche) et variation de l'intensité de luminescence (à droite) en fonction de la teneur en ion europium des composés mixtes Gd/Eu avec $0 \leq x \leq 1$.

A1.4 : Analyse thermique

Les analyses thermique (TGA / DSC) ont été réalisées en utilisant un analyseur thermique STA6000 Perkin Elmer. L'échantillon a été analysé entre 30 °C et 970 °C avec une Vitesse de chauffage 20°C / min, sous atmosphère di-azotée (100mL/min) dans un creuset en céramiques.

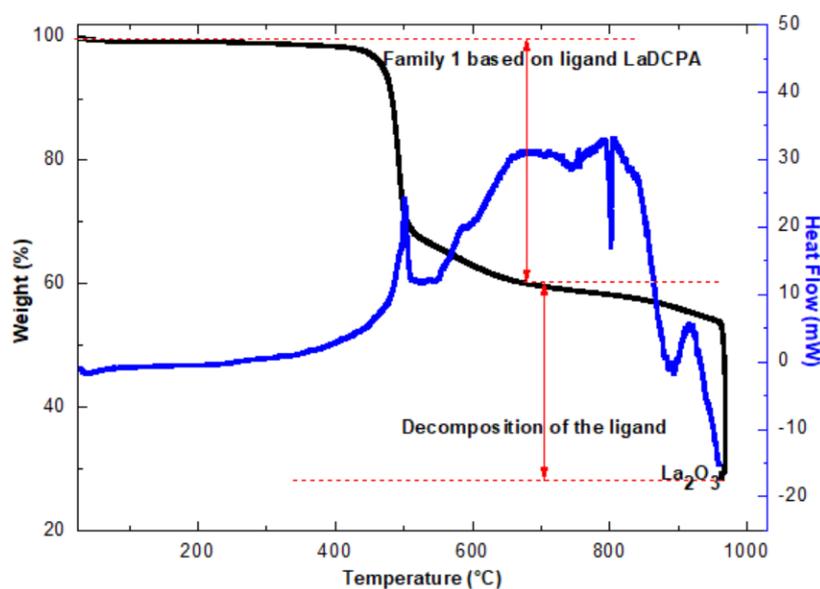
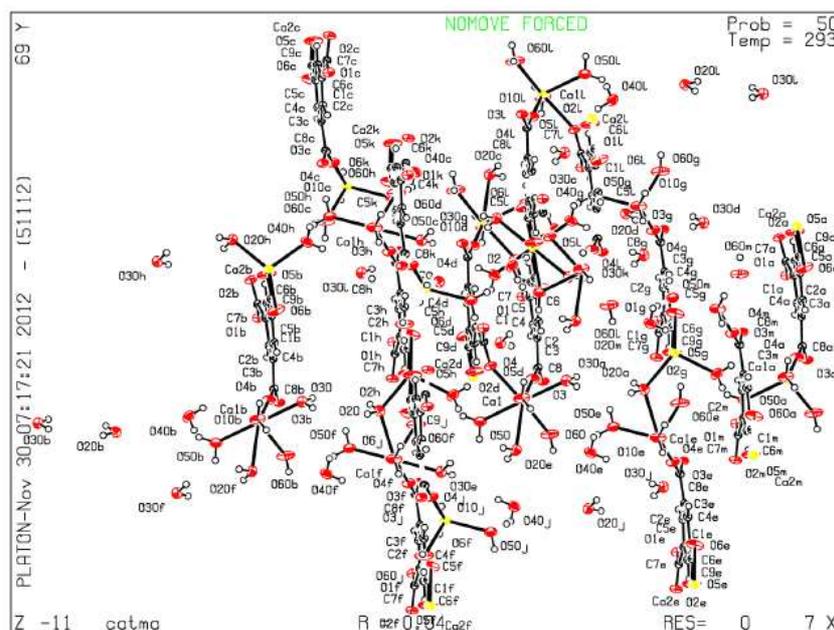


Figure A1.4 : Courbes d'ATG (noire) et d'ATD (bleue) du composé à base de La.

Annexe 2 : Paramètres structuraux

A2.1. $[Ca_3(btc)_2(H_2O)_{12}]_{\infty}$.

Les positions atomiques, les facteurs d'agitation thermique isotrope (Ueq) et les facteurs de déplacement anisotrope des atomes sont présentés respectivement dans les tableaux A2.1.1 et A2.1.2. Les principales distances interatomiques et angles de liaisons sont donnés dans les tableaux A2.1.3 et A2.1.4.

Tableau A2.1.1 : Coordonnées atomiques du composé $[Ca_3(btc)_2(H_2O)_{12}]_{\infty}$.

Atomes	x/a	y/b	z/c	U [Å ²]
Ca1	0.13376(3)	0.10394(4)	0.02448(5)	
Ca2	1/4	3/4	0	
O1	0.21833(10)	0.42582(16)	0.19372(17)	
O2	0.15569(11)	0.26329(16)	0.14611(17)	
O3	-0.08148(11)	0.19631(16)	-0.17274(17)	
O4	0.03309(11)	0.20246(16)	-0.07407(19)	
O5	0.11096(12)	0.73682(17)	-0.0657(2)	
O6	0.16898(11)	0.57540(17)	-0.0591(2)	
O10	0.25977(11)	0.10910(17)	0.0932(2)	
H10A	0.29220	0.05810	0.08190	0.0800
H10B	0.28170	0.17510	0.09290	0.0800
O20	0.19181(10)	0.89215(16)	0.09591(17)	
H20A	0.15820	0.85960	0.11250	0.0800
H20B	0.21910	0.90410	0.15760	0.0800
O30	0.17185(11)	0.17413(16)	-0.12595(17)	
H30A	0.20720	0.14240	-0.14450	0.0800
H30B	0.14270	0.18880	-0.18140	0.0800

Annexe 2 : Paramètres structuraux

O40	0.26908(13)	0.64680(18)	0.16278(18)	
H40A	0.24390	0.58450	0.16570	0.0800
H40B	0.28950	0.67940	0.22990	0.0800
O50	0.07881(12)	0.03465(17)	0.16150(19)	
H50A	0.07150	-0.04050	0.16620	0.0800
H50B	0.07670	0.06400	0.22270	0.0800
O60	0.07403(13)	-0.04446(18)	-0.0985(2)	
H60A	0.07740	-0.11500	-0.10380	0.0800
H60B	0.02440	-0.04100	-0.13080	0.0800
C1	0.09041(14)	0.4362(2)	0.1539(2)	
C2	-0.08999(14)	0.4424(2)	-0.1590(2)	
H2	-0.13210	0.39750	-0.16720	0.0800
C3	-0.02520(14)	0.3816(2)	-0.1346(2)	
C4	0.03985(14)	0.4432(2)	-0.1090(2)	
H4	0.08130	0.40080	-0.09440	0.0800
C5	0.04015(15)	0.5644(2)	-0.1091(2)	
C6	0.02516(15)	0.3761(2)	0.1310(2)	
H6	0.02680	0.29480	0.12900	0.0800
C7	0.15975(15)	0.3709(2)	0.1661(2)	
C8	-0.02386(15)	0.2506(2)	-0.1270(2)	
C9	0.11088(15)	0.6292(2)	-0.0771(2)	

Tableau A2.1.2 : Facteurs de déplacement anisotrope des atomes dans le composé $[Ca_3(btc)_2(H_2O)_{12}]_{\infty}$.

Atome	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Ca1	0.0142(3)	0.0150(3)	0.0229(3)	0.0005(2)	0.0013(3)	-0.0007(2)
Ca2	0.0151(4)	0.0155(4)	0.0199(4)	-0.0022(3)	0.0030(4)	-0.0017(3)
O1	0.0122(10)	0.0194(9)	0.0303(12)	-0.0003(8)	0.0017(10)	0.0006(8)
O2	0.0226(11)	0.0140(9)	0.0328(13)	0.0035(8)	0.0014(11)	-0.0048(9)
O3	0.0173(11)	0.0169(9)	0.0297(12)	-0.0050(8)	0.0005(10)	0.0000(9)
O4	0.0211(12)	0.0187(10)	0.0371(13)	0.0061(9)	-0.0015(12)	0.0041(9)
O5	0.0231(13)	0.0142(10)	0.081(2)	-0.0039(9)	0.0037(14)	-0.0047(11)
O6	0.0136(12)	0.0236(11)	0.0724(19)	-0.0015(9)	0.0073(13)	-0.0162(11)
O10	0.0187(12)	0.0196(10)	0.0607(17)	0.0023(9)	0.0060(12)	-0.0035(11)
O20	0.0165(10)	0.0277(10)	0.0271(12)	-0.0063(8)	0.0051(10)	-0.0049(9)
O30	0.0210(12)	0.0281(10)	0.0278(12)	-0.0004(9)	0.0067(11)	-0.0012(9)
O40	0.0452(15)	0.0277(11)	0.0258(12)	-0.0153(10)	0.0015(12)	0.0036(10)
O50	0.0372(14)	0.0193(10)	0.0429(15)	-0.0008(9)	0.0192(13)	0.001(1)
O60	0.0325(14)	0.017(1)	0.071(2)	0.0034(10)	-0.0102(14)	-0.0019(11)
C1	0.0141(14)	0.0162(12)	0.0117(14)	0.0015(10)	0.0013(12)	0.0006(10)
C2	0.0110(13)	0.0186(12)	0.0132(14)	-0.0013(10)	-0.0001(12)	-0.0009(11)
C3	0.0139(13)	0.0147(12)	0.0140(14)	-0.0001(10)	0.0034(12)	-0.0005(10)
C4	0.0107(13)	0.0171(12)	0.0159(14)	0.000(1)	0.0003(12)	-0.0026(11)
C5	0.0145(14)	0.0177(13)	0.0139(14)	-0.0009(11)	0.0024(13)	-0.0011(11)
C6	0.0152(14)	0.0159(12)	0.0180(14)	0.0000(11)	0.0027(13)	-0.0009(11)
C7	0.0180(15)	0.0172(13)	0.0128(14)	0.0030(11)	0.0026(13)	0.0015(11)
C8	0.0160(14)	0.0155(12)	0.0211(15)	0.0010(11)	0.0070(14)	-0.0020(12)
C9	0.0170(16)	0.0169(13)	0.0211(15)	-0.0028(11)	0.0059(14)	-0.0030(11)

Annexe 2 : Paramètres structuraux

Tableau A2.1.3 : Distances interatomiques (Å) dans le composé $[Ca_3(btc)_2(H_2O)_{12}]_{\infty}$.

Atome 1	Atome 2	d 1,2 [Å]	Atome 1	Atome 2	d 1,2 [Å]
Ca1	O4	2.302(2)	O20	Ca1 ⁱⁱⁱ	2.730(2)
Ca1	O10	2.344(2)	O20	H20A	0.8290
Ca1	O2	2.380(2)	O20	H20B	0.8395
Ca1	O60	2.401(3)	O30	H30A	0.8653
Ca1	O30	2.4196(19)	O30	H30B	0.7993
Ca1	O50	2.4541(19)	O40	H40A	0.8719
Ca1	O20 ⁱ	2.730(2)	O40	H40B	0.9308
Ca2	O40	2.368(2)	O50	H50A	0.8796
Ca2	O40 ⁱⁱ	2.368(2)	O50	H50B	0.8780
Ca2	O20 ⁱⁱ	2.5069(17)	O60	H60A	0.8172
Ca2	O20	2.5070(17)	O60	H60B	0.9317
Ca2	O6 ⁱⁱ	2.526(2)	C1	C6	1.393(4)
Ca2	O6	2.526(2)	C1	C2 ^{iv}	1.396(4)
Ca2	O5 ⁱⁱ	2.581(2)	C1	C7	1.503(4)
Ca2	O5	2.581(2)	C2	C3	1.388(4)
Ca2	C9	2.936(3)	C2	C1 ^{iv}	1.396(4)
Ca2	C9 ⁱⁱ	2.936(3)	C2	H2	0.9431
O1	C7	1.255(3)	C3	C4	1.397(4)
O2	C7	1.261(3)	C3	C8	1.507(3)
O3	C8	1.268(3)	C4	C5	1.392(4)
O4	C8	1.250(4)	C4	H4	0.9091
O5	C9	1.245(3)	C5	C6 ^{iv}	1.391(4)
O6	C9	1.244(3)	C5	C9	1.507(4)
O10	H10A	0.8994	C6	C5 ^{iv}	1.391(4)
O10	H10B	0.8687	C6	H6	0.9349

Tableau A2.1.4 : Angles (°) dans le composé $[Ca_3(btc)_2(H_2O)_{12}]_{\infty}$.

Atome 1	Atome 2	Atome 3	Angle 1,2,3 [°]	Atome 1	Atome 2	Atome 3	Angle 1,2,3 [°]
O4	Ca1	O10	145.34(7)	O6 ⁱⁱ	Ca2	C9 ⁱⁱ	24.89(7)
O4	Ca1	O2	87.57(8)	O6	Ca2	C9 ⁱⁱ	155.11(7)
O10	Ca1	O2	75.86(7)	O5 ⁱⁱ	Ca2	C9 ⁱⁱ	25.02(7)
O4	Ca1	O60	78.78(8)	O5	Ca2	C9 ⁱⁱ	154.98(7)
O10	Ca1	O60	121.62(8)	C9	Ca2	C9 ⁱⁱ	180.000
O2	Ca1	O60	162.31(8)	C7	O2	Ca1	151.69(19)
O4	Ca1	O30	77.60(7)	C8	O4	Ca1	176.46(18)
O10	Ca1	O30	77.37(8)	C9	O5	Ca2	93.67(18)
O2	Ca1	O30	104.28(7)	C9	O6	Ca2	96.35(16)
O60	Ca1	O30	83.87(8)	Ca1	O10	H10A	128.100
O4	Ca1	O50	95.50(8)	Ca1	O10	H10B	118.400
O10	Ca1	O50	110.19(8)	H10A	O10	H10B	101.800
O2	Ca1	O50	78.23(7)	Ca2	O20	Ca1 ⁱⁱⁱ	127.49(8)
O60	Ca1	O50	91.81(8)	Ca2	O20	H20A	109.300
O30	Ca1	O50	172.44(8)	Ca1 ⁱⁱⁱ	O20	H20A	102.400
O4	Ca1	O20 ⁱ	146.01(7)	Ca2	O20	H20B	109.700
O10	Ca1	O20 ⁱ	67.06(6)	Ca1 ⁱⁱⁱ	O20	H20B	105.500
O2	Ca1	O20 ⁱ	118.62(7)	H20A	O20	H20B	98.500

Annexe 2 : Paramètres structuraux

O60	Ca1	O20 ⁱ	70.66(8)	Ca1	O30	H30A	122.000
O30	Ca1	O20 ⁱ	112.59(6)	Ca1	O30	H30B	120.400
O50	Ca1	O20 ⁱ	71.50(6)	H30A	O30	H30B	104.200
O40	Ca2	O40 ⁱⁱ	180.000	Ca2	O40	H40A	120.100
O40	Ca2	O20 ⁱⁱ	98.24(7)	Ca2	O40	H40B	124.000
O40 ⁱⁱ	Ca2	O20 ⁱⁱ	81.76(7)	H40A	O40	H40B	112.500
O40	Ca2	O20	81.76(7)	Ca1	O50	H50A	118.700
O40 ⁱⁱ	Ca2	O20	98.24(7)	Ca1	O50	H50B	132.700
O20 ⁱⁱ	Ca2	O20	180.00(7)	H50A	O50	H50B	105.300
O40	Ca2	O6 ⁱⁱ	101.38(8)	Ca1	O60	H60A	136.500
O40 ⁱⁱ	Ca2	O6 ⁱⁱ	78.62(8)	Ca1	O60	H60B	120.700
O20 ⁱⁱ	Ca2	O6 ⁱⁱ	110.08(6)	H60A	O60	H60B	95.800
O20	Ca2	O6 ⁱⁱ	69.92(6)	C6	C1	C2 ^{iv}	119.2(2)
O40	Ca2	O6	78.61(8)	C6	C1	C7	120.0(2)
O40 ⁱⁱ	Ca2	O6	101.38(8)	C2 ^{iv}	C1	C7	120.7(2)
O20 ⁱⁱ	Ca2	O6	69.92(6)	C3	C2	C1 ^{iv}	120.5(3)
O20	Ca2	O6	110.08(6)	C3	C2	H2	116.400
O6 ⁱⁱ	Ca2	O6	179.998(1)	C1 ^{iv}	C2	H2	122.300
O40	Ca2	O5 ⁱⁱ	81.24(8)	C2	C3	C4	119.4(2)
O40 ⁱⁱ	Ca2	O5 ⁱⁱ	98.76(8)	C2	C3	C8	120.9(2)
O20 ⁱⁱ	Ca2	O5 ⁱⁱ	68.50(7)	C4	C3	C8	119.5(2)
O20	Ca2	O5 ⁱⁱ	111.50(7)	C5	C4	C3	120.6(2)
O6 ⁱⁱ	Ca2	O5 ⁱⁱ	49.90(6)	C5	C4	H4	122.200
O6	Ca2	O5 ⁱⁱ	130.10(6)	C3	C4	H4	117.200
O40	Ca2	O5	98.76(8)	C6 ^{iv}	C5	C4	119.2(2)
O40 ⁱⁱ	Ca2	O5	81.24(8)	C6 ^{iv}	C5	C9	120.8(2)
O20 ⁱⁱ	Ca2	O5	111.50(7)	C4	C5	C9	119.8(2)
O20	Ca2	O5	68.50(7)	C5 ^{iv}	C6	C1	120.9(2)
O6 ⁱⁱ	Ca2	O5	130.09(6)	C5 ^{iv}	C6	H6	121.400
O6	Ca2	O5	49.90(6)	C1	C6	H6	117.700
O5 ⁱⁱ	Ca2	O5	180.00(3)	O1	C7	O2	123.4(2)
O40	Ca2	C9	88.07(8)	O1	C7	C1	118.9(2)
O40 ⁱⁱ	Ca2	C9	91.93(8)	O2	C7	C1	117.8(2)
O20 ⁱⁱ	Ca2	C9	90.96(6)	O4	C8	O3	124.1(2)
O20	Ca2	C9	89.04(6)	O4	C8	C3	118.3(3)
O6 ⁱⁱ	Ca2	C9	155.11(7)	O3	C8	C3	117.6(3)
O6	Ca2	C9	24.89(7)	O6	C9	O5	120.0(3)
O5 ⁱⁱ	Ca2	C9	154.98(7)	O6	C9	C5	120.3(2)
O5	Ca2	C9	25.02(7)	O5	C9	C5	119.6(3)
O40	Ca2	C9 ⁱⁱ	91.94(8)	O6	C9	Ca2	58.76(14)
O40 ⁱⁱ	Ca2	C9 ⁱⁱ	88.07(8)	O5	C9	Ca2	61.31(16)
O20 ⁱⁱ	Ca2	C9 ⁱⁱ	89.04(6)	C5	C9	Ca2	176.16(19)
O20	Ca2	C9 ⁱⁱ	90.96(6)				

Cartes de symétrie : (i) x, -1+y, z; (ii) 0.5-x, 1.5-y, -z; (iii) x, 1+y, z; (iv) -x, 1-y, -z.

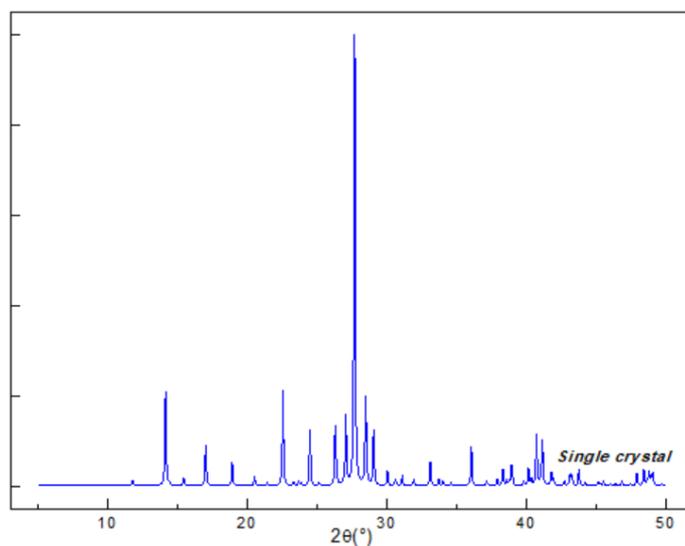
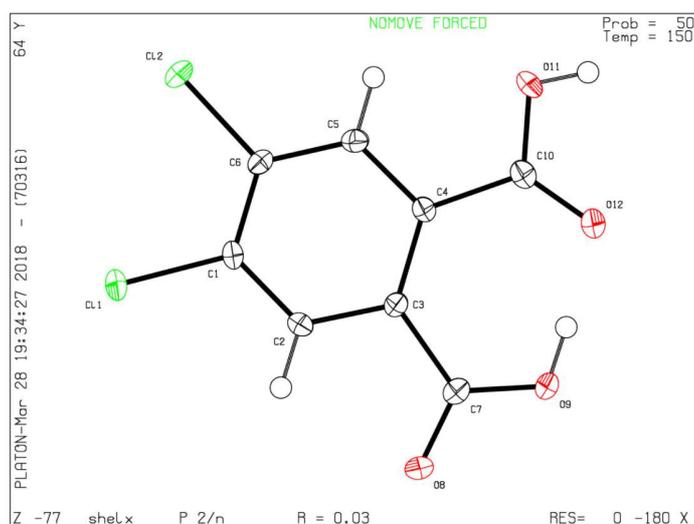
A2.2. *H₂dcpa*

Figure A2.2 : Diagramme de diffraction des rayons X simulé à partir de la structure cristalline de *H₂dcpa* ($C_8H_4Cl_2O_4$)

Les positions atomiques, les facteurs d'agitation thermique isotrope (U_{eq}) et les facteurs de déplacement anisotrope des atomes sont présentés respectivement dans les tableaux A2.2.1 et A2.2.2. Les principales distances interatomiques et angles de liaisons sont donnés dans les tableaux A2.2.3 et A2.2.4.

Annexe 2 : Paramètres structuraux

Tableau A2.2.1 : Coordonnées atomiques du composé H₂dcpa.

Atome	x/a	y/b	z/c	U [Å ²]
Cl1	0.65924(5)	0.35438(4)	0.38310(3)	
Cl2	0.84300(4)	0.37509(4)	0.61746(3)	
C1	0.70247(18)	0.51713(14)	0.44283(10)	
C2	0.65264(17)	0.64100(14)	0.38838(10)	
H2	0.59290	0.63370	0.31940	0.0170
C3	0.68731(17)	0.77585(14)	0.43147(10)	
C4	0.78119(17)	0.78480(14)	0.53393(10)	
C5	0.82726(18)	0.65910(15)	0.58802(11)	
H5	0.88800	0.66470	0.65680	0.0180
C6	0.78746(17)	0.52614(14)	0.54474(10)	
C7	0.61278(19)	0.89517(15)	0.36019(11)	
O8	0.53411(15)	0.86608(11)	0.27402(8)	
O9	0.62760(17)	1.02743(12)	0.38874(9)	
H9	0.692(3)	1.036(3)	0.4508(18)	0.0500
C10	0.84038(18)	0.91989(15)	0.59039(11)	
O11	0.93144(16)	0.89866(12)	0.68038(9)	
O12	0.81070(17)	1.04040(12)	0.55656(9)	
H11	0.957(3)	0.981(2)	0.7055(16)	0.0400

Tableau A2.2.2 : Facteurs de déplacement anisotrope des atomes dans le composé H₂dcpa.

Atome	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Cl1	0.0252(2)	0.01098(18)	0.01983(19)	-0.00129(11)	-0.00044(14)	-0.00395(12)
Cl2	0.0232(2)	0.01323(18)	0.01875(19)	0.00162(11)	-0.00096(14)	0.00566(11)
C1	0.0146(6)	0.0101(6)	0.0154(6)	-0.0015(5)	0.0022(5)	-0.0024(5)
C2	0.0155(7)	0.0147(7)	0.0123(6)	-0.0011(5)	-0.0018(5)	-0.0011(5)
C3	0.0143(6)	0.0114(6)	0.0145(6)	0.0005(5)	-0.0005(5)	0.0010(5)
C4	0.0143(6)	0.0124(6)	0.0140(6)	-0.0009(5)	-0.0007(5)	-0.0014(5)
C5	0.0146(6)	0.0157(7)	0.0138(6)	0.0005(5)	-0.0020(5)	0.0013(5)
C6	0.0138(6)	0.0122(6)	0.0147(6)	0.0007(5)	0.0008(5)	0.0030(5)
C7	0.0192(7)	0.0141(6)	0.0179(6)	0.0017(5)	-0.0018(5)	0.0020(5)
O8	0.0328(6)	0.0164(5)	0.0181(5)	0.0026(4)	-0.0105(4)	0.0018(4)
O9	0.0508(7)	0.0107(5)	0.0290(6)	0.0022(5)	-0.0206(5)	0.0006(4)
C10	0.0185(7)	0.0156(7)	0.0179(6)	-0.0019(5)	-0.0017(5)	-0.0024(5)
O11	0.0460(7)	0.0165(5)	0.0220(6)	-0.0067(5)	-0.0173(5)	-0.0022(4)
O12	0.0522(7)	0.0130(5)	0.0314(6)	-0.0009(5)	-0.0211(5)	-0.0023(5)

Annexe 2 : Paramètres structuraux

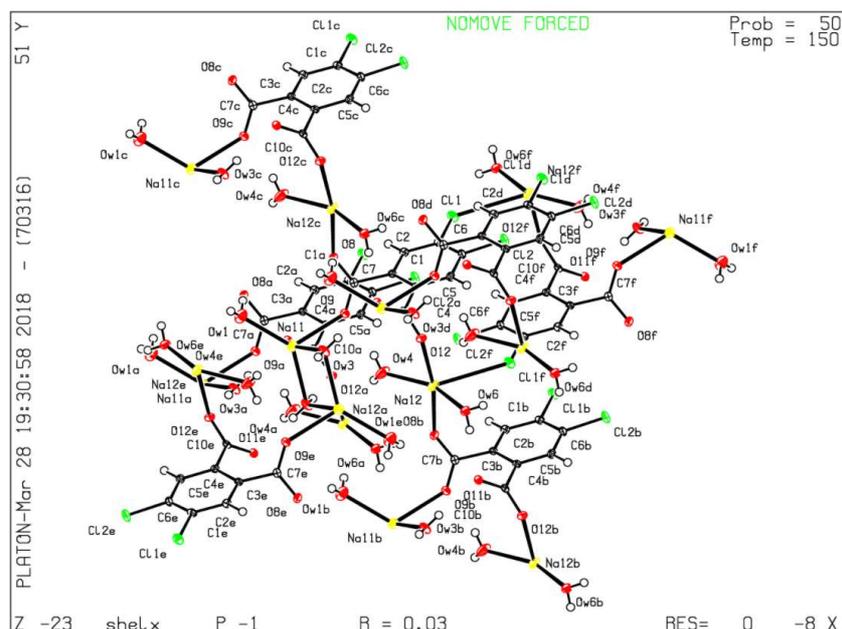
Tableau A2.2.3 : Distances interatomiques (Å) dans le composé H_2dcpa .

Atome 1	Atome 2	d 1,2 [Å]	Atome 1	Atome 2	d 1,2 [Å]
C11	C1	1.7225(13)	C4	C10	1.5036(18)
C12	C6	1.7218(13)	C5	C6	1.3849(19)
C1	C2	1.3865(18)	C5	H5	0.9500
C1	C6	1.3926(19)	C7	O8	1.2265(17)
C2	C3	1.3936(18)	C7	O9	1.2945(18)
C2	H2	0.9500	O9	H9	0.89(2)
C3	C4	1.4254(18)	C10	O12	1.2229(18)
C3	C7	1.5149(18)	C10	O11	1.2934(17)
C4	C5	1.3927(18)	O11	H11	0.85(2)

Tableau A2.2.4 : Angles (°) dans le composé H_2dcpa

Atome 1	Atome 2	Atome 3	Angle 1,2,3 [°]	Atome 1	Atome 2	Atome 3	Angle 1,2,3 [°]
C2	C1	C6	119.53(11)	C6	C5	H5	118.900
C2	C1	C11	119.47(10)	C4	C5	H5	118.900
C6	C1	C11	120.99(10)	C5	C6	C1	119.19(11)
C1	C2	C3	122.20(12)	C5	C6	C12	119.71(10)
C1	C2	H2	118.900	C1	C6	C12	121.1(1)
C3	C2	H2	118.900	O8	C7	O9	119.03(13)
C2	C3	C4	118.12(11)	O8	C7	C3	119.41(12)
C2	C3	C7	112.98(11)	O9	C7	C3	121.55(12)
C4	C3	C7	128.89(12)	C7	O9	H9	111.1(15)
C5	C4	C3	118.73(12)	O12	C10	O11	121.19(13)
C5	C4	C10	115.41(11)	O12	C10	C4	125.12(12)
C3	C4	C10	125.85(12)	O11	C10	C4	113.68(12)
C6	C5	C4	122.15(12)	C10	O11	H11	105.8(14)

A2.3. $Na_2(dcpa) \cdot 4H_2O$



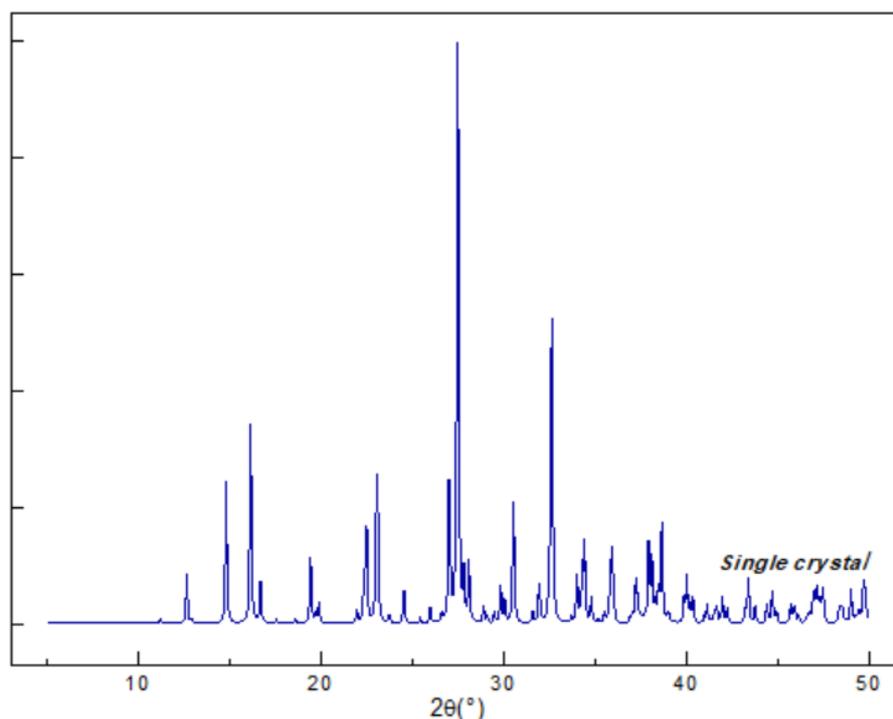


Figure A2.3 : Diagramme de diffraction des rayons X simulé à partir de la structure cristalline de $\text{Na}_2(\text{dcpa}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermique isotrope (U_{eq}) sont présentés dans le tableau A2.3.1, tandis que les facteurs de déplacement anisotrope sont présentés dans le tableau A2.3.2. Les principales distances interatomiques et angles de liaisons sont donnés respectivement dans les tableaux A2.3.3 et A2.3.4.

Tableau A2.3.1 : Coordonnées atomiques du composé $\text{Na}_2(\text{dcpa}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Atome	x/a	y/b	z/c	U [\AA^2]
Cl1	0.31060(6)	0.86929(4)	0.39321(2)	
Cl2	0.76587(6)	0.66889(4)	0.43050(2)	
C1	0.3865(2)	0.79528(16)	0.50918(9)	
C2	0.2498(2)	0.83233(15)	0.58710(9)	
H2	0.11880	0.89850	0.57630	0.0140
C3	0.3043(2)	0.77267(15)	0.68103(9)	
C4	0.4929(2)	0.67099(15)	0.69605(9)	
C5	0.6325(2)	0.63733(15)	0.61793(9)	
H5	0.76240	0.56970	0.62830	0.0140
C6	0.5814(2)	0.70263(16)	0.52515(9)	
C7	0.1544(2)	0.81977(15)	0.76461(9)	
O8	0.13666(16)	0.97554(11)	0.77815(7)	
O9	0.05666(16)	0.70482(11)	0.81327(7)	
C10	0.5517(2)	0.59933(15)	0.79655(9)	
O11	0.55247(15)	0.70074(11)	0.86465(6)	
O12	0.59501(16)	0.44420(11)	0.80603(6)	
OW1	-0.2550(2)	0.92872(14)	1.03471(8)	
HW1A	-0.200(4)	0.978(3)	1.0762(16)	0.0300
HW1B	-0.282(3)	0.989(3)	0.9916(16)	0.0300

Annexe 2 : Paramètres structuraux

OW3	0.23942(17)	0.60687(13)	1.00814(7)	
HW3A	0.304(3)	0.599(2)	1.0598(14)	0.0190
HW3B	0.321(3)	0.634(2)	0.9707(14)	0.0190
OW4	0.0803(2)	0.36263(15)	0.80961(11)	
HW4A	-0.060(4)	0.344(3)	0.8013(15)	0.0390
HW4B	0.081(4)	0.457(3)	0.8053(16)	0.0390
OW6	0.69048(18)	0.03257(13)	0.82932(7)	
HW6A	0.642(3)	-0.060(2)	0.8342(13)	0.0190
HW6B	0.827(3)	0.022(2)	0.8131(13)	0.0190
Na11	-0.12409(9)	0.68318(7)	0.97299(4)	
Na12	0.38856(9)	0.20186(6)	0.78070(4)	

Tableau A2.3.2 : Facteurs de déplacement anisotrope des atomes dans le composé $\text{Na}_2(\text{dcpa}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Atome	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
C11	0.01895(18)	0.02214(17)	0.00791(15)	0.00062(13)	-0.00088(11)	0.00261(11)
C12	0.01619(18)	0.02460(18)	0.01165(15)	0.00098(13)	0.00597(12)	-0.00180(12)
C1	0.0140(6)	0.0130(5)	0.0079(5)	-0.0028(5)	-0.0011(5)	0.0007(4)
C2	0.0105(6)	0.0118(6)	0.0117(6)	0.0003(5)	-0.0005(5)	0.0002(4)
C3	0.0101(6)	0.0092(5)	0.0095(5)	-0.0019(4)	0.0006(4)	-0.0007(4)
C4	0.0103(6)	0.0097(5)	0.0091(6)	-0.0014(4)	-0.0002(4)	-0.0005(4)
C5	0.0099(6)	0.0116(6)	0.0134(6)	0.0004(5)	0.0008(5)	-0.0016(4)
C6	0.0120(6)	0.0131(6)	0.0104(6)	-0.0017(5)	0.0036(5)	-0.0027(4)
C7	0.0074(6)	0.0129(6)	0.0082(5)	0.0007(4)	-0.0018(4)	-0.0009(4)
O8	0.0159(5)	0.0110(4)	0.0174(5)	0.0002(4)	0.0041(4)	-0.0037(3)
O9	0.0136(5)	0.0130(4)	0.0138(4)	-0.0001(3)	0.0037(3)	0.0014(3)
C10	0.0042(6)	0.0125(5)	0.0104(5)	-0.0010(4)	0.0009(4)	0.0011(4)
O11	0.0110(5)	0.0124(4)	0.0087(4)	-0.0006(3)	-0.0001(3)	-0.0010(3)
O12	0.0142(5)	0.0100(4)	0.0135(4)	0.0003(3)	-0.0023(3)	0.0009(3)
OW1	0.0366(7)	0.0223(5)	0.0163(5)	0.0058(5)	-0.0065(5)	-0.0055(4)
OW3	0.0121(5)	0.0245(5)	0.0093(4)	-0.0011(4)	-0.0004(4)	0.0037(4)
OW4	0.0152(6)	0.0131(5)	0.0685(9)	0.0006(4)	0.0105(6)	-0.0043(5)
OW6	0.0146(5)	0.0119(4)	0.0215(5)	0.0011(4)	0.0015(4)	0.0011(4)
Na11	0.0126(3)	0.0152(3)	0.0194(3)	0.0017(2)	-0.0005(2)	-0.0007(2)
Na12	0.0129(3)	0.0118(3)	0.0275(3)	0.0008(2)	0.0000(2)	-0.0038(2)

Tableau A2.3.3 : Distances interatomiques (Å) dans le composé $\text{Na}_2(\text{dcpa}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Atome 1	Atome 2	d 1,2 [Å]	Atome 1	Atome 2	d 1,2 [Å]
C11	C1	1.7299(13)	OW1	HW1B	0.76(2)
C11	Na12 ⁱ	3.0596(7)	OW3	Na11	2.3032(12)
C12	C6	1.7328(13)	OW3	Na11 ^{iv}	2.3998(12)
C12	Na12 ⁱ	3.1657(7)	OW3	HW3A	0.81(2)
C1	C2	1.3872(17)	OW3	HW3B	0.73(2)
C1	C6	1.3887(18)	OW4	Na12	2.2839(12)
C2	C3	1.3902(17)	OW4	Na11 ^{iv}	3.0006(16)
C2	H2	0.9500	OW4	HW4A	0.86(2)
C3	C4	1.3947(17)	OW4	HW4B	0.75(2)
C3	C7	1.5147(16)	OW6	Na12	2.3265(11)
C4	C5	1.3930(17)	OW6	HW6A	0.79(2)

Annexe 2 : Paramètres structuraux

C4	C10	1.5074(16)	OW6	HW6B	0.85(2)
C5	C6	1.3850(18)	Na11	OW3 ^{iv}	2.3998(12)
C5	H5	0.9500	Na11	O11 ^v	2.4456(10)
C7	O9	1.2467(16)	Na11	OW4 ^{iv}	3.0005(16)
C7	O8	1.2602(15)	Na11	Na11 ^{iv}	3.3059(11)
O8	Na12 ⁱⁱ	2.3463(11)	Na11	Na12 ^{iv}	3.8776(8)
O9	Na11	2.4400(11)	Na11	HW1B	2.62(2)
C10	O12	1.2544(15)	Na12	O8 ^{vi}	2.3463(11)
C10	O11	1.2629(15)	Na12	OW1 ^{iv}	2.8021(14)
O11	Na11 ⁱⁱⁱ	2.4457(10)	Na12	Cl1 ⁱ	3.0596(7)
O12	Na12	2.3261(11)	Na12	Cl2 ⁱ	3.1657(7)
OW1	Na11	2.2941(12)	Na12	Na11 ^{iv}	3.8775(8)
OW1	Na12 ^{iv}	2.8021(14)	Na12	HW6A	2.642(19)
OW1	HW1A	0.78(2)			

Tableau A2.3.4 : Angles (°) dans le composé Na₂(dcpa).4H₂O.

Atome 1	Atome 2	Atome 3	Angle 1,2,3 [°]	Atome 1	Atome 2	Atome 3	Angle 1,2,3 [°]
C1	Cl1	Na12 ⁱ	119.73(5)	OW3	Na11	OW4 ^{iv}	71.86(4)
C6	Cl2	Na12 ⁱ	116.43(5)	OW3 ^{iv}	Na11	OW4 ^{iv}	81.53(4)
C2	C1	C6	120.08(11)	O9	Na11	OW4 ^{iv}	148.57(4)
C2	C1	Cl1	118.64(10)	O11 ^v	Na11	OW4 ^{iv}	132.64(4)
C6	C1	Cl1	121.27(10)	OW1	Na11	Na11 ^{iv}	144.91(4)
C1	C2	C3	120.07(12)	OW3	Na11	Na11 ^{iv}	46.54(3)
C1	C2	H2	120.000	OW3 ^{iv}	Na11	Na11 ^{iv}	44.16(3)
C3	C2	H2	120.000	O9	Na11	Na11 ^{iv}	91.43(3)
C2	C3	C4	119.68(11)	O11 ^v	Na11	Na11 ^{iv}	120.93(3)
C2	C3	C7	118.55(11)	OW4 ^{iv}	Na11	Na11 ^{iv}	71.10(3)
C4	C3	C7	121.77(11)	OW1	Na11	Na12 ^{iv}	45.61(3)
C5	C4	C3	120.01(11)	OW3	Na11	Na12 ^{iv}	105.67(3)
C5	C4	C10	119.08(11)	OW3 ^{iv}	Na11	Na12 ^{iv}	93.12(3)
C3	C4	C10	120.9(1)	O9	Na11	Na12 ^{iv}	162.36(3)
C6	C5	C4	119.86(12)	O11 ^v	Na11	Na12 ^{iv}	101.59(3)
C6	C5	H5	120.100	OW4 ^{iv}	Na11	Na12 ^{iv}	36.01(2)
C4	C5	H5	120.100	Na11 ^{iv}	Na11	Na12 ^{iv}	103.16(2)
C5	C6	C1	120.13(11)	OW1	Na11	HW1B	16.1(5)
C5	C6	Cl2	118.92(10)	OW3	Na11	HW1B	123.4(5)
C1	C6	Cl2	120.95(10)	OW3 ^{iv}	Na11	HW1B	140.3(5)
O9	C7	O8	125.11(11)	O9	Na11	HW1B	102.8(5)
O9	C7	C3	118.77(11)	O11 ^v	Na11	HW1B	75.6(5)
O8	C7	C3	116.11(11)	OW4 ^{iv}	Na11	HW1B	90.1(5)
C7	O8	Na12 ⁱⁱ	134.67(8)	Na11 ^{iv}	Na11	HW1B	160.5(5)
C7	O9	Na11	134.76(8)	Na12 ^{iv}	Na11	HW1B	60.8(5)
O12	C10	O11	125.24(11)	OW4	Na12	O12	86.20(4)
O12	C10	C4	117.63(10)	OW4	Na12	OW6	153.34(5)
O11	C10	C4	117.13(10)	O12	Na12	OW6	90.54(4)
C10	O11	Na11 ⁱⁱⁱ	115.99(8)	OW4	Na12	O8 ^{vi}	85.14(4)
C10	O12	Na12	133.26(8)	O12	Na12	O8 ^{vi}	169.27(4)
Na11	OW1	Na12 ^{iv}	98.59(4)	OW6	Na12	O8 ^{vi}	94.37(4)
Na11	OW1	HW1A	126.3(15)	OW4	Na12	OW1 ^{iv}	78.33(5)

Annexe 2 : Paramètres structuraux

Na12 ^{iv}	OW1	HW1A	68.6(15)	O12	Na12	OW1 ^{iv}	106.54(4)
Na11	OW1	HW1B	107.4(15)	OW6	Na12	OW1 ^{iv}	77.28(4)
Na12 ^{iv}	OW1	HW1B	146.3(16)	O8 ^{vi}	Na12	OW1 ^{iv}	65.45(4)
HW1A	OW1	HW1B	110.0(2)	OW4	Na12	Cl1 ⁱ	137.19(4)
Na11	OW3	Na11 ^{iv}	89.30(4)	O12	Na12	Cl1 ⁱ	89.43(3)
Na11	OW3	HW3A	130.4(13)	OW6	Na12	Cl1 ⁱ	69.10(3)
Na11 ^{iv}	OW3	HW3A	90.8(13)	O8 ^{vi}	Na12	Cl1 ⁱ	101.23(3)
Na11	OW3	HW3B	114.6(15)	OW1 ^{iv}	Na12	Cl1 ⁱ	142.88(3)
Na11 ^{iv}	OW3	HW3B	120.7(14)	OW4	Na12	Cl2 ⁱ	76.40(4)
HW3A	OW3	HW3B	108(2)	O12	Na12	Cl2 ⁱ	93.67(3)
Na12	OW4	Na11 ^{iv}	93.41(5)	OW6	Na12	Cl2 ⁱ	130.24(3)
Na12	OW4	HW4A	131.5(14)	O8 ^{vi}	Na1	Cl2 ⁱ	90.43(3)
Na11 ^{iv}	OW4	HW4A	102.0(14)	OW1 ^{iv}	Na12	Cl2 ⁱ	146.31(3)
Na12	OW4	HW4B	122.8(18)	Cl1 ⁱ	Na12	Cl2 ⁱ	61.402(15)
Na11 ^{iv}	OW4	HW4B	98.4(17)	OW4	Na12	Na11 ^{iv}	50.58(4)
HW4A	OW4	HW4B	100(2)	O12	Na12	Na11 ^{iv}	81.58(3)
Na12	OW6	HW6A	104.8(13)	OW6	Na12	Na11 ^{iv}	102.77(3)
Na12	OW6	HW6B	137.0(12)	O8 ^{vi}	Na12	Na11 ^{iv}	88.02(3)
HW6A	OW6	HW6B	106.1(18)	OW1 ^{iv}	Na12	Na11 ^{iv}	35.80(2)
OW1	Na11	OW3	117.38(5)	Cl1 ⁱ	Na12	Na11 ^{iv}	167.94(2)
OW1	Na11	OW3 ^{iv}	133.30(5)	Cl2 ⁱ	Na12	Na11 ^{iv}	126.901(19)
OW3	Na11	OW3 ^{iv}	90.70(4)	OW4	Na12	HW6A	148.2(4)
OW1	Na11	O9	117.31(4)	O12	Na12	HW6A	107.1(4)
OW3	Na11	O9	77.16(4)	OW6	Na12	HW6A	16.8(4)
OW3 ^{iv}	Na11	O9	104.33(4)	O8 ^{vi}	Na12	HW6A	77.5(4)
OW1	Na11	O11 ^v	86.19(4)	OW1 ^{iv}	Na12	HW6A	70.3(4)
OW3	Na11	O11 ^v	152.11(4)	Cl1 ⁱ	Na12	HW6A	73.1(4)
OW3 ^{iv}	Na11	O11 ^v	81.94(4)	Cl2 ⁱ	Na12	HW6A	129.5(4)
O9	Na11	O11 ^v	78.68(3)	Na11 ^{iv}	Na12	HW6A	101.8(4)
OW1	Na11	OW4 ^{iv}	74.03(4)				

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

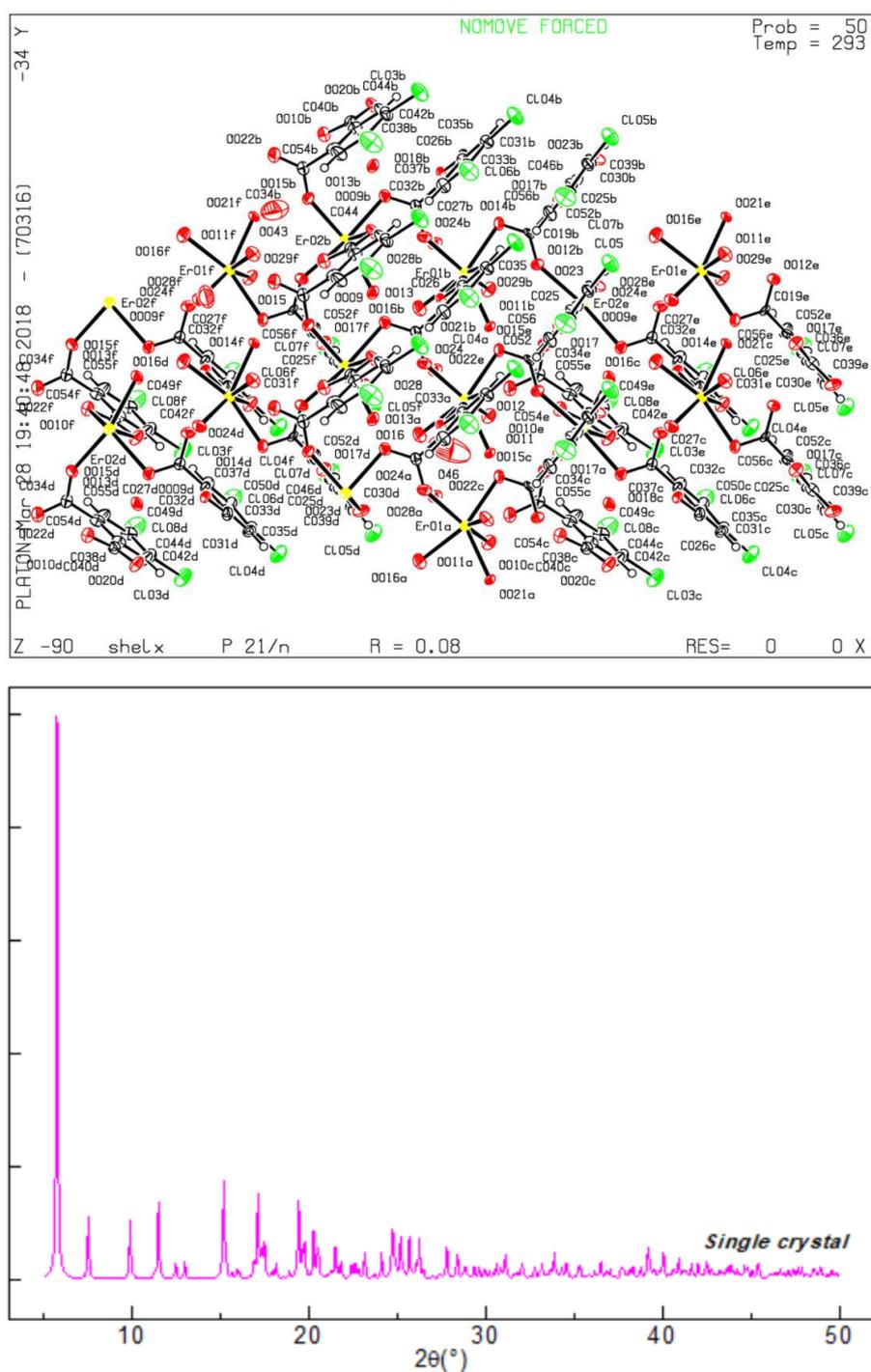
A2.4. $[Er_2(dcpa)_3(H_2O)_5 \cdot 3H_2O]_{\infty}$ 

Figure A2.4 : Diagramme de diffraction des rayons X simulé à partir de la structure cristalline de $[Er_2(dcpa)_3(H_2O)_5 \cdot 3H_2O]_{\infty}$.

Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermique isotrope (U_{eq}) sont présentés dans le tableau A2.4.1 tandis que les facteurs de déplacement anisotrope sont présentés dans le tableau A2.4.2. Les principales distances interatomiques et angles de liaisons sont donnés respectivement dans les tableaux A2.4.3 et A2.4.4.

Tableau A2.4.1 : Coordonnées atomiques du composé $[Er_2(dcpa)_3(H_2O)_5 \cdot 3H_2O]_{\infty}$

Atome	x/a	y/b	z/c	U [\AA^2]
Er01	0.77440(11)	0.13547(4)	0.23968(2)	
Er02	0.83952(11)	0.38910(4)	0.29758(2)	
Cl03	1.3320(9)	0.2327(3)	0.50190(16)	
Cl04	1.2878(8)	0.0304(3)	0.45906(15)	
Cl05	1.2130(9)	-0.1706(3)	0.43206(15)	
Cl06	0.8474(8)	0.1282(3)	0.45986(15)	
Cl07	0.7667(8)	-0.0758(3)	0.42311(16)	
Cl08	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)	
H044	1.54060	0.28200	0.42810	0.0340

Annexe 2 : Paramètres structuraux

O045	1.153(4)	0.6840(9)	0.3697(6)	
C046	1.390(3)	-0.0991(9)	0.2744(5)	
C049	1.091(3)	0.3469(10)	0.4700(5)	
C050	1.030(3)	0.1322(9)	0.4176(5)	
C052	0.902(3)	-0.0435(9)	0.3434(5)	
H052	0.77160	-0.01500	0.34160	0.0320
C054	1.200(3)	0.4143(9)	0.4067(5)	
C055	1.054(3)	0.4037(10)	0.4400(6)	
H055	0.93030	0.43440	0.44270	0.0400
C056	1.045(2)	-0.0472(8)	0.3092(5)	
O46	0.853(5)	0.168(2)	0.0970(9)	

Tableau A2.4.2 : Facteurs de déplacement anisotrope des atomes dans le composé
 $[Er_2(dcpa)_3(H_2O)_5 \cdot 3H_2O]_x$.

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)

Annexe 2 : Paramètres structuraux

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 A2.4.3 : Distances interatomiques (Å) dans le composé $[Er_2(dcpa)_3(H_2O)_5 \cdot 3H_2O]_\infty$

Atome 1	Atome 2	d 1,2 [Å]	Atome 1	Atome 2	d 1,2 [Å]
Er01	O024	2.289(12)	O018	C026	1.289(19)
Er01	O021	2.324(10)	O018	Er01 ^{iv}	2.530(11)
Er01	O014	2.333(11)	C019	C056	1.52(2)
Er01	O016	2.359(12)	O020	C040	1.245(19)
Er01	O011	2.386(11)	O020	Er02 ^{iv}	2.371(12)
Er01	O029	2.387(12)	O022	C034	1.24(2)
Er01	O028	2.407(11)	O023	C046	1.266(19)
Er01	O018 ⁱ	2.530(11)	O023	Er02 ^{vi}	2.443(11)
Er01	O012	2.815(11)	O024	C027	1.273(19)
Er01	C026 ⁱ	2.841(15)	C025	C056	1.40(2)
Er01	C019	2.907(14)	C025	C030	1.40(2)
Er02	O015	2.277(11)	C025	C046	1.48(2)
Er02	O013 ⁱ	2.317(11)	C026	O029 ^{iv}	1.252(18)
Er02	O009	2.334(11)	C026	C033	1.517(19)
Er02	O012 ⁱⁱ	2.342(10)	C026	Er01 ^{iv}	2.841(15)
Er02	O017 ⁱⁱⁱ	2.36(1)	C027	C037	1.49(2)
Er02	O020 ⁱ	2.371(12)	O029	C026 ⁱ	1.252(18)
Er02	O010 ⁱ	2.429(11)	C030	C039	1.36(2)
Er02	O023 ⁱⁱⁱ	2.443(11)	C031	C050	1.37(2)
Er02	C040 ⁱ	2.759(16)	C031	C035	1.39(2)
Er02	C046 ⁱⁱⁱ	2.777(15)	C032	C037	1.35(2)
Cl03	C042	1.727(16)	C032	C050	1.40(2)
Cl04	C031	1.726(17)	C033	C037	1.385(19)
Cl05	C039	1.729(17)	C033	C035	1.42(2)
Cl06	C050	1.716(16)	C034	C054	1.53(2)
Cl07	C036	1.745(16)	C036	C052	1.37(2)
Cl08	C049	1.716(16)	C036	C039	1.39(2)

Annexe 2 : Paramètres structuraux

O009	C027	1.264(18)	C038	C054	1.37(2)
O010	C040	1.291(19)	C038	C044	1.38(2)
O010	Er02 ^{iv}	2.430(11)	C038	C040	1.51(2)
O012	C019	1.266(18)	C040	Er02 ^{iv}	2.759(16)
O012	Er02 ^v	2.342(10)	C042	C044	1.35(2)
O013	Er02 ^{iv}	2.317(11)	C042	C049	1.40(2)
O014	C019	1.262(17)	C046	Er02 ^{vi}	2.777(15)
O015	C034	1.265(19)	C049	C055	1.40(2)
O017	C046	1.257(19)	C052	C056	1.37(2)
O017	Er02 ^{vi}	2.36(1)	C054	C055	1.37(2)

Tableau A2.4.4 : Angles (°) dans le composé [Er₂(dcpa)₃(H₂O)₅3H₂O]_∞.

Atome 1	Atome 2	Atome 3	Angle 1,2,3 [°]	Atome1	Atome 2	Atome 3	Angle 1,2,3 [°]
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(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)

Annexe 2 : Paramètres structuraux

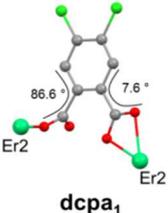
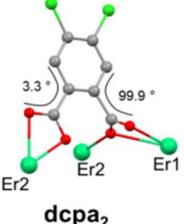
O024	Er01	C026 ⁱ	71.8(4)	O024	C027	C037	118.3(13)
O021	Er01	C026 ⁱ	75.5(4)	C026 ⁱ	O029	Er01	97.8(10)
O014	Er01	C026 ⁱ	102.0(4)	C039	C030	C025	120.5(15)
O016	Er01	C026 ⁱ	102.1(4)	C050	C031	C035	120.0(15)
O011	Er01	C026 ⁱ	148.3(4)	C050	C031	Cl04	121.5(13)
O029	Er01	C026 ⁱ	25.9(4)	C035	C031	Cl04	118.5(12)
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	Cl07	117.5(12)
O018 ⁱ	Er01	C019	119.6(4)	C039	C036	Cl07	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	Cl05	120.3(12)
O015	Er02	O017 ⁱⁱⁱ	74.1(4)	C036	C039	Cl05	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	Cl03	120.8(13)
O015	Er02	O010 ⁱ	76.9(4)	C049	C042	Cl03	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	Cl08	122.4(13)
O017 ⁱⁱⁱ	Er02	O023 ⁱⁱⁱ	53.8(4)	C055	C049	Cl08	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	Cl06	121.2(13)
O015	Er02	C040 ⁱ	81.4(4)	C032	C050	Cl06	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)

Annexe 2 : Paramètres structuraux

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)				

Cartes 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) $2.5-x, -0.5+y, 0.5-z$.

Tableau A2.4.5 : Les coordonnées cartésiennes et les énergies totales de $dcpa_1$, $dcpa_2$, $dcpa_3$ pour lesquelles les positions atomiques ont été extraites de la structure à l'état solide $[Er_2(dcpa)_3(H_2O)_5 \cdot 3H_2O]$ et les positions des atomes d'hydrogène ont été optimisées par des calculs DFT. La géométrie entièrement optimisée de $(dcpa)^{2-}$, $dcpa_{FREE}$ est également donnée.

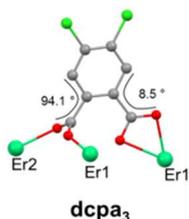
dcpa ₁				
E _{TOTALE} = -1527.354705 u.a.				
	C	-1.231387	-0.043928	2.400836
	C	0.000000	0.000000	1.718359
	C	1.184253	0.000000	2.458958
	C	1.132692	0.038867	3.825368
	C	-0.081340	0.004416	4.500674
	C	-1.246844	-0.049578	3.772747
	Cl	0.000000	0.000000	0.000000
	Cl	2.703062	0.052515	1.645742
	C	-0.058483	-0.000782	6.006541
	O	-1.157919	-0.193375	6.653748
	C	-2.647541	-0.127545	4.379333
	O	-3.150859	-1.262619	4.507017
	O	1.014701	0.180533	6.606100
	O	-3.249310	0.948537	4.653953
	H	2.036898	0.079224	4.423781
	H	-2.157774	-0.073600	1.838045
				
dcpa ₂				
E _{TOTALE} = -1527.349622 u.a.				
	C	-1.184057	-0.076516	2.409208
	C	0.000000	0.000000	1.731603
	C	1.200551	0.000000	2.436354
	C	1.243792	0.019988	3.818237
	C	0.043687	-0.008289	4.502146
	C	-1.178500	-0.046590	3.825520
	Cl	0.000000	0.000000	0.000000
	Cl	2.730128	0.047671	1.599988
	C	0.149431	0.106784	6.016095
	O	0.510932	-0.887723	6.705511
	C	-2.463250	-0.191623	4.529215
	O	-2.476330	-0.185818	5.795158
	O	0.080048	1.246448	6.541723
	O	-3.549364	-0.365297	3.903668
				

Annexe 2 : Paramètres structuraux

H	2.185718	0.036597	4.352026
H	-2.143899	-0.135443	1.909538

dcpa₃

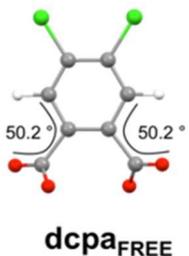
$E_{\text{TOTALE}} = -1527.349402$ u.a.



C	-1.236125	-0.058992	2.388222
C	0.000003	-0.000053	1.711855
C	1.174457	-0.000048	2.423757
C	1.153308	0.051300	3.816906
C	-0.106435	0.026569	4.486526
C	-1.276760	-0.028619	3.754273
Cl	-0.000001	0.000018	0.000000
Cl	2.706212	0.016316	1.634737
C	-0.073841	0.144570	5.996436
O	-1.178953	0.026750	6.649074
C	-2.659150	-0.074848	4.323410
O	-3.203841	-1.187371	4.566748
O	0.975365	0.409380	6.616710
O	-3.323975	1.006120	4.365616
H	-2.155338	-0.082588	1.813826
H	2.054150	0.110572	4.414868

dcpa_{FREE}

$E_{\text{TOTALE}} = -1527.374430$ u.a.



C	-1.229345	-0.134329	2.372477
C	-0.008009	-0.128259	1.717669
C	1.159358	-0.004362	2.458183
C	1.079076	0.111859	3.836780
C	-0.143147	0.101046	4.512134
C	-1.327607	-0.011601	3.760026
Cl	0.024844	-0.280465	-0.043526
Cl	2.749066	0.010555	1.684518
C	-0.030924	0.120303	6.058958
O	-0.619816	-0.803077	6.644610
C	-2.777430	0.082572	4.302893
O	-3.558284	-0.798406	3.875844
O	0.727109	1.003377	6.521297
O	-3.015317	1.075949	5.009302
H	-2.144111	-0.255815	1.802395
H	1.985790	0.233843	4.419474

Annexe 3 : Techniques expérimentales.

A3.1. Diffraction des rayons X sur poudre

Le laboratoire est équipé d'un diffractomètre à géométrie θ - 2θ X'pert PRO (PANALytical) (Figure A3.1a). Les conditions d'enregistrement étaient de 45kV et 40mA pour une longueur d'onde du Cu-K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) avec un détecteur X'Celerator.

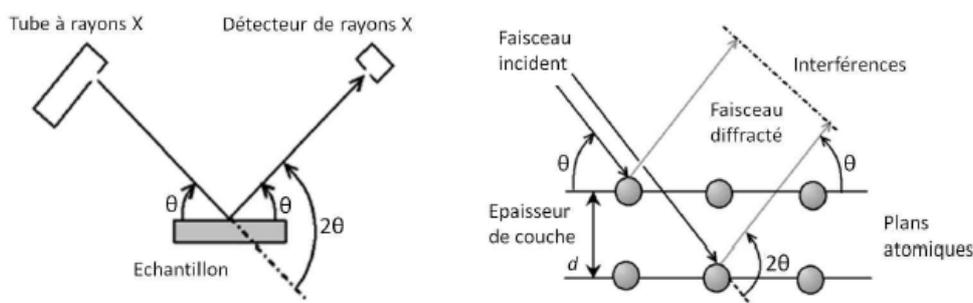


Schéma A3.1 : Fonctionnement diffractomètre θ - 2θ en réflexion et loi de Bragg : $n\lambda = 2d \sin\theta$.

Pour une caractérisation des phases, les enregistrements ont été réalisés sur un domaine angulaire allant : soit pendant 10 min de 5° à 75° en 2θ , soit pendant 60 min de 5° à 75° en 2θ avec un pas moyen de 0.0084° et une vitesse de scan de 50s par pas. Les diagrammes de diffraction des rayons X (TDXD) thermiques ont été collectés (entre la température ambiante et 1000°C sous atmosphère d'azote) avec le même diffractomètre équipé d'un Anton Parr HTK 1200 four. Des modèles simulés à partir de structures cristallines ont été produits avec les logiciels POWDERCELL et WINPLOTR.^[1-2] L'indexation des motifs a été réalisée par les programmes McMaille^[3] et Checkcell^[4] (Figure A3.1b).

^[1] T. Roisnel, and J. Rodriguez-Carjaval, *J. Mater. Sci. Forum*, 378, 118-123, **2001**.

^[2] W. Kraus and G. Nolze, *J. Appl. Crystallogr.*, 29, 301-303, **1996**.

^[3] A. Le Bail, Monte Carlo Indexing with McMaille. *Powder Diffr.*, 19, 249-254, **2004**.

^[4] R. Shinley, *The CRYSFIRE system for automatic powder indexing*.



Figure A3.1a : Photographie d'un diffractomètre sur poudre.



Figure A3.1b : Programmes de Comparaison des diagrammes DRX

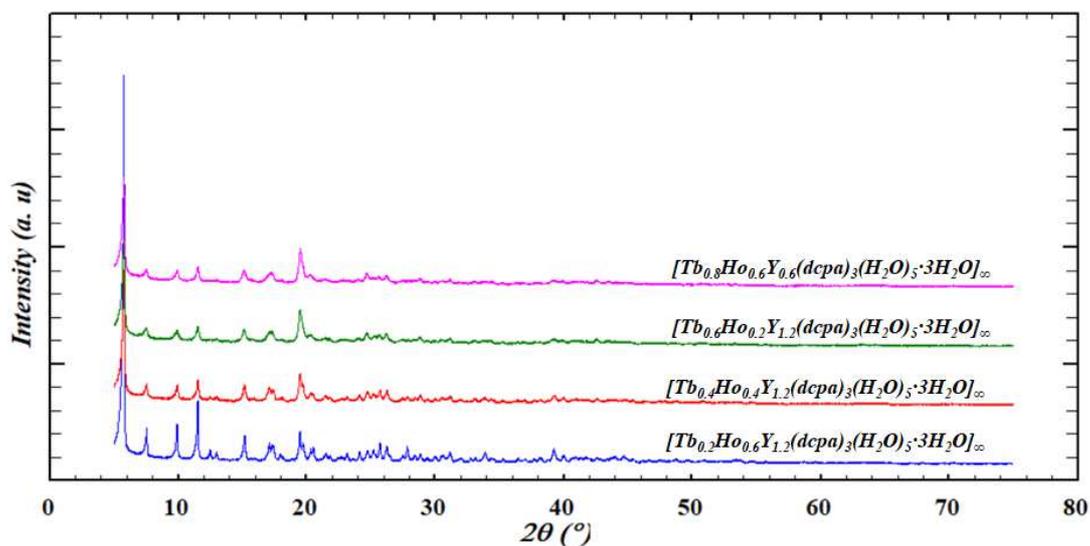


Figure A3.1c : Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre des composés de la Famille 2.

A3.2. Mesures optiques

Les spectres d'émission et d'excitation à l'état solide ont été mesurés sur un spectromètre de fluorescence Horiba Jobin - Yvon Fluorolog III équipé d'une lampe Xe de 450 W, d'un

photomultiplicateur UV-Vis (Hamamatsu R928, sensibilité 190 – 860 nm) et d'un infrarouge photodiode refroidie par l'azote liquide (InGaAs, sensibilité 800 – 1600 nm) (Figure A3.2).

Le Fluorolog III de chez Horiba Jobin Yvon comporte 4 modules contenant :

- ◆ La lampe et les ventilateurs
- ◆ Les monochromateurs
- ◆ La chambre échantillon avec sa sphère d'intégration
- ◆ Le détecteur iHR 550 à un boîtier d'acquisition "SpectrAcq"

Le tout est piloté par un ordinateur.



Figure A3.2 : Photographie de l'appareil Horiba Jobin-Yvon Fluorolog III.

La lampe, les ventilateurs, le détecteur et le boîtier d'acquisition possèdent des systèmes d'alimentation indépendants dont l'allumage doit s'opérer comme suit :

- Ventilateurs
- Lampe

Il est à noter que la lampe doit être allumée environ 30 à 45 minutes avant de réaliser les mesures.



- Module iHR 550
- spectrAcq (1 bip de démarrage, 2 bips quand il est opérationnel)



- L'ordinateur s'allume à tout moment mais le logiciel de mesure doit être lancé après que SpectrAcq soit opérationnel.

A3.2.1 Rendement quantique

La plupart des spectres de luminescence ont été enregistrés à température ambiante. Les mesures de rendement quantiques sont réalisées en utilisant une sphère d'intégration Jobin – Yvon. Cette méthode nécessite d'effectuer quatre mesures appelées L_a , L_c , E_a et E_c (Figure A3.2.1a). Les indices a et c sont utilisés respectivement pour signifier si la mesure est effectuée en absence du composé ou en présence du composé étudié. L'équivalence du nombre de photons absorbés par l'échantillon est calculée à partir de L_a et L_c . Alors que le nombre de photons émis par l'échantillon est obtenu à l'aide de E_a et E_c . Le rendement quantique peut s'écrire sous forme : $(\Phi = (E_c - E_a)/(L_a - L_c))$

E_c : intensité émise par l'échantillon à λ_{exc} (représentée par l'intégrale du spectre d'émission total)

E_a : intensité émise par la référence à λ_{exc} (on utilisera un tube échantillon vide, $E_a = 0$)

L_a : intensité émise par la référence autour de λ_{exc} (intégrale du spectre d'émission entre $\lambda_{exc} - 10$ nm et $\lambda_{exc} + 10$ nm, pour le tube échantillon vide)

L_c : intensité émise par l'échantillon autour de λ_{exc} (intégrale du spectre d'émission entre $\lambda_{exc} - 10$ nm et $\lambda_{exc} + 10$ nm, pour le tube échantillon rempli)

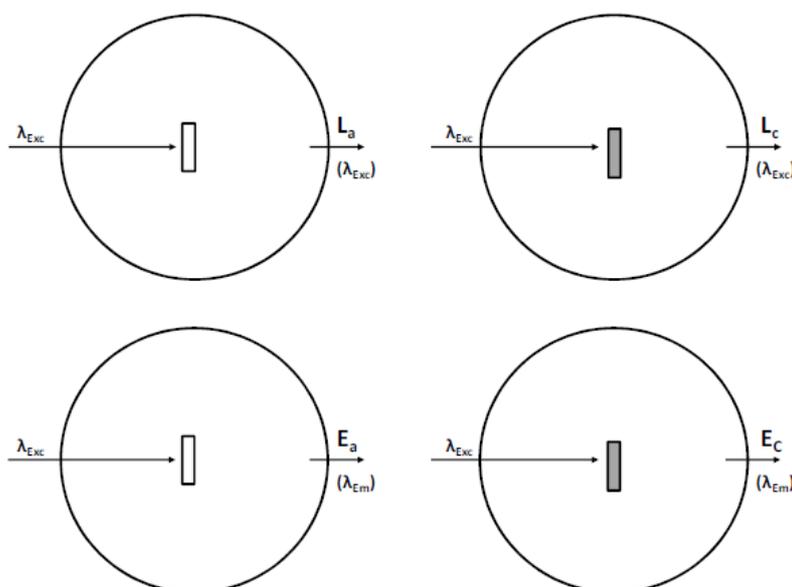


Figure A3.2.1a : Principe des quatre mesures d'un rendement quantique par méthode directe. Les deux spectres d'intégration de gauche présentent la référence. A droite, les sphères d'intégration présentent un échantillon luminescent (grisé). De haut en bas, sphères où l'enregistrement est effectué autour de la longueur d'onde d'excitation (λ_{exc}) et dans la gamme spectrale d'émission de l'échantillon luminescent (λ_{em}).

Dans la pratique, L_a et L_c sont enregistrés à plus ou moins 10 nm voire 15 nm autour de la longueur d'onde d'excitation. E_c revient à mesurer le spectre d'émission du composé étudié. La référence utilisée est choisie de telle sorte qu'elle ne présente pas d'émission de luminescence, soit $E_a = 0$.

Dans le cas des composés étudiés dans cette thèse, le rendement quantique étudié est le rendement quantique global Q_{Ln}^L .

IL vient :

$$Q_{Ln}^L = \frac{A_1 \cdot E_c}{A_2 \cdot (L_a - L_c)}$$

Où A_1 et A_2 sont les facteurs des filtres d'atténuation utilisés lors de la mesure.

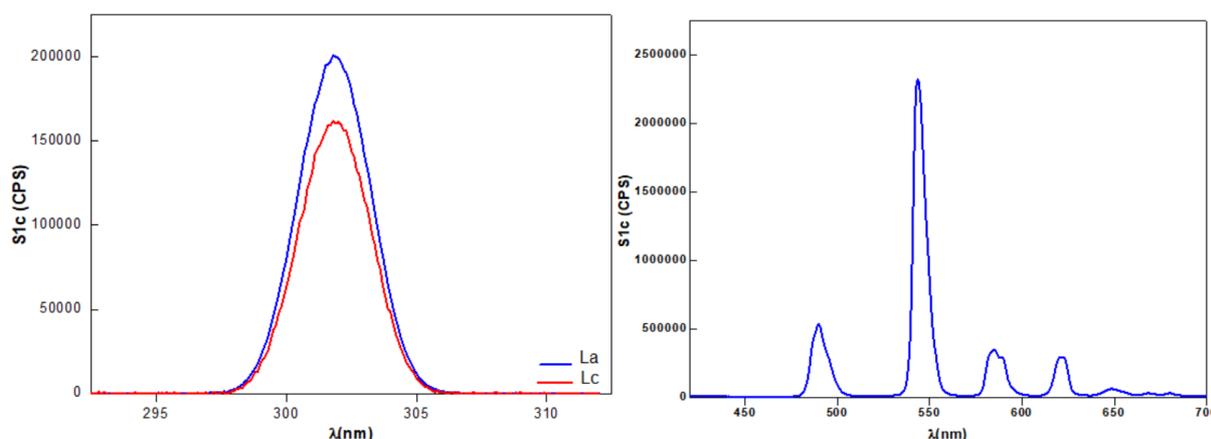


Figure A3.2.1b : Exemples des spectres L_a et L_c obtenus pour le composé $[Tb_2(dcpa)_3(H_2O)_5 \cdot 3H_2O]_\infty$ à gauche. Pour ce même composé, à droite, spectre E_c contenant la seconde harmonique à 543 nm de l'excitation à 302 nm.

Quant aux calculs des rendements quantiques, les valeurs de L_a , L_c et E_c sont obtenues par intégration des spectres. Elles sont homogènes à des coups.sec⁻¹.nm. La méthode directe présente une bonne répétabilité des mesures. Les mesures dépendent donc fortement de la fonction de correction appareil – sphère d'intégration mesurée. Néanmoins, il est couramment admis que l'utilisation d'une sphère d'intégration rend acceptable des erreurs de mesures à $\pm 10\%$. Ces erreurs sont intrinsèques au dispositif.

A3.2.2 Phosphorescence, Temps de vie

Les temps de vie mesurés à l'aide du Fluorolog III correspondent aux temps de vie observés τ_{obs} . Un pulse excite l'échantillon. Après un délai d'attente, la mesure de la décroissance de l'intensité de luminescence en fonction du temps est effectuée. Le temps t_{cycle}

entre chaque pulse correspond à un cycle. Une bonne approximation consiste à prendre $t_{cycle} = 5$ à $7 \cdot \tau_{obs}$. chaque spectre est analysé puis fité afin de déterminer le temps de vie observé.

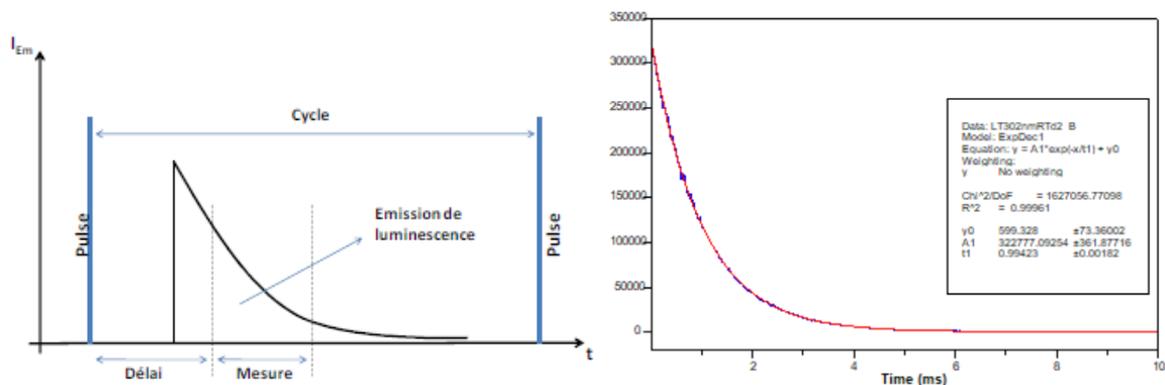


Figure A3.2.2 : Principe de mesure de temps de vie et exemples de décroissances de l'intensité de luminescence enregistrées pour le composé $[Tb_2(dcpa)_3(H_2O)_5 \cdot 3H_2O]_{\infty}$.

Dans le cas du spectrophotomètre Fluorolog III utilisé au laboratoire, le délai minimal entre la mesure et le pulse est de 20 μ s. Autrement dit, tous les temps de vie observés inférieurs à 20 μ s ne sont pas mesurables.

Les spectres d'émission / excitation et les enregistrements de rendement quantique ont été réalisés sur des échantillons de poudre introduits dans des cellules de quartz cylindriques de 0,7 cm de diamètre et 2,4 cm de hauteur, qui ont été placés directement à l'intérieur de la sphère d'intégration. Les émissions infrarouges ont été mesurées directement sur des échantillons de poudre introduite dans le tube capillaire en quartz. Le phospho luminescence de poudre microcristalline à base d'yttrium a été mesurée à 77 K. L'échantillon était introduit dans un tube capillaire de quartz, qui a été placé à l'intérieur d'un petit Dewar qui contenait de l'azote liquide. Des désintégrations de luminescence ont également été mesurées à température ambiante en utilisant cet appareil avec une lampe flash Xe (mode phosphorescence). Les durées de vie et les rendements quantiques sont des moyennes de trois déterminations indépendantes.

Les spectres luminescents à l'état solide ont été mesurés sur le même Horiba Jobin Yvon Fluorolog III spectromètre à fluorescence sur des échantillons en forme de poudres pour pastilles. Les spectres ont été enregistrés entre 450 et 725 nm dans des conditions de fonctionnement identiques et sans éteindre la lampe pour assurer une comparaison valable entre les spectres d'émission.

Des filtres appropriés ont été utilisés pour retirer la lumière laser d'excitation résiduelle, la lumière diffusée de Rayleigh et les harmoniques associées des spectres. Tous les spectres ont été corrigés pour la fonction de réponse instrumentale.

A3.3. La luminance

Les intensités de luminescence des échantillons exprimés en Cd.m^2 ont été mesurées avec un Gigahertz Optik X1 1 optomètre avec un temps d'intégration de 200 ms sur 1,5 cm^2 pastilles. L'intensité du flux de rayons UV à l'endroit de l'échantillon, 0,9 mW.cm^2 , a été mesurée avec un VilberLourmat VLX Radiomètre 3W. $[\text{Tb}_2(\text{bdc})_3.4\text{H}_2\text{O}]_\infty$ où bdc^2 signifie téréphtalate a été utilisé comme norme. Sa luminance est de 131 Cd.m^2 dans ces conditions de fonctionnement ($\lambda_{\text{exc}} = 312 \text{ nm}$; flux = 0,9 mW.cm^2).^[5]

A3.4. Spectroscopie d'absorption UV-visible

Des mesures d'absorption UV-visibles des solutions aqueuse et solides ont été effectuées avec un spectromètre Perkin Elmer Lambda 650 équipé d'une sphère intégrée.

La spectroscopie UV-visible a été utilisée pour enregistrer les spectres d'absorption. Cette technique consiste à détecter l'intensité d'une irradiation transmise à travers un échantillon liquide. Cette mesure permet de déterminer la transmittance : $T = I/I_0$, avec I l'intensité transmise et I_0 l'intensité du faisceau incident. La transmittance a donc une valeur comprise entre 0 et 1. On définit souvent la transmittance en pourcentage : $\%T = 100 \times T$. L'absorbance de l'échantillon est liée à la transmittance par la loi de Beer-Lambert :

$A = -\log I/I_0 = \epsilon \times l \times C$ avec : ϵ = coefficient d'extinction ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)

l = distance traversée par le faisceau (cm)

C = concentration de l'échantillon (mol.L^{-1})

L'absorbance est donc directement liée à la concentration de l'échantillon. En pratique, c'est l'absorption (%A) de l'échantillon qui est mesurée ($\%A = 100 - \%T$), puis l'absorbance est calculée. Le domaine de validité de la loi de Beer-Lambert se limite aux absorbances inférieures à 1, soit 90% d'absorption.

Les spectres IR ont été enregistrés en utilisant un spectromètre FT – IR Perkin Elmer Frontier équipé d'un UATR (Universal Atténué Total Réflectance) accessoire. Des spectres ont été enregistrés entre 650 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} , sur des échantillons purs.

A3.5. Mesures colorimétriques.

Le colorimètre MAJANTYS® fonctionne par l'intermédiaire d'un port USB relié à l'ordinateur servant à la fois de source énergétique et de connecteur pour les données et d'une

^[5] V. Haquin, M. Etienne, C. Daiguebonne, S. Freslon, G. Calvez, K. Bernot, L. Le Polles, S. E. Ashbrook, M. R. Mitchell, J. C. G. Bünzli, O. Guillou, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 3464-3476, **2013**.

fibres optiques à une autre extrémité permettant d'acheminer l'information nécessaire pour les mesures au colorimètre (Figure A3.5).

La chambre U.V. de forme rectangulaire présente deux ouvertures. Une accessible sur la face avant, fermée par une jupe, une autre sur le haut de la chambre. Un filtre anti-UV peut être mis sur l'ouverture du haut. A l'intérieur de la chambre une lampe visible peut être allumée, et/ou une ou deux lampes UV à 312 nm (Figure A3.5).

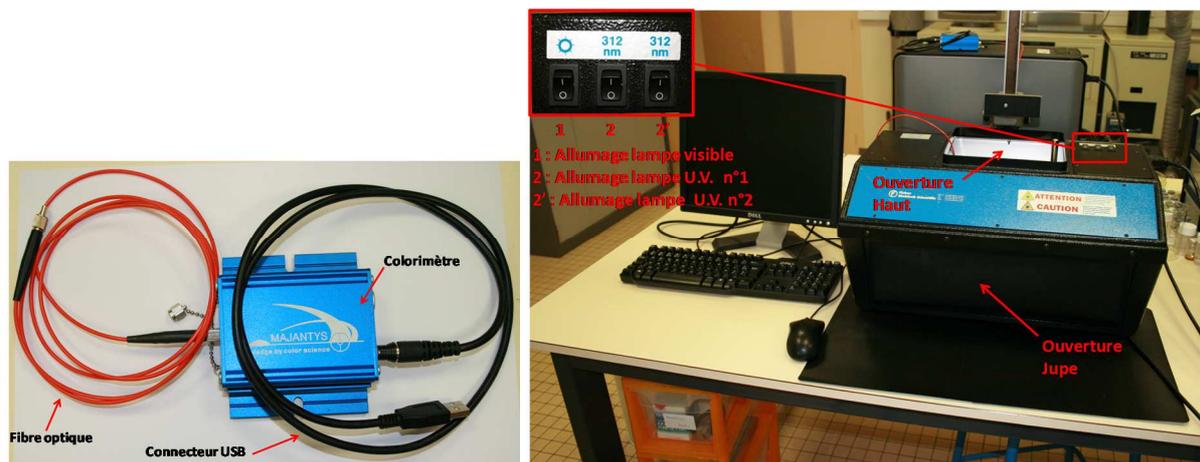


Figure A3.5 : A gauche, Vue de dessus du colorimètre et à droite : Présentation de la chambre U.V. 312 nm.

La couleur se mesure avec un colorimètre. Les colorimètres donnent une valeur absolue et/ou la différence de couleur entre un échantillon de référence et un échantillon à contrôler.

Les coordonnées de couleur d'émission^[6-7] (x,y) de la CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) ont été obtenues à l'aide d'un colorimètre MSU-003 (Majantys) avec le logiciel PhotonProbe 1.6.0 (Majantys).

La CIE a développé différents systèmes colorimétriques permettant de répondre soit à des exigences de représentation de la couleur, soit à des manquements ou lacunes d'un système par rapport à l'autre. Il existe trois systèmes utilisés plus fréquemment : le système XYZ établi en 1931 (Figure A3.5.1a), dit référence, CIE 1964 (Figure A3.5.1b) ou système de référence supplémentaire et CIE 1976 (Figure A3.5.1c).

^[6] G. Wyszecki, W. G. Driscoll and W. Vaughan, *In Handbook of Optics*, 1-15, 1978.

^[7] CIE, *International Commission on Illumination-Technical report*. CIE:13-3, 16, 1995.

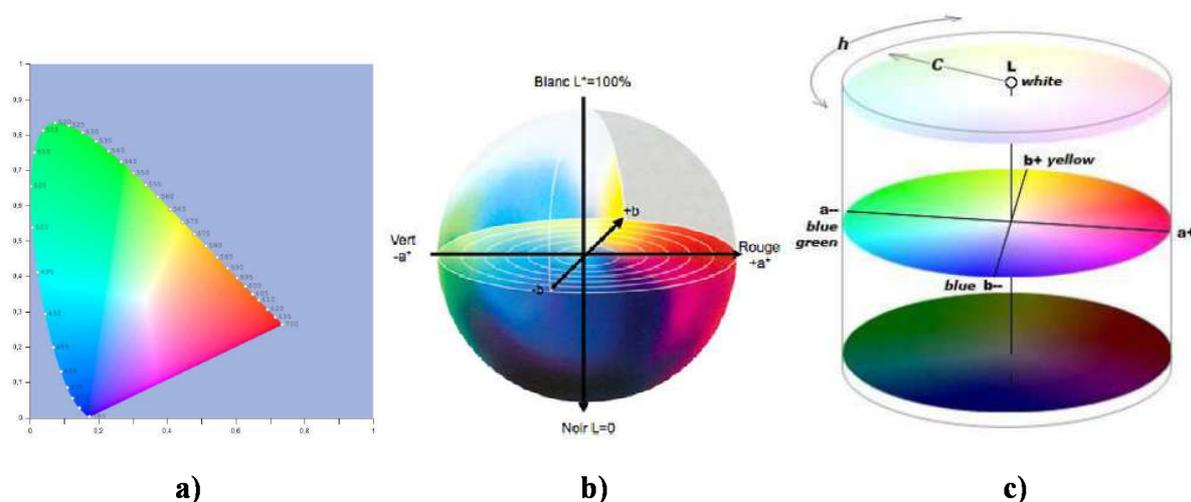


Figure A3.5.1 : a) Présentation du diagramme de chromaticité x,y CIE 1931, b) Représentation des couleurs dans l'espace Lab et c) Illustration des chromas C et angle de teinte h dans l'espace $L^*a^*b^*$ et des couleurs à différentes clartés associées.

Le spectrophotomètre impose que les enregistrements (mesures de couleur : 2° , CIE 1931) soient effectués entre 380 et 780 nm par pas de 5 nm, sous irradiation UV de 312 nm.

$X = k \times \int_{380nm}^{780nm} I_\lambda \times x_\lambda$, $Y = k \times \int_{380nm}^{780nm} I_\lambda \times y_\lambda$ et $Z = k \times \int_{380nm}^{780nm} I_\lambda \times z_\lambda$ avec k constante pour le système de mesure I_λ (intensité du spectre de l'échantillon), longueur d'onde dépendance (x_λ , y_λ , z_λ) et valeurs trichromatiques ($x = X / (X + Y + Z)$, $y = Y / (X + Y + Z)$, et $z = Z / (X + Y + Z)$). Les valeurs xyz moyennes sont données pour chaque échantillon, qui agissent comme des sources lumineuses (échantillons luminescents). Normes de la technologie Phosphor utilisées, étalonnées à 312 nm: phosphore rouge $Gd_2O_2S: Eu$ ($x = 0,667$, $y = 0,330$) et le phosphore vert $Gd_2O_2S: Tb$ ($x = 0,328$, $y = 0,537$).

A3.6. Analyses thermiques

Les analyses thermique (ATG / DSC) ont été réalisées en utilisant un analyseur thermique STA6000 Perkin Elmer (Figure A3.6). L'échantillon a été analysé entre $30^\circ C$ et $970^\circ C$ avec une Vitesse de chauffage $20^\circ C / min$, sous atmosphère di-azotée ($100 mL \cdot min^{-1}$) dans un creuset en céramiques.

Le principe consiste à enregistrer les variations de masse et de température d'un échantillon (solide ou liquide) en fonction du temps. Cette variation peut être due à une déshydratation, une décomposition avec départ gazeux ou une réaction avec absorption de gaz, un changement structural sans variation de masse.



Figure A3.6 : Photographie de l'appareil TG-DTA couplé.

A3.7 Microscopie électronique a balayage (MEB)

Le MEB est une technique de caractérisation, qui permet d'explorer la surface d'un échantillon afin d'obtenir des informations topographiques et/ou chimiques. Cette technique consiste à bombarder la surface d'un échantillon avec un faisceau d'électrons. L'interaction de ce faisceau d'électrons avec la matière engendre l'émission de différents types d'électrons, porteurs de différentes informations. En imagerie par MEB, les principaux électrons détectés sont les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés.

Les électrons secondaires sont émis lorsqu'un électron primaire du faisceau incident rentre en collision avec un électron de l'échantillon. Ces électrons secondaires sont très peu énergétiques ($\sim 50\text{eV}$) et sont par conséquent émis par les couches superficielles de l'échantillon ($\sim 10\text{nm}$). La production des électrons secondaires est par conséquent très sensible à la surface et leur détection donne une image de l'échantillon par contraste.

Les électrons rétrodiffusés quant à eux résultent d'une interaction quasi-élastique entre les électrons primaires du faisceau incident et le noyau d'un atome de l'échantillon. Leur énergie ($\sim 30\text{KeV}$) est donc très proche de celle des électrons bombardés et est beaucoup plus élevée que celle des électrons secondaires. Ces électrons sont émis à une plus grande profondeur de l'échantillon d'où une diminution de la résolution dans ce mode de détection. Les électrons rétrodiffusés sont très sensibles au numéro atomique des atomes constituant l'échantillon, plus l'atome est lourd et plus il réémettra d'électrons rétrodiffusés. La détection des électrons rétrodiffusés génère par conséquent une image de l'échantillon par contraste de phase, ou contraste chimique.

L'appareil que nous avons utilisé était un MEB de paillasse Hitachi, TM-1000 avec une tension d'accélération de 7 kV. L'échantillon est déposé sur un scotch en carbone, ce dernier est fixe sur un plot en aluminium et ensuite introduite dans une chambre vide.



- ❶ Bouton de mise sous tension de l'appareil
- ❷ Bouton de mise sous vide de l'enceinte
- ❸ Bloc porte de l'enceinte de mesure
- ❹ Leds de contrôle du vide

Figure A3.7 : Photographie de l'appareil MEB.

Annexe 4 : Publications et Communications

[P1]- Synthesis and crystal structure of a new calcium-containing trimesate coordination polymer : $[\text{Ca}_3(\text{btc})_2(\text{H}_2\text{O})_{12}]_\infty$. M. Camara, C. Daiguebonne, O. Guillou, A. M. Badiane, I. Badiane, S. Yague, Florence Le Dret, *J. Soc. Ouest-Afr. Chim.* 035; 57 – 63, **2013**.

[P2]- Lanthanide-based coordination polymers with 4,5-dichlorophthalate ligand exhibiting highly tunable luminescence: Toward luminescent bar codes. Albert-Manga Badiane, Stéphane Freslon, Carole Daiguebonne, Yan Suffren, Kevin Bernot, Guillaume Calvez, Karine Costuas, Magatte Camara and Olivier Guillou, *Inorg. Chem.*, 57, 3399 – 3410, **2018**.

[C1]- Matériaux moléculaires à base de lanthanides : De la synthèse à l'architecture cristalline. A. M. Badiane, X. Fan, I. Badiane, Y. Suffren, S. Freslon, C. Daiguebonne, O. Guillou, M. Camara. 18^{èmes} Journées Scientifiques Annuelles de la SOACHIM ; Dakar 08 – 11 Août **2017**.

[C2]- Matériaux moléculaires à base de lanthanides : De la synthèse à l'architecture cristalline. A. M. Badiane, X. Fan, I. Badiane, Y. Suffren, S. Freslon, C. Daiguebonne, O. Guillou, M. Camara. 1^{ère} Edition des doctoriales de l'ED-STI de l'Université Assane SECK de Ziguinchor, 22 – 24 Mars **2018**.

[C3]- Une famille de polymères de coordination à base de lanthanides avec l'acide boronique comme ligand. A. M. Badiane, X. Fan, I. Badiane, S. Freslon, C. Daiguebonne, O. Guillou, M. Camara. 6^{ème} Edition du workshop CasamanSun, Université Assane SECK de Ziguinchor, 03 – 05 mai **2018**.

[C4]- Polymères de coordination à base de lanthanides avec le ligand 4,5-dichlorophthalate présentant une luminescence fortement modulable : Vers des codes-barres luminescents. Badiane Albert Manga, Freslon Stéphane, Daiguebonne Carole, Suffren Yan, Bernot Kevin, Calvez Guillaume, Costuas Karine, Camara Magatte et Guillou Olivier. Deuxième édition des doctoriales de l'ED2DS de l'Université de THIES 26 et 27 Juin **2018**.

[C5]- Polymères de coordination à base d'ions lanthanides avec l'acide 4,5-dichlorophthalique comme ligand pour la lutte contre la contrefaçon des médicaments. Badiane Albert Manga, Freslon Stéphane, Daiguebonne Carole, Suffren Yan, Bernot Kevin, Calvez Guillaume, Costuas Karine, Camara Magatte et Guillou Olivier. SALON INTERNATIONAL DU MEDICAMENT ET DES DISPOSITIFS MEDICAUX DE DAKAR-Edition **2018**.