



Mémoire de Master

Présenté par :

-GUITOUNI Lamia

-KERAOUICHE Hanane

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Chimie des matériaux

Thème :

**Etude bibliographique de polymères de
coordination à base de dicarboxylates rigides
et de lanthanides**

Soutenu le : 25 Octobre 2020

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
OUHENIA Salim	Physique	Président
ZIDANE Youcef	Chimie	Examineur
BENMERAD Belkacem	Chimie	Encadrant

2019-2020

Remerciements

Avant toute chose, nous remercions le bon Dieu tout puissant pour nous avoir donné la force et la patience et de nous avoir gardé en bonne santé pour accomplir ce travail.

*C'est avec une grande plaisir que nous exprimons notre remerciement à notre promoteur, **Mr BENMERAD Belkacem**, pour son aide, ses orientations judicieuses, sa disponibilité, sa patience, sa gentilles tout au long de la réalisation de ce mémoire. Nous vous remercions vivement.*

*Nous adressons nos profonds remerciements à **Mr OUHENIA SALIM** d'avoir accepté de présider le jury.*

*Nous tenons à remercier **Mr ZIDANE YUCEF** de nous avoir fait l'honneur d'examiner ce travail.*

Nous adressons nos remerciements à toute la promotion chimie des matériaux et nos chères camarades et collègues.

Dédicace

*D'abord je tiens à remercier le bon dieu le tout puissant de m'avoir
donné le courage et la volonté pour réaliser ce travail.*

J'ai le grand plaisir de dédier ce travail :

*A mes très chers parents pour leur soutien, leur effort et leur sacrifice
pour ma réussite et mon bonheur.*

A mes chères sœurs Djamilia, Fatma, Farida et Ghania, Hassiba

A mes chers frères Lamine, Mouloud et Salim.

A tout ma famille.

A ma chère binôme Hanane et sa famille.

A mes chères amies : Besma, Meriem, Aicha, Nour El Imane, Hassina

Lamia

Dédicaces

Je tiens à remercier Dieu, qui illumine ma route à chaque lever, qui me guide sur le droit chemin, qui approfondit et renforce ma foi et qui a fait de moi ce que je suis, par

Bismí Allah Rahmane El Rahím

Je dédie ce travail à : A mes très chers parents, aucune dédicace ne saurait exprimer mon grand amour, mon estime, ma reconnaissance et ma profonde affection. Je ne saurais vous remercier pour tout ce que vous avez fait pour moi et ce que vous faites jusqu'à présent. Puisse Dieu, le très Haut, vous accorde santé, bonheur et longue vie.

*A toute la famille **KERAOUCHE**.*

*A ma chère sœur **Lynda** son mari et ces enfant **Ibtíssame, Raouf, Nesrine**.*

*A ma chère sœur **Nawel** son mari et ces enfant **Yalís, Aríse**.*

*A mes frères : **Malek, Saïd**.*

A mes oncles et tantes chacun son nom.

*A mon futur mari **SELLAMI Fatah**.*

*A ma chère Binôme «**Lamia**» qui a partagée avec moi les moments difficiles de ce travail; A tout ma famille, proche ou éloignée.*

*A mes amies: **Meriem, Aicha, Bisma, Nour El Imane**; et à tout la promotion de chimie des matériaux.*

Hanane

Abréviation et Symbole

Ln: Lanthanides

MOFs: Metal-organic Frameworks

PCPs: Porous Coordination Polymers

1,2-BDC: Acide phtalique

1,3-BDC: Acide isophtalique

1,4-BDC: Acide téréphtalique

M: molarité

°C: Degré Celsius

T: Température

ATG: Analyse thermogravimétrique

%: pourcentage

g: Gramme

mL: millilitre

mol: mole

mmol: millimole

h: heure

min: minute

pH: potentiel d'hydrogène

C₁₂N₂H₈: 1,10-phénantroline

NaOH: hydroxyde de sodium

IR: Infrarouge

cm: centimètre

Abréviation et Symbole

ν_s : vibration d'élongation symétrique

ν_{as} : vibration d'élongation asymétrique

δ : vibration de déformation (dans le plan)

DRX: Diffraction des rayons X

Å: Angstrom

V: volume

$D_{(cal)}$: Densité calculée

DMF : *N,N*-diméthylformamide

MIL : Matériau de l'Institut Lavoisier

Table des matières

Remerciements

Abréviation

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction 1

Chapitre I: Les lanthanides et polymères de coordination

Partie I

I. Généralités sur les lanthanides ou les terre rares	2
I.1. Introduction	2
I.2. Définition	2
I.3. Configuration électronique des lanthanides	3
I.4. Etat d'oxydation	4
I.5. Rayon ionique	4
I.6. Les propriétés magnétiques	4
I.7. Les propriétés de luminescences	4

Partie II

II. Les polymères de coordination	5
II.1. Introduction	5
II.2. Définition	6
II.3. Dimensionnalités	7
II.3.1. Polymères de coordination unidimensionnels	7
II.3.2. Polymères de coordination bidimensionnels	7
II.3.3. Polymères de coordination tridimensionnels	7
II.3.4. Les métal-organique Framework (MOFs)	8
II.4. Application	9

Partie III

III. Les ligands	9
III.1. Définition	9
III.2. Classification des ligands	10
III.3. Ligands utilisé dans les polymères de coordination	10

III. 3.1. Ligands dicarboxylates	11
Chapitre II: Structure de dicarboxylates de lanthanides	
II.1. Polymères de coordination d'Yttrium	13
II.1.1. Le mode opératoire	13
II.1.2. L'analyse thermogravimétrique (ATG)	13
II.1.3. La spectroscopie IR	14
II.1.4. Les données cristallographiques	15
II.2. $\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_4\{(1,2\text{-BDC})_4(1,4\text{-BDC})\}$ avec (Ln= La, Pr, Dy, Y)	17
II 2.1. Le mode opératoire	17
II 2.2. L'analyse thermogravimétrique	18
II.2.3. L'analyse par spectroscopie IR	18
II.2.4. Les données cristallographiques	19
II.2.4.1. La structure de type 1 : $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_4\{(1,2\text{-BDC})_2(1,4\text{-BDC})\}]$ Ln= La et Pr	20
II.2.4.2. La structure de type 2 : $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_4\{(1,2\text{-BDC})_2(1,4\text{-BDC})\}]$ Ln= Gd, Dy et Y	22
II.3. Un complexe de lutétium	22
II.3.1. Le mode opératoire	22
II.3.2. Les données cristallographiques	23
II.4. Un polymère de coordination de Terbium	24
II.4.1. Le mode opératoire	24
II.4.2. L'analyse thermogravimétrique	25
II.4.3. Les données cristallographiques	25
II.5. Les polymères de coordination d'euporium	26
II.5.1. Le mode opératoire	27
II.5.2. L'analyse thermogravimétrique (ATG)	27
II.5.3. La spectroscopie IR	27
II.5.4. Les données cristallographiques	28
II.6. Le polymère de coordination d'euporium	29
II.6.1. Le mode opératoire	29
II.6.2. Les données cristallographiques	30
II.7. $[\text{Ln}_2(1,2\text{-BDC})_3(\text{H}_2\text{O})]_n$ (Ln= La, Eu, Tb) et $[\text{Yb}_4(1,2\text{-BDC})_6(\text{H}_2\text{O})_2]_n$	31
II.7.1. Le mode opératoire et les caractérisations préliminaires	31
II.7.2. Les données cristallographiques	31

II.8. Polymères de coordination mixtes lanthanides, 1,10-phénantroline et benzène dicarboxylates avec Ln= Eu et Yb	33
II.8.1. Le mode opératoire et les caractérisations préliminaires	33
II.9. Polymères de coordination à base de Néodyme (Nd)	36
II.9.1. Le mode opératoire et les caractérisations préliminaire	36
II.9.2. Les données cristallographiques	36
II.10. $[\text{Ln}_2(1,3\text{-BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (Ln= Sm et Eu)	39
II.10.1. Le mode opératoire et les caractérisations préliminaires	39
II.10.2. Les données cristallographiques	39
Conclusion générale	41
Références bibliographiques	

Liste des figures

Figure I.1: Position des éléments des terres rares dans le tableau périodique	2
Figure I.2: Le nombre d'articles publiés dans le domaine des « polymères de coordination » (arrière), des « polymères de coordination poreux » (au milieu), et « l'adsorption dans les polymères de coordination poreux » (en face)	5
Figure I.3: Classification des matériaux poreux	6
Figure I.4: Formation de polymères de coordination	6
Figure I.5: Les différentes formes d'un réseau 1D	7
Figure I.6: Les différentes formes d'un réseau 2D	7
Figure I.7: Les différentes formes d'un réseau 3D	8
Figure I.8: Schéma généralisé pour la préparation des MOFs	8
Figure I.9: Exemples de quelques structures de MOFs	9
Figure I.10: Exemple d'un ligand bidenté (1,10-phénantroline)	10
Figure I.11: Les différents ligands utilisés dans la construction des polymères de coordination	11
Figure I.12: Acide phtalique	12
Figure I.13: Acide isophtalique	12
Figure I.14: acide téréphtalique	12
Figure II.1: Les courbes ATG pour a (I) et b (II)	14
Figure II.2: (a) L'unité asymétrique de $[Y_2(C_{12}N_2H_8)(1,2-BDC)_2(1,4-BDC)]$ (b) L'unité de base constituée d'un cycle à 8 atomes observée dans I et II	16
Figure II.3: La figure montre une couche unique dans (a) $[Y_2(C_{12}N_2H_8)_2(1,2-BDC)_2(1,3-BDC)]$, I, et (b) $[Y_2(C_{12}N_2H_8)_2(1,2-BDC)_2(1,4-BDC)]$, II	17
Figure II.4: (a) L'unité asymétrique de $[La_2(H_2O)_4\{(1,2BDC)_2(1,4BDC)\}]$ (b) L'environnement de coordination autour de La(2) montrant le prisme trigonal tricappé	21
Figure II.5: l'unité asymétrique de complexe $[Gd_2(H_2O)_4\{(1,2BDC)_2(1,4BDC)\}]$	22
Figure II.6: L'environnement de coordination de $\{[Lu_2(1,4-BDC)_3(H_2O)_8].2H_2O\}_n$	23
Figure II.7: Les modes de coordination des ligands 1,4-BDC dans $\{[Lu_2(1,4BDC)_3(H_2O)_8].2H_2O\}_n$	24
Figure II.8: L'unité asymétrique de $Tb_2(1,4-BDC)_3(H_2O)_4$	26
Figure II.9: Spectre IR de MIL-51 _{LT}	28
Figure II.10: L'unité asymétrique de $[Eu_2(BDC)_3(DMF)_2(H_2O)_2]$	30

Figure II.11: Modes de coordination des anions BDC dans les complexes phtalato de métaux de transition (a–h) et dans les complexes $[Ln_2(1,2\text{-BDC})_3(\text{H}_2\text{O})]_n$ ($Ln = \text{La, Eu, Tb}$) et $[\text{Yb}_4(1,2\text{-BDC})_6(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (g–l) 32

Figure II.12: Environnement autour des deux Nd (III) dans le complexe (1) 37

Figure II.13: Environnement autour des deux Nd (III) dans le complexe (2) 38

Liste des tableaux

Tableau I.1: Configuration électronique des lanthanides et de leurs ions trivalents	3
Tableau I.2: Les états d'oxydation des lanthanides	4
Tableau II.1: Principales bandes IR caractéristiques de (I) et (II)	14
Tableau II.2: Les données cristallographiques de $Y_2(C_{12}N_2H_8)_2[(1,2-BDC)_2(1,3-BDC)]$ et $Y_2(C_{12}N_2H_8)_2[(1,2-BDC)_2(1,4-BDC)]$	15
Tableau II.3: Principales bandes IR caractéristiques des composés $Ln_2(H_2O)_4\{(1,2-BDC)_2(1,4-BDC)\}$	18
Tableau II.4: Les données cristallographiques de $Ln_2(H_2O)_4\{(1,2-BDC)_2(1,4-BDC)\}$ avec ($Ln = La$ et Pr), type 1	19
Tableau II.5: Les données cristallographiques de $Ln_2(H_2O)_4\{(1,2-BDC)_2(1,4-BDC)\}$ avec ($Ln = Gd, Dy, Y$), type 2	20
Tableau II.6: Les données cristallographiques de $\{[Lu_2(1,4-BDC)_3(H_2O)_8] \cdot 2H_2O\}_n$	23
Tableau II.7: Les données cristallographiques de $Tb_2(1,4-BDC)_3(H_2O)_4$	25
Tableau II.8: Les données cristallographiques pour $Eu_2^{III}(H_2O)_2(OH)_4(1,4-BDC)$ (MIL-51 _{LT})	28
Tableau II.9: Les données cristallographiques de $Eu_2(OH)_4(1,4-BDC)$ (MIL-51 _{HT}) et $Eu_2(1,4-BDC)$ (MIL-52)	29
Tableau II.10: Les données cristallographiques de $[Eu_2(1,4-BDC)_3(DMF)_2(H_2O)_2]$	30
Tableau II.11: Les données cristallographiques de $[Ln_2(1,2-BDC)_3(H_2O)]_n$ ($Ln = La, Eu, Tb$) et $[Yb_4(1,2-BDC)_6(H_2O)_2]_n$	32
Tableau II.12: Les données cristallographiques des six complexes	35
Tableau II.13: Les données cristallographiques de (1) et (2)	38
Tableau II.14: Les données cristallographiques de (1) et (2)	40

Introduction

Au cours de ces dernières années, les polymères de coordination occupent une place très importante dans la classification des matériaux poreux. Ces matériaux sont construits à partir des ions métalliques pontés par des ligands organiques pour former des réseaux à une, deux ou trois dimensions.

Les polymères de coordination présentent un intérêt croissant dans le domaine de la chimie et de la science des matériaux en raison de leurs structures, leurs porosités et leurs applications dans de nombreux domaines, tels que la catalyse, le stockage de gaz, l'adsorption/désorption et la luminescence.

Parmi les nombreux polymères de coordination, nous nous sommes intéressés aux polymères de coordination à base des lanthanides et de ligands dicarboxylates aromatiques. Ce manuscrit est divisé en deux chapitres :

-Le premier chapitre regroupe trois parties : la première partie concerne des généralités sur les lanthanides, la deuxième sur les polymères de coordination et la troisième partie concerne l'étude des ligands dicarboxyliques.

-Le deuxième chapitre est consacré à l'étude de la synthèse et la caractérisation de quelques polymères de coordination à base de lanthanides et d'acides dicarboxyliques rigides qui ont été décrits dans la littérature.

Enfin on termine notre travail par une conclusion.

*Chapitre I : Les lanthanides et les
polymères de coordination*

I.3 Configuration électronique des lanthanides

Le groupe des lanthanides possède une configuration électronique particulière, qui leur confère des propriétés intéressantes. Leur configuration correspond à celle du gaz rare xénon, à laquelle des électrons s'ajoutent sur les orbitales 6s, 4f et 5d ainsi, le remplissage de l'orbitale interne 4f croît régulièrement du lanthane jusqu'au lutécium de $[\text{Xe}] 4f^0 5d^1 6s^2$ à $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^1 6s^2$, alors que l'orbitale externe 5d reste vide du praséodyme à l'ytterbium, à l'exception du gadolinium.

Tableau I.1 : Configuration électronique des lanthanides et de leurs ions trivalents.

Numéro atomique	Nom	Symbole	Configuration électronique Ln	Configuration électronique Ln ³⁺
57	Lanthane	La	$[\text{Xe}] 6s^2 5d^1$	$[\text{Xe}]$
58	Cérium	Ce	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^2$	$[\text{Xe}] 4f^1$
59	Praséodyme	Pr	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^3$	$[\text{Xe}] 4f^2$
60	Néodyme	Nd	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^4$	$[\text{Xe}] 4f^3$
61	Prométhium	Pm	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^5$	$[\text{Xe}] 4f^4$
62	Samarium	Sm	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^6$	$[\text{Xe}] 4f^5$
63	Europium	Eu	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^7$	$[\text{Xe}] 4f^6$
64	Gadolinium	Gd	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^7 5d^1$	$[\text{Xe}] 4f^7$
65	Terbium	Tb	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^9$	$[\text{Xe}] 4f^8$
66	Dysprosium	Dy	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^{10}$	$[\text{Xe}] 4f^9$
67	Holmium	Ho	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^{11}$	$[\text{Xe}] 4f^{10}$
68	Erbium	Er	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^{12}$	$[\text{Xe}] 4f^{11}$
69	Thulium	Tm	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^{13}$	$[\text{Xe}] 4f^{12}$
70	Ytterbium	Yb	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^{14}$	$[\text{Xe}] 4f^{13}$
71	Lutécium	Lu	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^{14} 5d^1$	$[\text{Xe}] 4f^{14}$

I.4 Etat d'oxydation

Les lanthanides sont généralement trivalents (Ln^{3+} ou Ln III) qui est l'état d'oxydation le plus stable pour toute la série, et qui résulte de la perte des électrons des sous-couches 6s et 5d, bien que certains lanthanides puissent exister au degré +II ou +IV (**Tableau I.2**).

Tableau I.2 : Les états d'oxydation des lanthanides.

	Numéro atomique														
Etat d'oxydation	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
+2						Sm^{2+}	Eu^{2+}						Tm^{2+}	Yb^{2+}	
+3	La^{3+}	Ce^{3+}	Pr^{3+}	Nd^{3+}	Pm^{3+}	Sm^{3+}	Eu^{3+}	Gd^{3+}	Tb^{3+}	Dy^{3+}	Ho^{3+}	Er^{3+}	Tm^{3+}	Yb^{3+}	Lu^{3+}
+4		Ce^{4+}	Pr^{4+}	Nd^{4+}					Tb^{4+}	Dy^{4+}					

I.5 Rayon ionique

Le rayon ionique des terres rares est lié au remplissage de l'orbitale 4f. Il diminue régulièrement le long de la série, pendant que le nombre d'électron sur l'orbitale 4f augmente, cette réduction est appelée contraction lanthanidique.

I.6 Les propriétés magnétiques

Les ions lanthanides possèdent des propriétés magnétiques remarquables qui sont reliées à leur structure électronique. Les ions Ln^{3+} sont paramagnétiques à l'exception du lanthane La^{3+} et du lutécium Lu^{3+} qui n'ont pas d'électrons célibataires et sont des éléments diamagnétiques.

Tous les ions trivalents Ln^{3+} possèdent des électrons célibataires dans la sous-couche 4f sauf le lanthane ($4f^0$) et le lutécium ($4f^{14}$), leur moment magnétique varie cependant de leur valeur déduite uniquement du spin en raison d'une grande interaction spin-orbite ce qui implique un couplage fort entre le moment orbitaire L et le moment angulaire de spin S.

I.7 Les propriétés de luminescences

Tous les ions trivalents Ln (III) possèdent des propriétés luminescentes remarquables sauf les ions La^{3+} et Lu^{3+} de configuration électronique $4f^0$ et $4f^{14}$ respectivement.

La luminescence des lanthanides recouvre une large gamme spectrale allant de l'ultraviolet à l'infrarouge. Les bandes caractéristiques des transitions sur le niveau 4f sont étroites, par comparaison à celles correspondant aux ions des métaux de transition.

II Les Polymère de coordination

II.1 Introduction

L'expression « polymère de coordination » est apparue au début des années 1960, et a été employée pour la première fois en 1964 par J. C. Bailar alors qu'il comparait les polymères organiques avec des composés inorganiques pouvant être considérés comme des espèces polymériques. [3]

Les polymères de coordination sont devenus au cours de ces dernières années des composés d'intérêt très important dans le domaine de la chimie et de la physico-chimie des matériaux poreux du fait de leurs nombreuses applications dans la catalyse, le stockage de gaz ou encore la luminescence. La figure I.2 montre l'augmentation du nombre d'article publiés dans le domaine de la recherche des «polymères de coordination», des «polymères de coordination poreux» et de «l'adsorption dans les polymères de coordination poreux» entre 1990 et 2002.

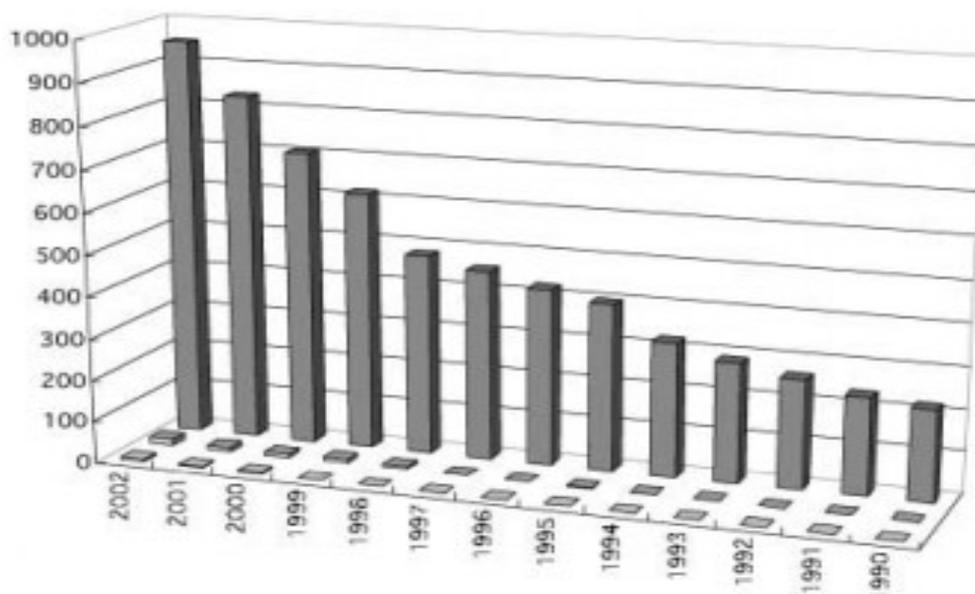


Figure I. 2 : Le nombre d'articles publiés dans le domaine des «polymères de coordination» (arrière), des «polymères de coordination poreux» (au milieu), et «l'adsorption dans les polymères de coordination poreux» (en face). [3]

Les polymères de coordination ont maintenant pris une place importante dans le domaine des matériaux poreux et sont devenus une nouvelle catégorie dans la classification conventionnelle de ces matériaux (figure I.3). [3]

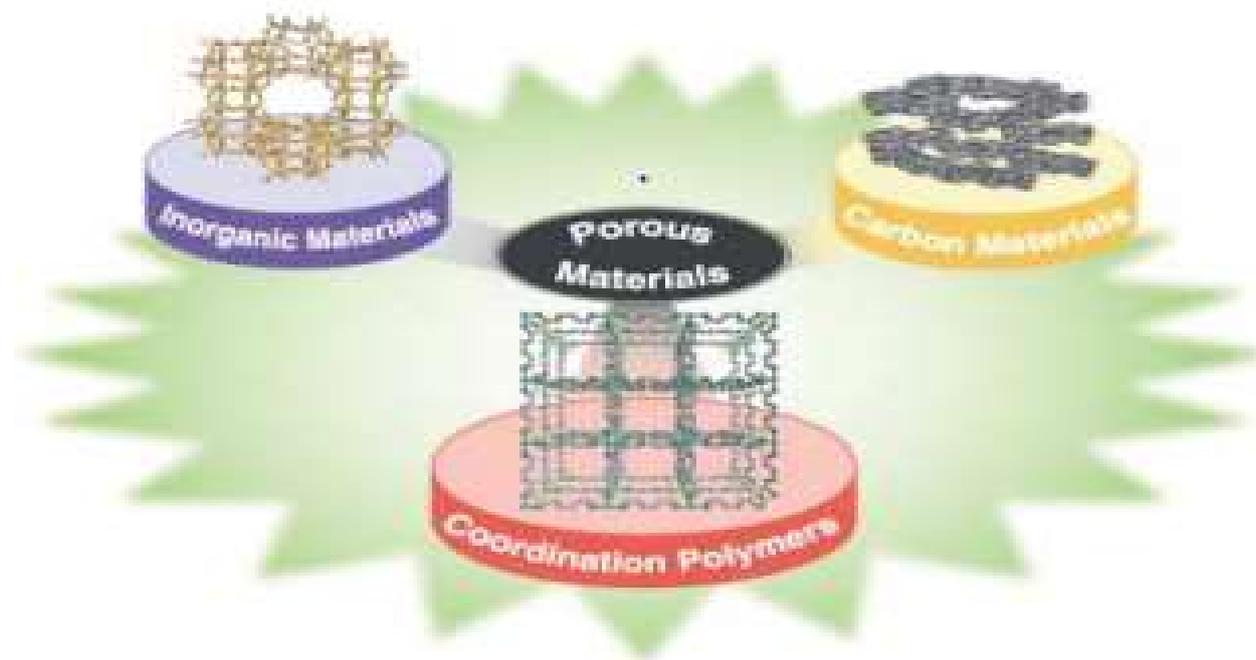


Figure I.3 : Classification des matériaux poreux. [3]

II.2 Définition

Les polymères de coordination également appelés «metal-organic coordination networks» (MOCNs) ou «metal-organic frameworks» (MOFs), sont des structures infinies constituées d'ion métalliques et de ligands organiques liées par des liaisons de coordination et d'autres liaisons chimiques faibles. De manière générale, un polymère de coordination est un complexe de coordination dont la coordination se répète dans des réseaux périodiques infinis en une, deux ou trois dimensions (figure I.4).

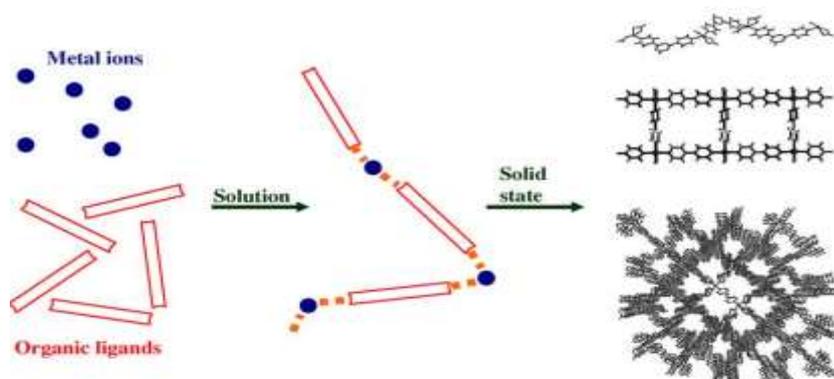


Figure I.4 : Formation de polymères de coordination. [4]

II.3 Dimensionnalités

II.3.1 Polymères de coordination unidimensionnels

Dans les motifs unidimensionnels, l'ion métallique est coordonné avec deux molécules de ligand. Les motifs les plus importants parmi les polymères de coordination sont les chaînes linéaires, les chaînes en zigzag, les chaînes doubles, les chaînes en échelle (figure I.5). [6]

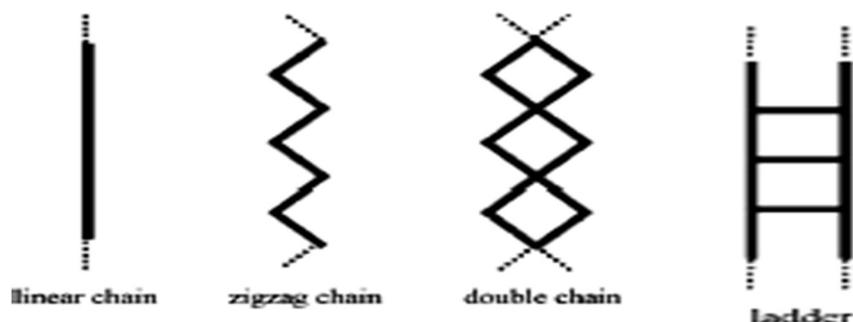


Figure I.5 : Les différentes formes d'un réseau 1D. [4]

II.3.2 Polymères de coordination bidimensionnels

Les composés bidimensionnels sont obtenus avec trois ou quatre molécules de ligands se coordonnant autour de l'ion métallique. Les motifs les plus importants parmi les polymères de coordination bidimensionnels sont les grilles carrés, grilles rectangulaires, grille de nid d'abeilles et de chevron (figure I.6). [6]

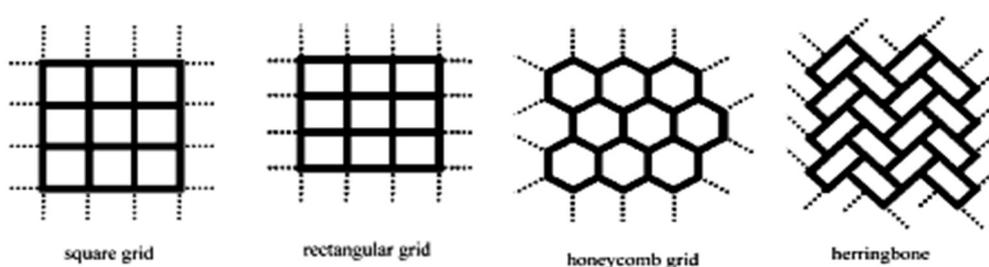


Figure I.6 : Les différentes formes d'un réseau 2D. [4]

II.3.3 Polymères de coordination tridimensionnels

Des structures tridimensionnelles peuvent être construites avec des ions métalliques de nombre de coordination élevé. Les motifs les plus importants des polymères de coordination tridimensionnels sont, le réseau octaédrique, les diamantoïdes, le NbO^- , ThSi_2^- , SrSi_2^- (figure I.7). [4]

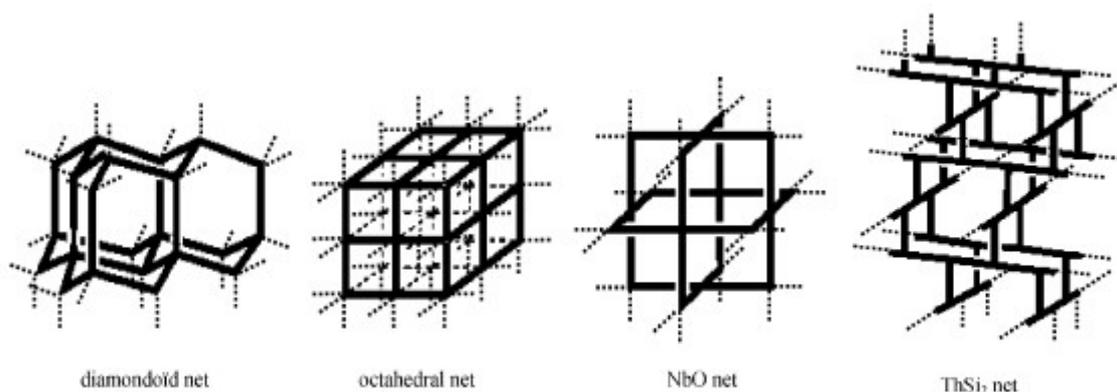


Figure I.7 : Les différentes formes d'un réseau 3D. [4]

II.3.4 Les Metal-Organique Frameworks (MOFs)

Une classe de polymères de coordination appelés MOFs «Metal-Organic Frameworks» ou encore «Porous Coordination Polymers» (PCPs) sont des composés solides hybrides poreux organiques-inorganique qui ont été développés dans les années 90.

Les MOFs sont des structures construites par l'assemblage de deux centres métalliques liés entre eux par des ligands organiques avec des liaisons de coordination forte de manière à former des réseaux cristallins poreux en un, deux ou trois dimensions (1D, 2D et 3D), un exemple d'une structure 3D est représentée (figure I.8).

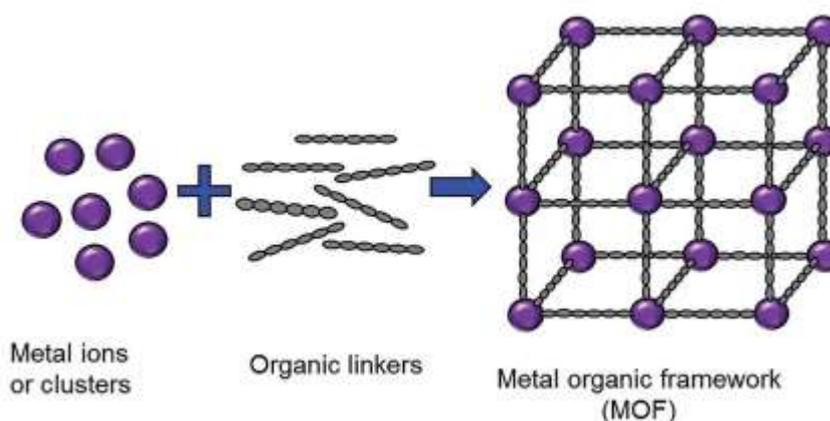


Figure I.8 : Schéma généralisé pour la préparation des MOFs. [6]

La grande diversité d'entités organiques et inorganiques utilisées, engendre une large gamme de MOF aux topologies et aux diamètres de pores variés (figure I.9).

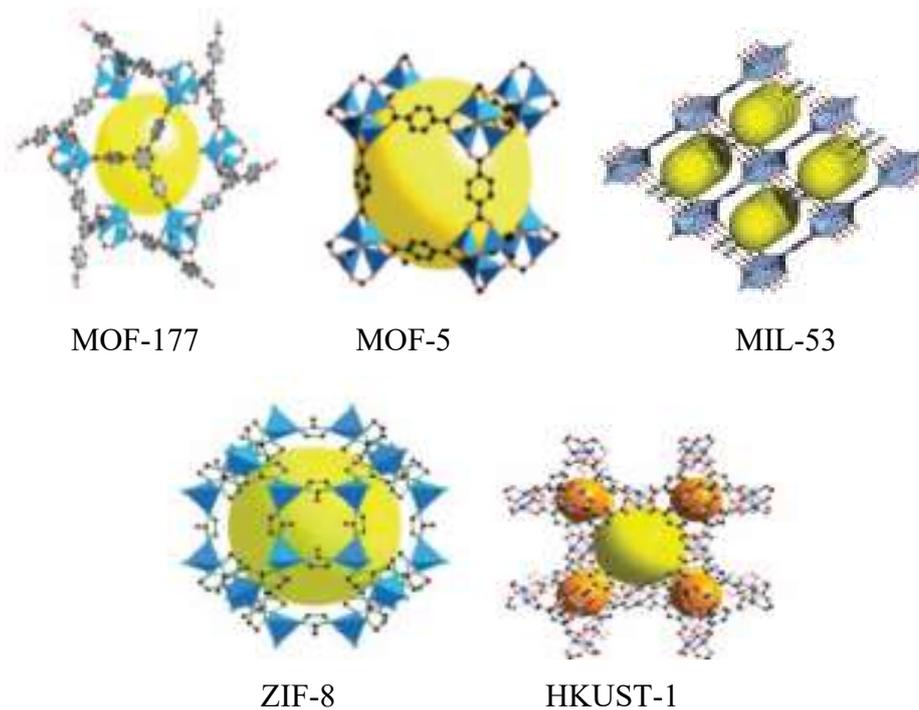


Figure I. 9 : Exemples de quelques structures de MOFs. [7]

II.4 Application

Les MOFs possèdent une grande variété d'application en raison de leur surface interne, des pores ajustables et divers sites fonctionnels.

Ces caractéristiques leur permettent d'être des matériaux appropriés pour des applications telles que le stockage de gaz, la catalyse, la luminescence, ainsi que pour la capture de dioxyde de carbone, et dans le relargage contrôlé de médicaments.

III Les ligands

III.1 Définition

Un ligand est un ion ou une molécule qui entoure l'atome central (appelé aussi coordinat). Les ligands peuvent être liés au centre métallique par une ou plusieurs liaisons chimiques en cédant leurs doublets électroniques. Les ligands peuvent être:

- ✓ Des ions constitués d'un seul atome (comme les ions halogénures Cl^- , Br^- , $\text{I}^- \dots$).
- ✓ Des espèces moléculaires neutres (comme l'eau H_2O , l'ammoniac $\text{NH}_3 \dots$).
- ✓ Des ions moléculaires organiques (l'acétate CH_3COO^- , oxalate $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} \dots$).

III.2 Classification des ligands

Les ligands peuvent être classés selon les sites de liaison ou le nombre d'atome donneur d'électrons liés directement au centre métallique.

On distingue :

- Les ligands monodentés : ils forment une seule liaison avec l'atome central, comme l'ammoniaque NH_3 , l'eau H_2O et les halogénures X^- .
- Les ligands polydentés ou multidentés : ils peuvent former deux liaisons ou plus avec l'atome central, ils sont dits des ligands bidentate, tridentate, tétradentate, ...

La figure I.10 montre un exemple d'un ligand bidentate.

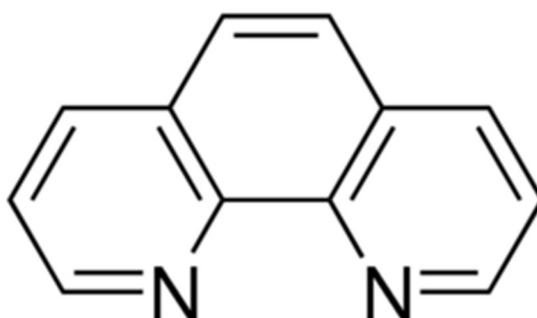


Figure I.10 : Exemple d'un ligand bidentate (1,10-phenantroline).

III.3 ligands utilisé dans les polymères de coordination

Les ligands utilisés dans les polymères de coordination ont la capacité de former des liaisons de coordination multiples et agir comme un pont entre les centres métalliques. Cela nécessite généralement des ligands multidentates avec deux ou plusieurs atomes donneurs, principalement N, O, S, P pour produire des réseaux étendus.

Les ligands que l'on trouve souvent dans les polymères de coordination sont des ligands organiques neutres ou anioniques (figure I.11).

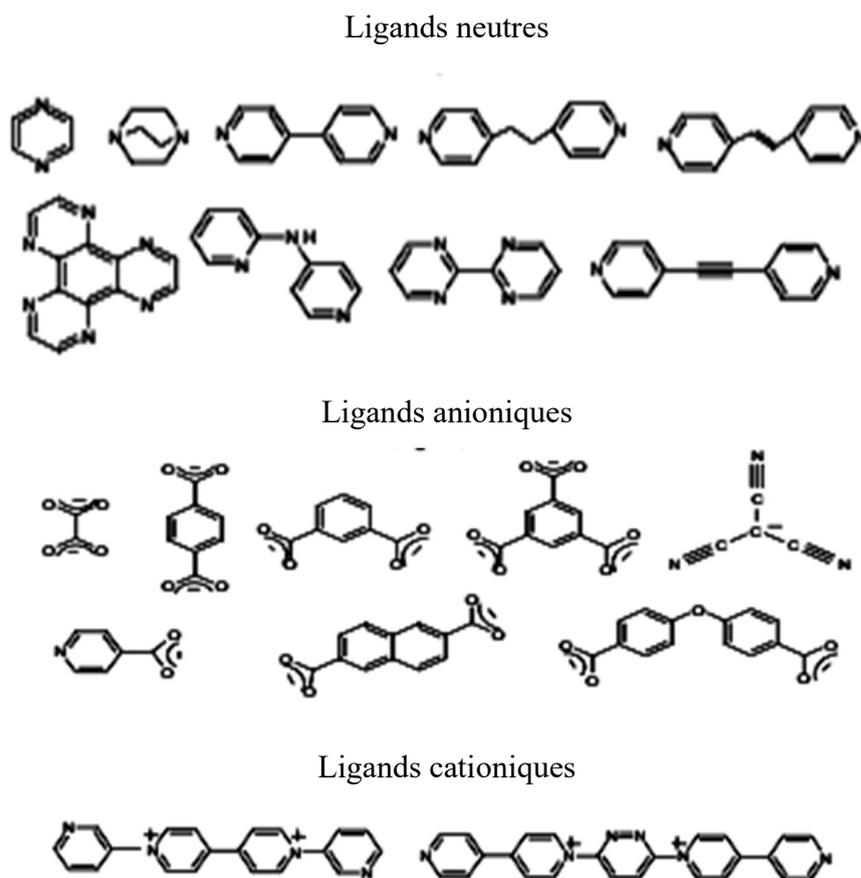


Figure I.11 : Les différents ligands utilisés dans l'élaboration des polymères de coordination.[8]

III.3.1 Ligands dicarboxylates

Les acides dicarboxyliques sont des composés organiques qui possèdent deux fonctions carboxyliques. La formule moléculaire de ces composés est généralement notée HOOC-R-COOH , les deux fonctions carboxyliques se trouvent toujours dans le cas des acides dicarboxyliques aliphatiques aux deux extrémités de la chaîne carbonée. Les acides carboxyliques sont solubles dans les solvants polaires notamment pour les premiers termes, la miscibilité dans l'eau est quasiment totale pour les acides à moins de cinq atomes de carbone.

Dans notre cas, on considère les acides dicarboxyliques rigides qui sont des composés cycliques aromatiques qui sont particulièrement stable.

➤ Acide phtalique

L'acide phtalique est un acide dicarboxylique aromatique insaturé, également appelé acide benzène-1,2-dicarboxylique ou acide o-phtalique, il est nocif de formule brute $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$.

C'est un isomère de l'acide isophtalique et de l'acide téréphtalique de masse molaire $M = 166,13$ g/mol et de température de fusion (210 à 211 °C).

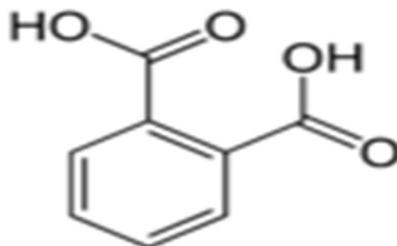


Figure I.12 : Acide phtalique

➤ **Acide isophtalique**

L'acide isophtalique ou l'acide benzène-1,3-dicarboxylique, appelé aussi acide m-phtalique de formule $C_6H_4(COO)_2$. Sa masse molaire est $M = 166,13$ g/mol, et température de fusion (345 à 348 °C).

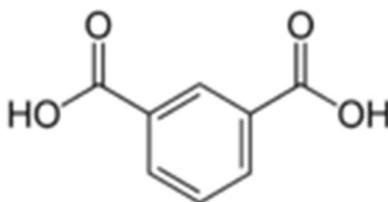


Figure I.13 : Acide isophtalique

➤ **Acide téréphtalique**

L'acide téréphtalique ou l'acide benzène-1,4-dicarboxylique, appelé également acide p-phtalique. C'est un acide dicarboxylique aromatique, de masse molaire $M = 166,13$ g/mol et de température de fusion (402 °C).

C'est un acide important sur le plan commercial, il est utilisé pour la fabrication des polymères notamment les polyesters. Ces dernières années, il est utilisé comme ligand dans la synthèse des MOFs.

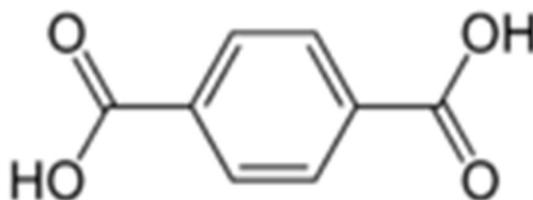


Figure I.14 : Acide téréphtalique

*Chapitre II : Structure de
dicarboxylates de lanthanides*

Dans ce chapitre, Nous nous sommes intéressés aux polymères de coordination à base d'acides dicarboxyliques rigides qui ont été décrits dans la littérature.

II.1 Polymères de coordination d'Yttrium



Ces composés ont été synthétisés par voie hydrothermale et caractérisés en 2004. [9] Les deux polymères d'yttrium $[\text{Y}_2(\text{C}_{12}\text{N}_2\text{H}_8)_2(1,2\text{-BDC})_2(1,3\text{-BDC})]$ (I) et $[\text{Y}_2(\text{C}_{12}\text{N}_2\text{H}_8)_2(1,2\text{-BDC})_2(1,4\text{-BDC})]$ (II) ont été préparés à partir du 1,2-dicyanobenzène (1,2-DCB) avec l'acide isophthalique (1,3-BDC), et du 1,2-dicyanobenzène (1,2-DCB) avec l'acide téréphtalique (1,4-BDC), respectivement en présence de 1,10-phénantroline de formule $(\text{C}_{12}\text{N}_2\text{H}_8)$. Les molécules de 1,10-phénantroline agissent généralement comme des ligands secondaires en se coordonnant directement avec l'ion métallique. Les deux composés ont des structures en couches bidimensionnelles. [9]

II.1.1 Le mode opératoire

Pour le composé (I) : 0,275 g d' $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ ont été dissous dans 5 mL d'eau distillé. 0,128 g de 1,2-dicyanobenzène (1,2-DCB) et 0,169 g d'acide benzène-1,3-dicarboxylique (1,3-BDC) et 0,199 g de 1,10-phénantroline ont été ajoutés à la solution. Le pH a été fixé à la valeur de 5,5 par l'addition de 0,4 mL de NaOH (solution 5 M), le mélange réactionnel a été versé dans un récipient en polytétrafluoroéthylène (PTFE) de 23 mL. Ce dernier a été ensuite scellé dans un autoclave en acier inoxydable puis chauffé à 180 °C pendant 72 h. Le produit résultant contenant une grande quantité de cristaux incolores a été filtré sous vide et séché à température ambiante.

Pour la préparation du composé (II), la même procédure a été employée mais en utilisant l'acide benzène-1,4-dicarboxylique (1,4-BDC) au lieu de (1,3-BDC).

On a observé que la même phase (II) pouvait également être préparée en utilisant de l'acide 1,2-benzènedicarboxylique (1,2-BDC) au lieu du 1,2-dicyanobenzène avec les mêmes proportions du mélange réactionnel. Le 1,2-dicyanobenzène s'hydrolyse dans des conditions hydrothermales en formant le 1,2-BDC.

II.1.2 L'analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique a été effectuée dans l'intervalle de température de 25 à 900 °C (vitesse de chauffage = 2 °C/min) pour les deux composés I et II (figure II.1). Les courbes ATG des composés I et II sont similaires avec une perte de masse important de 83%

(calculée 81%) dans la gamme de 450-475 °C correspond à la perte de trois molécules de benzènedicarboxylate et d'une molécule de 1,10-phénantroline.

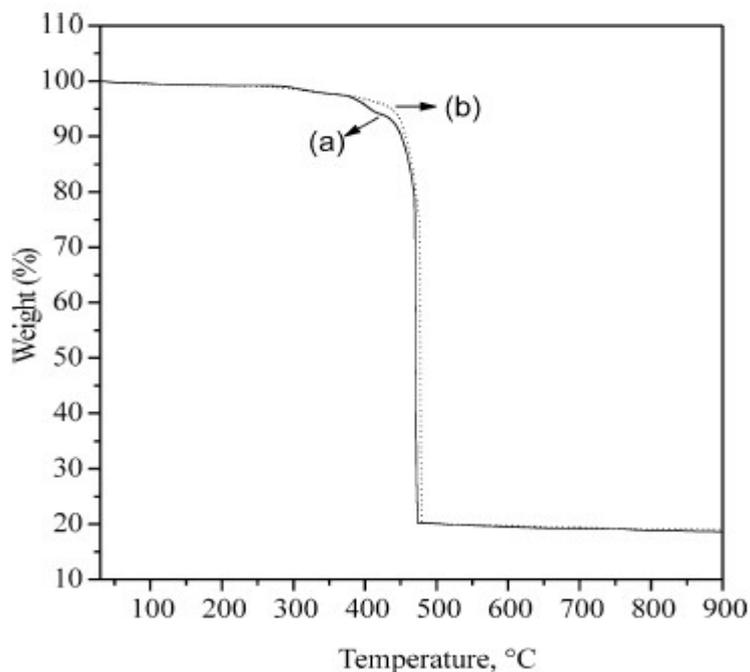


Figure II.1 : Les courbes ATG pour a (I) et b (II).

II.1.3 La spectroscopie IR

Pour les deux composés (I) et (II) les bandes d'absorptions IR sont presque similaires.

Tableau II.1 : Principales bandes IR caractéristiques de (I) et (II)

$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	Mode de vibration	Attribution	Intensité
3052	ν_s	(C-H) _{aromatique}	Moyenne
1606	ν_s	(C=O)	Fort
1554	ν_s δ_s	(C-C) chaîne carbonée (COO)	Fort
1404	ν_s	(C=O)	Fort
1155	ν	(CN) aromatique	Fort
1105	δ	(C-H) _{aromatique} dans le plan	
854	δ	(CH) _{aromatique}	Fort
756	δ	(CH) _{aromatique} hors du plan	Fort

II.1.4 Les données cristallographiques

Les diffractogrammes de poudres ont été enregistrés sur des échantillons dans la gamme 2θ entre $5-50^\circ$ utilisant le rayonnement Cu-K α , ils sont conformes avec les résultats obtenus par résolution structurale sur monocristaux. De plus, ils ont indiqué que les produits étaient principalement monophasiques, et que le produit II était pur et une très petite quantité d'une impureté non encore identifiée, a été détecté dans I. Les deux polymères de coordination d'Yttrium [$Y_2(C_{12}N_2H_8)_2(1,2-BDC)_2(1,3-BDC)$], [$Y_2(C_{12}N_2H_8)_2(1,2-BDC)_2(1,4-BDC)$], avec des structures similaires ont été déterminé par diffraction des rayons X sur monocristal. Leurs données cristallographiques sont présentées dans le tableau II.2.

Tableau II.2 : Les données cristallographiques de $Y_2(C_{12}N_2H_8)_2[(1,2-BDC)_2(1,3-BDC)]$ et $Y_2(C_{12}N_2H_8)_2[(1,2-BDC)_2(1,4-BDC)]$

	I	II
Formule empirique	$C_{48}H_{14}N_2O_6Y_2$	$C_{48}H_{14}N_2O_6Y_2$
Masse molaire	1030,56	1030,56
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/n$	$P2_1/n$
a (Å)	7,5167	7,1718
b (Å)	15,328	16,0831
c (Å)	17,540	17,5050
β (°)	90,759	91,479
V (Å ³)	2020,8	2018,44
Z	4	4
D_{cal} (g/cm ³)	1,661	1,696

L'unité asymétrique de I et II se compose de 33 atomes, en excluant les atomes d'hydrogène, (figure II.2.a). Six atomes d'oxygène de groupements dicarboxylates et deux atomes d'azote du groupement 1,10-phénantroline coordinent chaque atome d'yttrium, donnant lieu à une géométrie de dodécaèdre déformé (figure II.2.b).

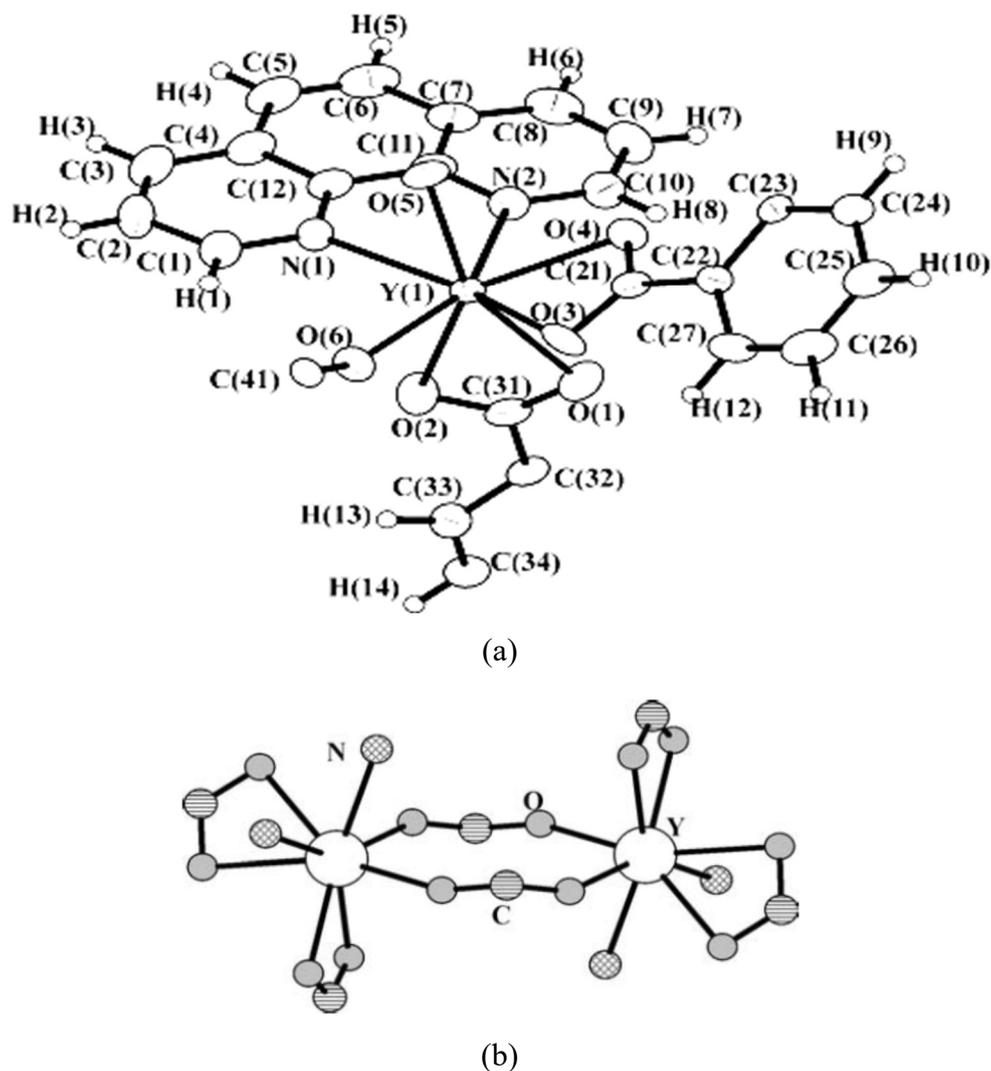


Figure II.2 : (a) L'unité asymétrique de $[Y_2(C_{12}N_2H_8)(1,2-BDC)_2(1,4-BDC)]$
 (b) L'unité de base constituée d'un cycle à 8 atomes observée dans I et II.[11]

Les molécules de 1,10-phénantroline, liées aux atomes Y, sont situées de part et d'autre du plan des unités de base. Ces dernières sont connectées ensemble formant une chaîne unidimensionnelle, qui sont reliées entre elles par les anions 1,3-BDC dans I et 1,4-BDC dans II, respectivement, donnant lieu à la structure bidimensionnelle dans le plan *ab* (figure. II.3 (a et b)).

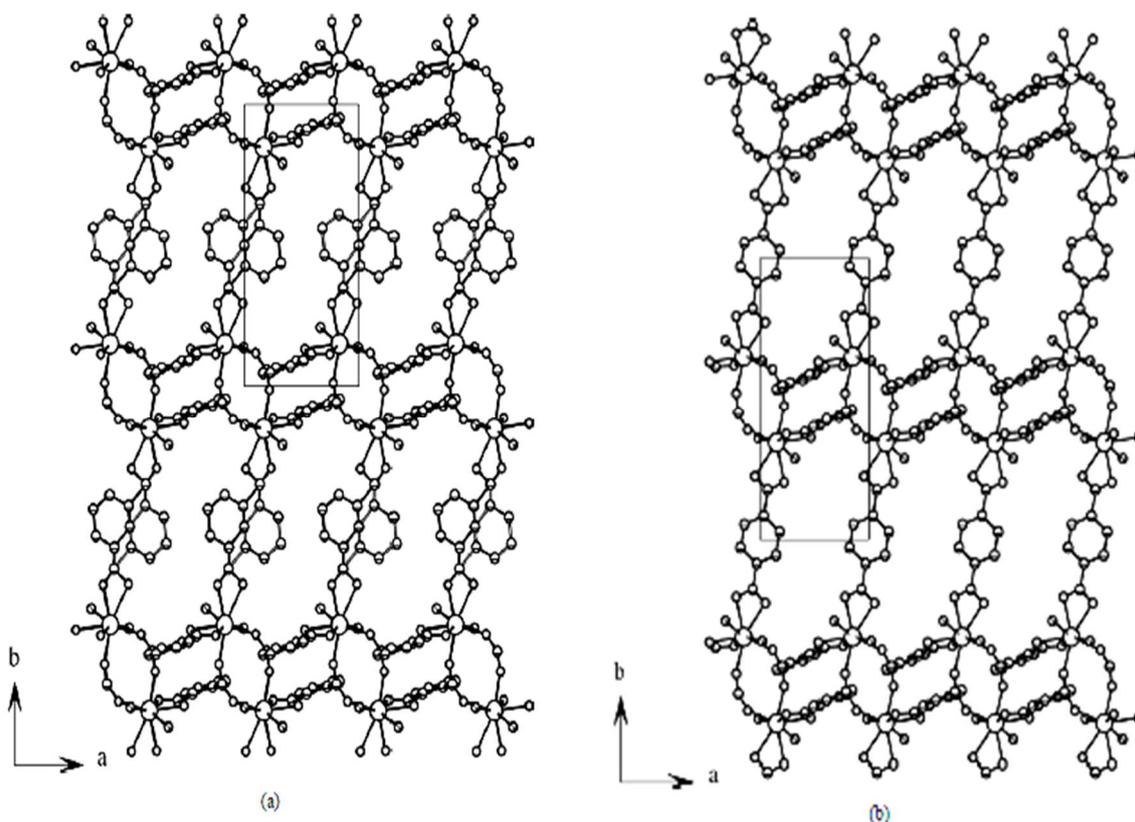


Figure II.3 : Figure qui montre une couche unique dans (a) $[\text{Y}_2(\text{C}_{12}\text{N}_2\text{H}_8)_2(1,2\text{-BDC})_2(1,3\text{-BDC})]$ et (b) $[\text{Y}_2(\text{C}_{12}\text{N}_2\text{H}_8)_2(1,2\text{-BDC})_2(1,4\text{-BDC})]$. [9]

II.2 $\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_4\{(1,2\text{-BDC})_4(1,4\text{-BDC})\}$ avec (Ln=La, Pr, Gd, Dy, Y)

En 2004, Une nouvelle série de polymères de coordination (CPs) a été préparé par la méthode hydrothermale et a été caractérisé par ATG, IR et DRX [10].

II.2.1 Le mode opératoire

Tous les composés ont été obtenus en utilisant la même procédure que celle décrite pour le composé de lanthane : 0,245 g de LaCl_3 ont été dissous dans 5 mL d'eau distillé, 0,128 g de 1,2-dicyanobenzène et 0,169 g d'acide téréphtalique (1,4-BDC) y ont été ajoutés sous agitation continu. Le pH a été ajusté à 5 par addition de 0,4 mL de NaOH (5M), le mélange a été homogénéisé pendant (30 min) à température ambiante. Et puis le mélange réactionnel a été scellé dans un autoclave de 23mL et chauffée à 180 °C pendant 72 h sous pression autogène.

II.2.2 L'analyse thermogravimétrique

L'ATG a été réalisé sous atmosphère d'oxygène (débit = 50 mL/min) dans l'intervalle de température de 25 à 700 °C (vitesse de chauffage = 10 °C/min), les études montrent des résultats identiques pour tous les composés avec deux pertes de masse importantes :

- La perte de masse initiale de 10 % dans la gamme 170-210 °C correspond à la perte de 4 molécules d'eau liée à l'atome de lanthane
- La 2^{ème} perte est de 52,9 % dans la gamme de 450-475 °C correspond à la perte du fragment carboxylates.

II.2.3 L'analyse par spectroscopie IR

Les bandes observées sont presque similaires pour tous les composés.

Tableau II.3 : Principales bandes IR caractéristiques des composés $\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_4\{(1,2\text{-BDC})_2(1,4\text{-BDC})\}$

$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	Mode de vibration	Attribution	Intensité
3485-3620	ν_{as}	(OH)	Fort
3292-3405	ν_{s}	(OH)	Fort
3061	ν_{s}	(C-H) aromatique	Faible
1646-1669	ν_{s}	(C=O)	Moyenne
1605	δ_{s}	H ₂ O	Faible
1543		(C-C) chaîne carbonée	Fort
1425	δ_{s}	(COO)	Fort
1405	δ	(OH)	Fort
1289-1294	δ	(CO)	Fort
1150	δ	(CH) aromatique dans le plan	Fort
750 et 843	δ	(CH) aromatique hors du	Fort

II.2.4 Les données cristallographiques

Ces composés donnent deux structures différentes, l'une avec les Ln de rayon ionique grand (La et Pr), type 1 et l'autre avec les Ln de rayon ionique petite (Gd, Dy et Y), type 2.

Tableau II.4 : Les données cristallographiques de $\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_4\{(1,2\text{-BDC})_2(1,4\text{-BDC})\}$ avec (Ln = La et Pr), type 1.

	La	Pr
Formule empirique	$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{La}_2\text{O}_{16}$	$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{Pr}_2\text{O}_{16}$
Masse molaire	842,16	846,22
Système cristallin	Triclinique	Triclinique
Groupe d'espace	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a (Å)	6,2428	6,2221
b (Å)	8,9794	8,9189
c (Å)	25,3905	25,2972
α (°)	88,954	88,730
β (°)	86,896	87,036
γ (°)	70,920	70,76
V (Å ³)	1343,14	1323,69
Z	2	2
D_{cal} (g/cm ³)	2,063	2,123

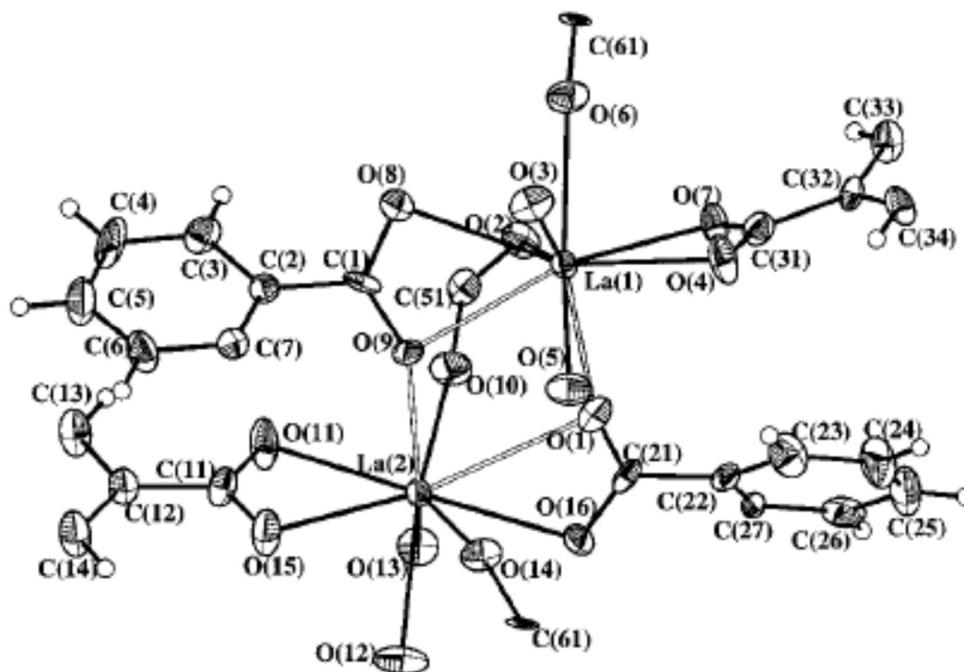
Tableau II.5 : Les données cristallographiques de $\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_4\{(1,2\text{-BDC})_2(1,4\text{-BDC})\}$ avec (Ln= Gd, Dy, Y), type 2.

	Gd	Dy	Y
Formule empirique	$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_{16}\text{Gd}$	$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_{16}\text{Dy}$	$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_{16}\text{Y}$
La masse molaire	439,45	447,50	371,11
Système cristallin	Triclinique	Triclinique	Triclinique
Groupe d'espace	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a (Å)	6,107	6,1163	6,1272
b (Å)	8,8045	8,8254	8,8099
c (Å)	12,8764	12,9291	12,8788
α (°)	95,0733	94,752	95,060
β (°)	99,116	99,311	99,143
γ (°)	109,958	109,449	110,302
V (Å ³)	635,32	642,36	635,97
Z	1	1	1
D_{cal} (g/cm ³)	2,297	2,299	1.938

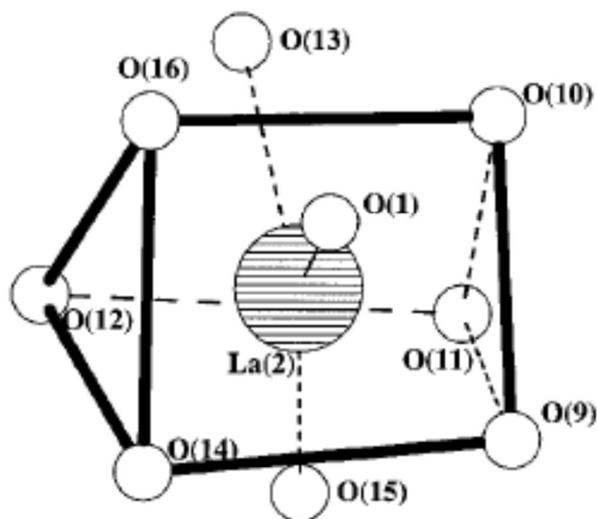
II.2.4.1 La structure de type 1 : $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_4\{(1,2\text{BDC})_2(1,4\text{BDC})\}]$ Ln=La et Pr

L'unité asymétrique des composés de type 1 contient 44 atomes, en excluant les atomes d'hydrogène, dont deux atomes Ln sont cristallographiquement indépendants (figure II.2.a).

Chaque atome Ln est coordonné par deux ligands carboxylates [C(1) et C(31)] et [C(11) et C(21)] de manière bidentate (O, O') (figure II.2.a) et également coordonnés de manière monodentate par trois autres ligands carboxylates. Les atomes Ln se lient également à deux atomes d'oxygène de molécules d'eau. L'environnement de coordination autour des atomes Ln est un prisme trigonal tricappé (D_{3h}) (figure II.2.b).



(a)



(b)

Figure II.4 : (a) L'unité asymétrique de $[\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_4\{(\text{1,2BDC})_2(\text{1,4BDC})\}]$
 (b) L'environnement de coordination autour de La(2) montrant le prisme trigonal tricappé [10].

II.2.4.2 La structure de type 2 : $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_4\{(1,2\text{BDC})_2(1,4\text{BDC})\}]$ Ln=Gd, Dy, et Y

L'unité asymétrique des composés de type 2 contient 21 atomes, en excluant les atomes d'hydrogène, dont un atome Ln est cristallographiquement indépendant (figure II.5), les atomes Ln sont octa-coordinés. L'environnement de coordination autour de l'atome central Ln est un dodécaèdre déformé.

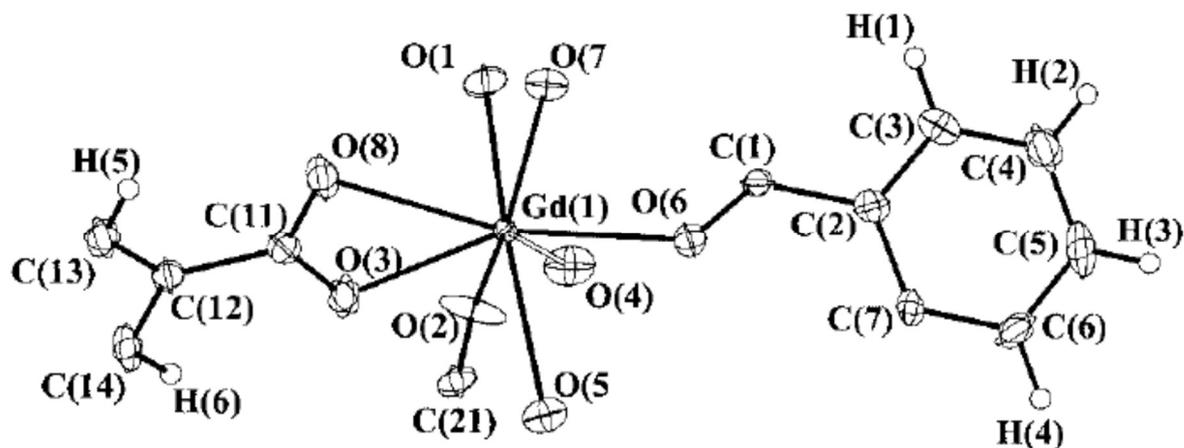


Figure II.5 : L'unité asymétrique de $[\text{Gd}_2(\text{H}_2\text{O})_4\{(1,2\text{BDC})_2(1,4\text{BDC})\}]$ [10].

II.3 Un complexe de Lutécium



$\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$: benzène-1,4-dicarboxylique

Ce complexe a été préparé dans des conditions hydrothermales et caractérisé en 2006. [11]

II.3.1 Le mode opératoire

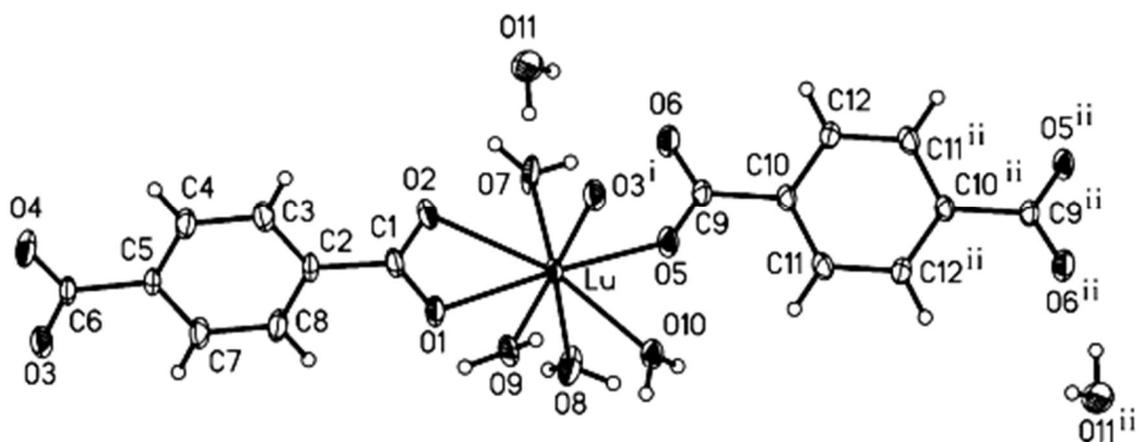
Le complexe de Lu a été synthétisé par voie hydrothermale à partir d'un mélange de chlorure de lutécium (III) hexahydraté, d'acide 1,4-benzènedicarboxylique, d'hydroxyde de potassium (KOH) et d'eau dans le rapport molaire 1:1:1:60. Le mélange a été chauffé pendant 12 h à 453 K sous pression autogène (le pH finale = 5). La phase solide résultante, constituée de blocs de cristaux incolores du complexe, a été filtrée et séchée à température ambiante.

II.3.2 Les données cristallographiques

Tableau II.6 : Les données cristallographiques de $\{[\text{Lu}_2(1,4\text{-BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_8]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$

Formule empirique	$\text{Lu}_2\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_{22}$
Masse molaire	1022,44
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	$P\bar{1}$
a (Å)	7,5264
b (Å)	10,0492
c (Å)	10,4543
α (°)	87,806
β (°)	82,513
γ (°)	86,215
V (Å ³)	781,90
Z	1
D_{cal} (g/cm ³)	2,171

La géométrie de coordination autour des ions Lu est dodécaédrique, composée de quatre atomes d'oxygène de trois ligands 1,4-BDC et quatre atomes d'oxygène de molécules d'eau, comme le montre la figure II.6.

Figure. II.6 : L'environnement de coordination de $\{[\text{Lu}_2(1,4\text{-BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_8]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ [11]

Deux types de modes de coordination des ligands 1,4-BDC existent dans le complexe :

- (i) chélatant bidentate et monodentate, avec les cations Lu pontés pour former une chaîne unidimensionnelle le long de la direction [001] (figure II.7).
- (ii) bis-monodentate, les anions bdc étant centrosymétriques et liés par ce mode à deux chaînes Lu-1,4-BDC adjacentes (figure II.7).

Ainsi, une double chaîne polymère unidimensionnelle est formée via le pontage des ligands 1,4-BDC.

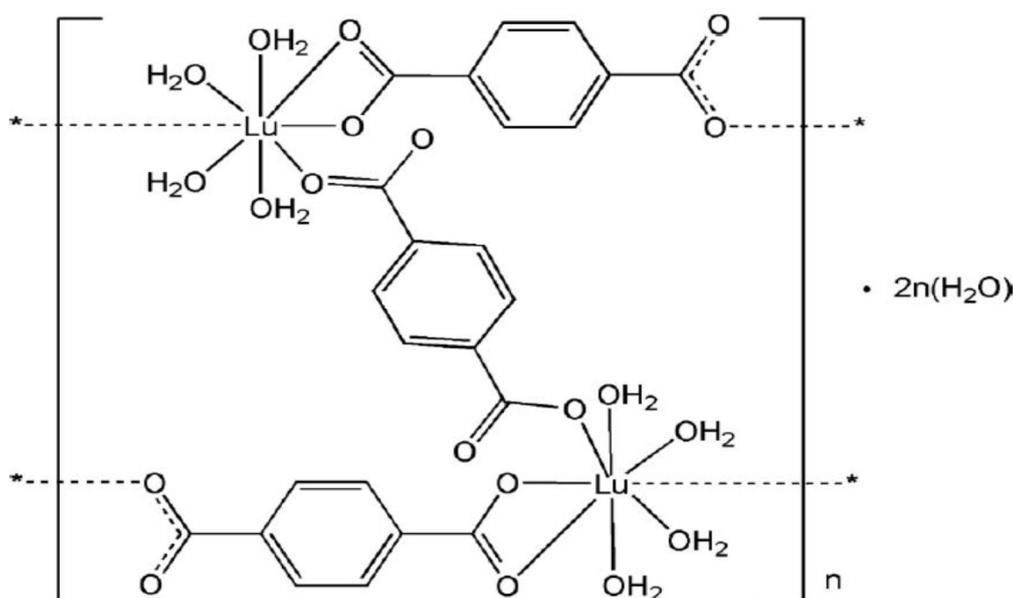


Figure. II.7 : Les modes de coordination des ligands 1,4-BDC dans $\{[Lu_2(1,4-BDC)_3(H_2O)_8] \cdot 2H_2O\}_n$ [11].

II.4 Un polymère de coordination de Terbium



Ce composé a été synthétisé en 1999, dans des conditions hydrothermales [12].

II.4.1 Le mode opératoire

Un mélange aqueux (9 mL) contenant, 1,4-acide benzénedicarboxylique (H_2BDC) (0,025 g ; 0,15 mmol) et $Tb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (0,065 g ; 0,15 mmol) sont placés dans un récipient en téflon (23 mL), le triméthylamine (0,30 mL ; 2,1 mmol) a été ajouté à ce mélange hétérogène. Puis le récipient en téflon est inséré dans un autoclave en acier inoxydable. L'autoclave a été scellé et chauffé à 140 °C pendant 12 h puis refroidi à température ambiante à une vitesse de 0,1 °C/min. De petits cristaux incolores du produit ont été recueillis et lavés avec 3 à 10 mL d'eau puis séchés à l'air pendant une nuit, donnant 0,030 g (rendement 68 %).

Le produit est stable à l'air et insoluble dans l'eau et tous les solvants organiques courants tels que l'éthanol, l'acétonitrile, le tétrahydrofurane, le 1,2-dichloroéthane, l'acétone et le *N,N'*-diméthylformamide.

Analyse élémentaire : (% trouvés : C : 32,74 ; H : 2,21 ; N : 0,09) $C_{24}H_{20}O_{16}Tb_2$ (% théoriques : C : 32,67 ; H : 2,28 ; N : 0,00). IR (cm^{-1}) : 3460 (br), 3059 (sh), 1618 (m), 1591 (m), 1552 (vs), 1512 (vs), 1427 (s), 1407 (s), 1315 (sh), 1163 (w), 1131 (w), 1104 (w), 1025 (w), 894 (w), 841 (w), 775 (m), 749 (m), 617 (m), 591 (m), 565 (m), 538 (m), 512 (m), 426 (m).

II.4.2 L'analyse thermogravimétrique

Sous un flux d'He sur 28,16 mg d'échantillon cristallin de $Tb_2(1,4-BDC)_3(H_2O)_4$, l'ATG a montré une perte de masse qui commence à 63 °C et se termine à 145 °C pour une perte de masse totale de 2,25 mg (8 %) qui correspond à l'élimination de quatre molécules d'eau à partir de 115 °C, pour donner le solide déshydraté sous forme de $Tb_2(1,4-BDC)_3$.

II.4.3 Les données cristallographiques

Une étude par diffraction des rayons X sur un monocristal a été réalisée sur l'échantillon de $Tb_2(BDC)_3(H_2O)_4$, ce dernier présente une structure 3D. Les données cristallographiques sont présentées dans le tableau II.7.

Tableau II.7 : Les données cristallographiques de $Tb_2(1,4-BDC)_3(H_2O)_4$.

Formule empirique	$Tb_2O_{16}C_{24}H_{20}$
Masse molaire	882,26
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	$P\bar{1}$
a (Å)	6,1420
b (Å)	10,0694
c (Å)	10,0956
α (°)	102,247
β (°)	91,118
γ (°)	101,518
V (Å ³)	196,63
Z	1
D_{cal} (g/cm ³)	2,455

Un fragment de la structure comprenant l'unité asymétrique est illustré dans la figure II.8, où 1 atome de terbium (Tb1), 1,5 de (1,4-BDC) et 2 molécules d'eau (O7 et O8). Le premier 1,4-BDC n'a pas de symétrie cristallographique, tandis que le second a un centre d'inversion.

Chaque atome de Tb est coordonné de manière monodentée à six oxygènes d'anions 1,4-BDC et deux oxygènes des ligands aqua pour donner un centre Tb (III) octa-coordinés (figure II.8).

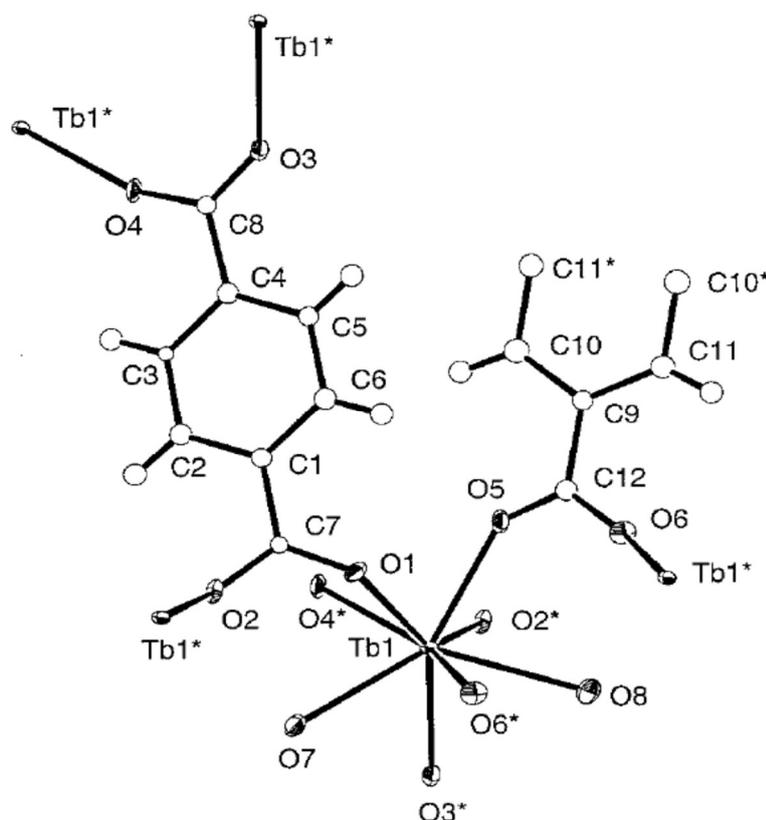
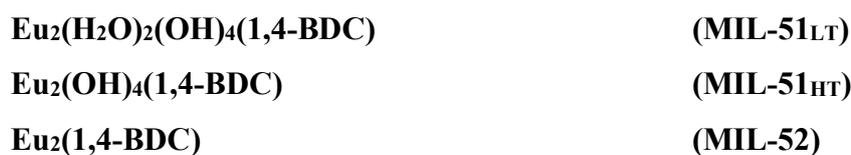


Figure II.8 : L'unité asymétrique de $Tb_2(1,4-BDC)_3(H_2O)_4$. [12]

II.5 Les polymères de coordination d'euprium

Des téréphtalates d'euprium ont été synthétisés par voie hydrothermale et caractérisés en 2002 [13].



II.5.1 Le mode opératoire

Les composés (**MIL-51_{LT}**) et (**MIL-51_{HT}**) ont été synthétisés à partir d'un mélange de nitrate d'euporium $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (98 %), d'acide téréphtalique (97 %), de NaOH (99 %) et d'eau dans un rapport molaire 1:0,5:2:400. Les réactifs ont été introduits dans cet ordre et agités environ 10 minutes et ensuite versé dans un autoclave en acier contenant un insert en téflon. Pour le composé (**MIL-51_{LT}**), le mélange a été chauffé pendant 4 jours à ($T=453 \text{ K}$), tandis que le composé (**MIL-51_{HT}**) a été synthétisé en répétant la même procédure à une température plus élevées ($T=523\text{K}$). Le pH varie de 7 à 5 lors de la synthèse des deux composés. La phase solide résultante est constituée de poudre cristalline blanche.

Pour la synthèse de **MIL-52**, les produits de départ utilisés sont l'euporium métallique (99,9%), l'acide téréphtalique et l'eau dans les proportions 1:1:200. Sans aucune agitation, la suspension ainsi obtenue a été placée dans un autoclave en acier avec un revêtement en téflon. Le mélange a été chauffé pendant une nuit, 15 h à $T = 423 \text{ K}$, (le pH final=7). La phase solide résultante est constituée d'une petite proportion (5-10%) de cristaux orange en forme de plaquette, qui a été isolée parmi une poudre blanche correspondant au composé **MIL-51_{LT}**.

Toutes les tentatives pour obtenir des monocristaux de **MIL-51_{LT}** ont échoué. Par contre, de minuscules cristaux plaquettaires de **MIL-51_{HT}** sont apparus parmi d'autres phases et ont permis la détermination de la structure de **MIL-51_{HT}** à partir de la DRX sur monocristal.

II.5.2 L'analyse thermogravimétrique (ATG)

Pour les composés **MIL-51_{LT}** et **MIL-51_{HT}**, l'analyse thermique montre plusieurs pertes de masses dans la gamme de température compris entre 373-873 K. Le composé (**MIL-51_{LT}**) a montré trois pertes de masse de 5,3 % ; 5,1 % et de 19,4 % à 150 °C, 350 °C et 450 °C qui correspondent respectivement au départ des molécules d'eau liées, de la moitié des groupes d'hydroxyle, et de la partie organique, suivi de leur remplacement partiel par des atomes d'oxygène pour former de l'oxyde d'euporium à des températures plus élevées. Ces pertes sont en accord avec les valeurs théoriques (5,5 % ; 5,5 % et 21 %).

Le composé (**MIL-51_{HT}**) présente deux pertes de masse (5,1 % et 20 %) à 350 °C et 450 °C, dans ce cas il n'y a pas de perte d'eau.

II.5.3 La spectroscopie IR

Les spectres infrarouges des composés montrent clairement la présence des bandes de vibration caractéristiques de la fonction (COO) autour de 1550 et 1430 cm^{-1} , ces bandes confirmant la présence du ligand dicarboxylate dans les solides. La présence également des

bandes vers 3500 cm^{-1} correspond au groupement OH dans les composés MIL-51_{LT} et MIL-51_{HT} (figure II.9).

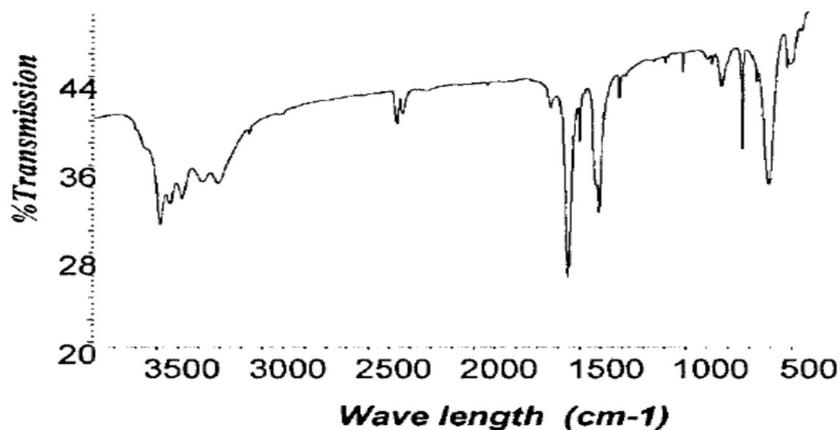


Figure II.9 : Spectre IR de MIL-51_{LT}. [13]

II.5.4 Les données cristallographiques

La structure de MIL-51_{LT} a été déterminée par la DRX sur poudre, et par DRX sur monocristal pour MIL-51_{HT} et MIL-52.

Tableau II.8 : Les données cristallographiques pour $\text{Eu}_2^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4(1,4\text{-BDC})$ (MIL-51_{LT})

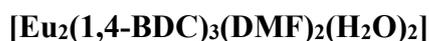
Formule empirique	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_{10}\text{Eu}_2$
Masse molaire	572,09
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	$P\bar{1}$
a (Å)	13,190
b (Å)	7,185
c (Å)	3,718
α (°)	120,452
β (°)	87,630
γ (°)	97,650
V (Å ³)	300,96
Z	1

Tableau II.9: Les données cristallographiques de $\text{Eu}_2(\text{OH})_4(1,4\text{-BDC})$ (**MIL-51_{HT}**) et $\text{Eu}_2(1,4\text{-BDC})$ (**MIL-52**)

Formule empirique	$\text{Eu}_2\text{O}_8\text{C}_8\text{H}_8$	$\text{Eu}_2\text{O}_8\text{C}_{16}\text{H}_8$
Masse molaire	536,06	632,14
Système cristallin	Triclinique	Orthorhombique
Groupe d'espace	$P\bar{1}$	$Pbca$
a (Å)	3,6773	7,4052
b (Å)	6,2569	10,1144
c (Å)	11,969	18,7512
α (°)	91,01	90
β (°)	97,53	90
γ (°)	91,03	90
V (Å ³)	272,91	1404,45
Z	1	4
D_{cal} (g/cm ³)	3,262	2,990

MIL-51_{LT}, **MIL-51_{HT}** et **MIL-52** présentent des structures tridimensionnelles constituées de polyèdres nona-coordinés (**MIL-51_{LT}**, **MIL-51_{HT}**) de géométrie de l'antiprisme carré monocappé et octa-coordinés (**MIL-52**) de géométrie de l'antiprisme carré.

II.6 Le Polymère de coordination d'euporium



DMF = *N,N*-diméthylformamide

Ce composé a été préparé en 2006 dans des conditions solvothermale. [14]

II.6.1 Le mode opératoire

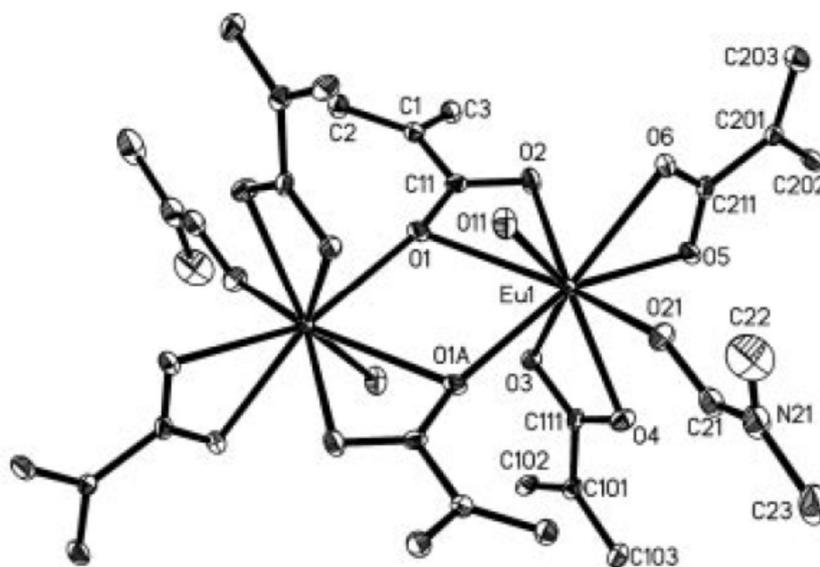
Le composé a été synthétisé par une réaction solvothermale, un mélange de (0,0268 g ; 0,06 mmol) de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (0,0246g ; 0,06 mmol) d'acide 1,4- benzène dicarboxylique, de 6 mL de DMF et de 6 mL de H_2O . Le mélange réactionnel est introduit dans un autoclave en acier avec un revêtement en téflon puis placé dans un four à 115 °C pendant 5 jours. Après refroidissement jusqu'à la température ambiante, des cristaux incolores ont été obtenus. Rendement : 30% (basé sur le ligand). IR (KBr, cm^{-1}) : 3443 (vs), 1650 (vs), 1547 (vs), 1510 (s), 1400 (vs), 1304 (m), 1108 (m), 1018 (m), 838 (s), 757(m), 748 (m).

II.6.2 Les données cristallographiques

Tableau II.10 : Les données cristallographiques de $[\text{Eu}_2(1,4\text{-BDC})_3(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$.

Formule empirique	$\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{Eu}_2\text{N}_2\text{O}_{16}$
Masse molaire	978,48
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	$P\bar{1}$
a (Å)	8,620
b (Å)	10,223
c (Å)	11,075
α (°)	64,03
β (°)	71,59
γ (°)	80,34
V (Å ³)	833,8
Z	1
D_{cal} (g/cm ³)	1,950

Chaque atome Eu(III) est coordonné à neuf atomes d'oxygènes : sept de quatre groupes carboxylate chélatants (BDC^{2-}), un d'une molécule de DMF et un d'une molécule d'eau, pour aboutir à un prisme trigonal tricappé déformé.

Figure II.10 : L'unité asymétrique de $[\text{Eu}_2(\text{BDC})_3(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$. [14]

II.7 [Ln₂(1,2-BDC)₃(H₂O)]_n (Ln=La, Eu, Tb) et [Yb₄(1,2-BDC)₆(H₂O)₂]_n

Ces polymères de coordination ont été synthétisés par la technique hydrothermale et étudiés par DRX sur monocristal en 2002. [15]

II.7.1 Le mode opératoire et les caractérisations préliminaires

Une quantité de 0,3 mmol de LnCl₃.nH₂O (La, n=7 ; 0,111 g ; Eu, n=6 ; 0,111 g ; Tb, n=6 ; 0,113 g ; Yb, n=6 ; 0,116 g) et 0,45 mmol de H₂BDC (0,075 g) ont été dissous dans 10 mL d'eau désionisée et la valeur du pH a été ajustée à environ 3,5 avec une solution aqueuse de NaOH. Le mélange réactionnel a été placé dans un vase revêtu de polytétrafluoroéthylène (PTFE) de 25 mL, ce dernier a été ensuite scellé dans un autoclave en acier inoxydable. Le mélange réactionnel a été ensuite chauffé à une température 170 °C pendant 80 h puis refroidie à température ambiante. De petits cristaux incolores en forme de feuillet ont été récupérés par filtration, suivi d'un lavage à l'eau et à l'éthanol

Pour le complexe (1) [La₂(BDC)₃(H₂O)]_n : rendement 28 mg (24 %)

Analyse élémentaire : (% trouvés : C : 36,38 ; H : 1,55) C₂₄H₁₄O₁₃La₂ (% théoriques : C : 36,57 ; H : 1,79). IR (cm⁻¹) : 3416 (s, br) ; 1609 (s) ; 1557 (vs) ; 1527 (vs) ; 1427 (s) ; 1398 (s) ; 865 (m) ; 747 (m) ; 692 (m) ; 654 (m) ; 443 (m).

Pour le complexe (2) [Eu₂(BDC)₃(H₂O)]_n : rendement 27 mg (22 %)

Analyse élémentaire : (% trouvés : C : 35,11 ; H : 1,22) C₂₄H₁₄O₁₃Eu₂ (% théoriques : C : 35,40 ; H : 1,73). IR (cm⁻¹) : 3454 (s, br) ; 1610 (s) ; 1556 (vs) ; 1526 (vs) ; 1434 (s) ; 1417 (s) ; 1357 (s) ; 867 (m) ; 743 (m) ; 697 (m) ; 653 (w) ; 443 (w).

Pour le complexe (3) [Tb₂(BDC)₃(H₂O)]_n : rendement 62 mg (50 %)

Analyse élémentaire : (% trouvés : C : 34,79 ; H : 1,29) C₂₄H₁₄O₁₃Tb₂ (% théoriques : C : 34,80 ; H : 1,70). IR (cm⁻¹) : 3450 (s, br) ; 1613 (s) ; 1561 (vs) ; 1526 (s) ; 1435 (s) ; 1418 (s) ; 1352 (s) ; 868 (m) ; 743 (s) ; 697 (m) ; 652 (w) ; 444 (w).

Pour le complexe (4) [Yb₄(BDC)₆(H₂O)₂]_n : rendement 49 mg (38 %)

Analyse élémentaire : (% trouvés : C : 33,87 ; H : 1,38) C₄₈H₂₈O₂₆Yb₄ (% théoriques : C : 33,66 ; H : 1,65). IR (cm⁻¹) : 3426 (s, br) ; 1613 (m) ; 1541 (vs) ; 1447 (vs) ; 1407 (s) ; 857 (m) ; 755 (m) ; 691 (m) ; 651 (w) ; 573 (w) ; 443 (w).

II.7.2 Les données cristallographiques

Les études par diffraction des rayons X sur monocristaux ont révélé que les structures des 4 composés sont des polymères de coordination 2D. Dans les quatre polymères de coordination, les molécules H₂BDC sont tout complètement déprotonées et tous les atomes d'oxygène des groupes carboxylates des anions BDC participent aux liaisons de coordination

avec les ions métalliques, ce qui est rare pour les anions BDC dans les complexes phtalato de métaux de transition.

En raison du nombre élevé de coordination des ions lanthanides, les anions BDC adoptent des modes de coordination : tétra-, penta- et hexadentate.

Le schéma 1 résume les modes de coordination des anions BDC dans les quatre complexes (g-l) et montre quatre nouveaux modes de coordination pour les anions phtalates (i-l) qui ne sont jamais apparus dans les complexes phtalates de métaux de transition.

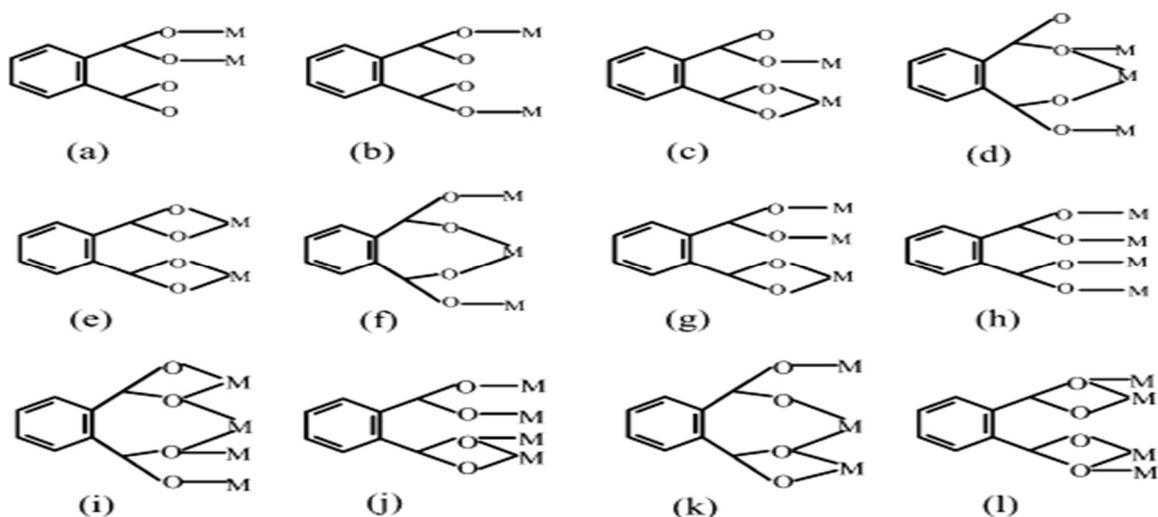


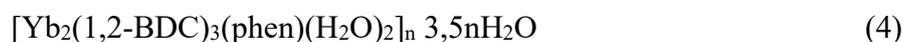
Figure II.11 : Modes de coordination des anions BDC dans les complexes phtalato de métaux de transition (a–h) et dans les complexes $[Ln_2(1,2\text{-BDC})_3(\text{H}_2\text{O})]_n$ ($Ln = \text{La}, \text{Eu}, \text{Tb}$) et $[Yb_4(1,2\text{-BDC})_6(\text{H}_2\text{O})_2]_n$. [15]

Tableau II.11 : Les données cristallographiques de $[\text{Ln}_2(1,2\text{-BDC})_3(\text{H}_2\text{O})]_n$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Eu}, \text{Tb}$) et $[\text{Yb}_4(1,2\text{-BDC})_6(\text{H}_2\text{O})_2]_n$

	1	2	3	4
Formule Empirique	$\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{O}_{13}\text{La}_2$	$\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{O}_{13}\text{Eu}_2$	$\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{O}_{13}\text{Tb}_2$	$\text{C}_{48}\text{H}_{28}\text{O}_{26}\text{Yb}_4$
Masse molaire	788,17	814,2	828,19	1712,86
Système cristallin	Triclinique	Monoclinique	Monoclinique	Triclinique
Groupe d'espace	$P\bar{1}$	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P\bar{1}$
a (Å)	8,638	7,998	8,024	12,570
b (Å)	10,625	26,397	26,656	13,780
c (Å)	14,376	11,677	11,743	15,869
α (°)	96,975	90	90	75,363
β (°)	102,110	107,226	107,226	69,196
γ (°)	104,372	90	90	65,697
V (Å ³)	1228,6	2354,6	2402	2323,3
Z	2	4	4	2

II.8 Polymères de coordination mixtes lanthanides, 1,10-phénantroline et benzène dicarboxylates avec $\text{Ln}=\text{Eu}$ et Yb

Ces polymères de coordination ont été synthétisés et étudiés en 2003 [16].



II.8.1 Le mode opératoire et les caractérisations préliminaires

Pour le complexe 1 : $[\text{Eu}(\text{1,2-BDC})(\text{1,2-HBDC})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]_n$

Un mélange réactionnel de 0,11 g d' $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,3 mmol), 0,075 g de 1,2- H_2BDC (0,45 mmol), 0,059 g de 1,10-phénantroline (phen) (0,3 mmol), 0,8 mL d'une solution aqueuse NaOH de 0,51 M (0,4 mmol) et 10 mL d'eau déionisée a été scellés dans un réacteur doublé de téflon (25 mL). Ce mélange a été chauffé à 150 °C pendant 5 jours sous pression, puis refroidie lentement.

Les cristaux incolores ont été récupérés par filtration et lavés à l'eau et à l'éthanol.

IR (cm^{-1}): 3530 (m, br) ; 1725 (m) ; 1623 (s) ; 1573 (m) ; 1540 (s) ; 1429 (s) ; 1391 (s) ; 1337 (m) ; 841(m) ; 726 (m).

Pour le complexe 2 : $[\text{Eu}_2(\text{1,3-BDC})_3(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot 4n\text{H}_2\text{O}$

La procédure précédente a été répétée avec 0,112 g d' $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,3 mmol), 0,075 g de 1,3- H_2BDC (0,44 mmol), 0,059 g de phen (0,3 mmol) et 0,8 mL (0,51 M) de solution aqueuse de NaOH (0,4 mmol).

IR (cm^{-1}): 3461 (m, br) ; 1624 (s) ; 1546 (m) ; 1444 (m) ; 1388 (s) ; 1143 (w) ; 864 (w) ; 849 (m) ; 752 (m) ; 700 (m) ; 655 (w).

Pour le complexe 3 : $[\text{Eu}(\text{1,4-BDC})_{3/2}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]_n$

La procédure précédente a été répétée avec 0,111 g d' $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,3 mmol), 0,050 g de 1,4- H_2BDC (0,3 mmol), 0,059 g de phen (0,3 mmol) et 0,7 mL de solution aqueuse de NaOH 0,65 M (0,5 mmol), ce mélange a été chauffé à 190 °C pendant un jour.

IR (cm^{-1}) : 3443 (m, br) ; 1639 (m) ; 1589 (m) ; 1550 (m) ; 1501 (m) ; 1393 (s) ; 1141 (w) ; 1101 (w) ; 844 (m) ; 750 (m) ; 636 (w).

Pour le complexe 4 : $[\text{Yb}_2(\text{1,2-BDC})_3(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 3, 5n\text{H}_2\text{O}$

Un mélange réactionnel de 0,114 g de $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,3 mmol), 0,075 g de 1,2- H_2BDC (0,45 mmol), 0,059 g de phen (0,3 mmol), 12 mL d'une solution aqueuse de NaOH 0,65 M (0,8 mmol) et 10 mL d'eau distillée a été scellé dans un récipient en acier inoxydable doublée en téflon (25 mL). Ce mélange a été chauffé à 150 °C pendant 3 jours sous pression, puis refroidi lentement.

IR (cm^{-1}) : 3440 (m, br) ; 1615 (s) ; 1566 (s) ; 1536 (s) ; 1479 (m) ; 1425 (s) ; 1408 (s) ; 1373 (m) ; 865 (w) ; 846 (w) ; 728 (m) ; 698 (w).

Pour le complexe 5 : $[\text{Yb}_2(\text{1,3-BDC})_3(\text{phen})_{1/2}]_n$

Un mélange réactionnel de 0,156 g d' $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,4 mmol), 0,066 g de 1,3- H_2BDC (0,4 mmol), 0,080 g de phen (0,4 mmol), 0,7 mL de 0,65 M d'une solution aqueuse de NaOH

(0,5 mmol) et 12 mL d'eau distillée a été scellé dans un récipient en acier inoxydable doublé en téflon (25 mL). Ce mélange a été chauffé à 150 °C pendant 5 jours.

IR (cm^{-1}) : 3430 (m, br) ; 1658 (m) ; 1598 (m) ; 1573 (m) ; 1544 (m) ; 1452 (m) ; 1405 (s) ; 1277 (w) ; 853 (m) ; 746 (m) ; 701 (m) ; 653 (m).

Pour le complexe 6 : $[\text{Yb}_2(1,4\text{-BDC})_3(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$

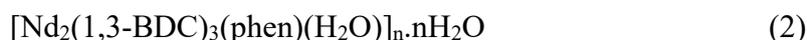
Un mélange réactionnel de 0,114 g d' $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,3 mmol), 0,050 g de 1,4- H_2BDC (0,3 mmol), 0,059 g de phen (0,3 mmol), 0,7 mL d'une solution aqueuse de NaOH de 0,65M (0,5mmol) et 10 mL d'eau distillée a été scellées dans un récipient en acier inoxydable doublé en téflon (25 mL). Ce mélange a été chauffé à 160 °C pendant 3 jours et puis refroidi lentement.

IR (cm^{-1}) : 3421 (m, br) ; 1664 (s) ; 1601 (s) ; 1503 (m) ; 1428 (s) ; 1395 (vs) ; 1103 (m) ; 1018 (m) ; 865 (m) ; 845 (m) ; 750 (m) ; 730 (m) ; 637 (w).

Tableau. II.12: Les données cristallographiques des six complexes

	1	2	3	4	5	6
Formule empirique	C ₂₈ H ₁₉ N ₂ O ₉ Eu	C ₄₈ H ₄₀ N ₄ O ₁₈ Eu ₂	C ₂₄ H ₁₆ N ₂ O ₇ Eu	C ₃₆ H ₃₁ N ₂ O _{17,5} Yb ₂	C ₃₀ H ₁₆ NO ₁₂ Yb ₂	C ₄₈ H ₃₀ N ₄ O ₁₃ Yb ₂
Masse molaire	679,41	1264,76	596,35	1117,71	928,52	1216,84
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinique	Triclinique	Triclinique	Orthorhombique	Triclinique
Groupe d'espace	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P$\bar{1}$</i>	<i>P$\bar{1}$</i>	<i>C222₁</i>	<i>P$\bar{1}$</i>
<i>a</i> (Å)	12,565	20,979	10,331	11,517	8,174	10,349
<i>b</i> (Å)	16,005	11,5989	10,887	13,339	24,497	11,052
<i>c</i> (Å)	12,891	20,810	11,404	13,595	29,161	19,431
α (°)	90	90	107,660	87,888	90	105,464
β (°)	102,173	110,391	91,787	67,759	90	91,300
γ (°)	90	90	112,946	68,070	90	93,655
<i>V</i> (Å ³)	2534	4746,5	1109,1	1779,9	5839	2135,9
<i>Z</i>	4	4	2	2	8	2
<i>D</i> (Mg/m ³)	1,781	1,771	1,786	2,085	2,112	1,892

II.9 Polymères de coordination à base de Néodyme (Nd)



Deux complexes polymériques de néodyme en présence de l'acide isophtalique et de la 1,10-phénantroline comme ligands, ont été synthétisés et caractérisés par IR, ATG et diffraction des rayons X [17].

II.9.1 Le mode opératoire et les caractérisations préliminaires

Un mélange de $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,109 g), H_2BDC (0,075 g), 1,10-phénantroline (0,059 g) et 10 mL de H_2O a été placé dans un récipient en téflon (23 mL). La valeur de pH a été ajustée à environ 4 avec de l'hydroxyde de sodium. Après agitation, le mélange réactionnel a été scellé dans un autoclave en acier inoxydable, puis chauffé à 150 °C pendant 3 jours puis refroidie lentement de 20 °C par jour jusqu'à la température ambiante. Après filtration, le produit a été lavé avec de l'éthanol. Des cristaux violet pâle en forme d'aiguilles (rendement 46,6 %) et des cristaux plus massifs en blocs violets (rendement 5,3 %) ont été récupérés.

L'analyse élémentaire indique que la formule chimique des cristaux en forme d'aiguilles est $[\text{Nd}_2(1,3\text{-BDC})_2(\text{HBDC})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1) (% trouvés : C : 38,79 ; H : 1,74 ; % théoriques : C : 39,17 ; H : 2,06) et la formule chimique des cristaux en forme de blocs est $[\text{Nd}_2(1,3\text{-BDC})_3(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2) (% trouvés : C : 43,30 ; H : 2,08 ; N : 2,75 ; % théoriques : C : 43,36 ; H : 2,43 ; N : 2,81).

IR (cm^{-1}) pour le complexe (1) : 3509 (vs) ; 3197 (vs) ; 1728 (s) ; 1690 (s) ; 1606 (s) ; 1534 (vs) ; 1484 (s) ; 1435 (s) ; 1369 (vs) ; 1316 (s) ; 1213 (s) ; 1156 (s) ; 1077 (m) ; 798 (m) ; 742 (s) ; 728 (s) ; 713 (s) ; 681 (s) ; 644 (m).

IR (cm^{-1}) pour le complexe (2) : 3419 (vs) ; 3077 (vs) ; 1615 (vs) ; 1546 (vs) ; 1477 (s) ; 1447 (s) ; 1387 (vs) ; 1159 (w) ; 1102 (w) ; 1083 (w) ; 844 (m) ; 822 (w) ; 749 (s) ; 730 (s) ; 712 (s) ; 670 (m) ; 655 (w) ; 537 (w) ; 421 (m).

Lorsque la valeur du pH a été ajustée à environ 4, le mélange des complexes (1) et (2) a été obtenu. Par contre l'ajustement du pH à environ 5 a donné des cristaux de blocs violets du complexe ternaire (2) avec un rendement de 96,4 %.

II.9.2 Les données cristallographiques

Dans la structure du complexe (1), il existe deux atomes de néodyme cristallographiquement indépendants. Les 2 atomes de Nd sont nona-coordinés. L'atome de Nd(1) est entouré de 6 atomes d'oxygène provenant de 4 ligands $1,3\text{-BDC}^{2-}$ et 3 autres atomes d'oxygène provenant de 2 ligands $1,3\text{-HBDC}^-$. L'atome de Nd(2) est entouré de 5 atomes

d'oxygène provenant de 4 ligands 1,3-BDC²⁻, 3 atomes d'oxygène provenant de 2 ligands 1,3-HBDC⁻ et 1 atome d'oxygène d'une molécule d'eau (figure II.11).

Chaque ion Nd (III) présente la géométrie de coordination d'un prisme trigonal tricappé déformé.

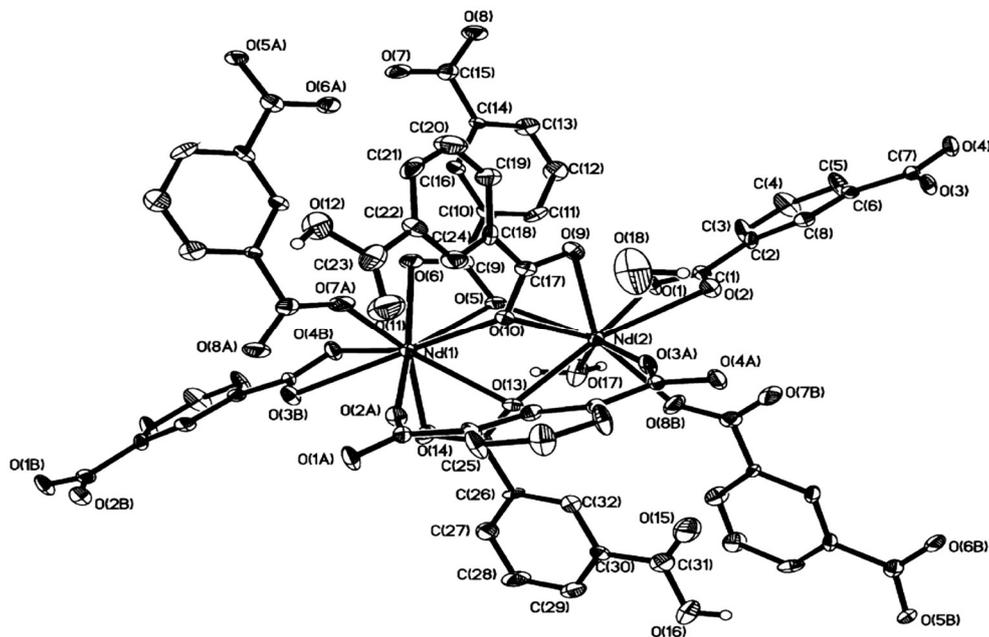


Figure II.12 : Environnement autour des deux Nd (III) dans le complexe (1). [17]

Le complexe (2) possède une unité asymétrique contenant deux ions néodyme (III) (figure II.12). L'ion Nd(1) est octa-coordinés et possède un environnement N₂O₆, il est entouré de 6 atomes d'oxygène provenant de 6 ligands 1,3-BDC²⁻ et 2 atomes d'azote provenant du ligand 1,10-phénantroline chélatant.

L'ion Nd(2) est lié à 8 atomes d'oxygène provenant de 6 ligands 1,3-BDC²⁻ et d'un aqua ligand. Chacun des deux ions Nd (III) possède la géométrie d'un dodécaèdre triangulaire déformé.

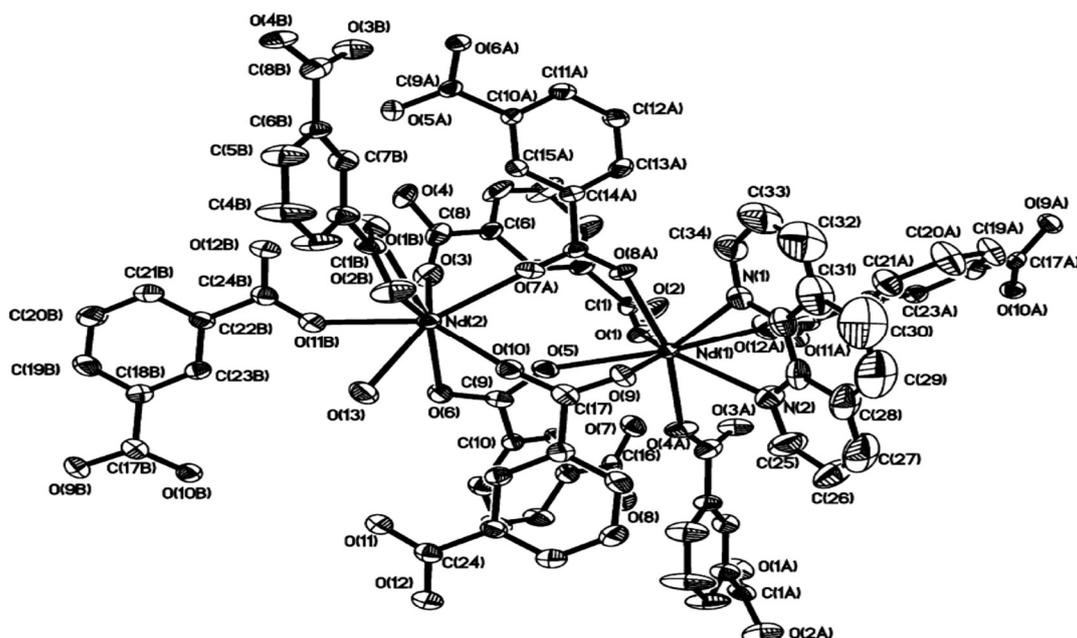


Figure II.13 : Environnement autour des deux Nd (III) dans le complexe (2) [17].

Tableau II.13 : Les données cristallographiques de (1) et (2)

	(1)	(2)
Formule empirique	C ₃₂ H ₂₂ Nd ₂ O ₁₈	C ₃₆ H ₂₄ N ₂ Nd ₂ O ₁₄
Masse molaire	982,98	997,05
Système cristallin	Monoclinique	Orthorhombique
Groupe d'espace	<i>P2₁/c</i>	<i>Pbca</i>
<i>a</i> (Å)	10,408	14,495
<i>b</i> (Å)	13,954	20,586
<i>c</i> (Å)	21,347	23,443
α (°)	90	90
β (°)	95,557	90
γ (°)	90	90
<i>V</i> (Å ³)	3086	6995
<i>Z</i>	4	8
<i>D</i> _{cal} (g/cm ³)	2,116	1,893

II.10 $[\text{Ln}_2(\text{1,3-BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (Ln= Sm et Eu)

II.10.1 Le mode opératoire et les caractérisations préliminaires

Un mélange de Ln_2O_3 (0,5 mmol ; 174 mg de Sm_2O_3 ; 176 mg de Eu_2O_3) HCl (0,3 mL 0,36 mmol), 1,5 mmol de l'acide 1,3-BDC (250 mg), 0,5 mL de 3,5-lutidine et 10 mL d'eau a été placé dans l'enceinte en téflon de l'autoclave en acier inoxydable de 23 mL. Ce mélange réactionnel a été chauffé à 180 °C pendant 4 jours. Après refroidissement à la température ambiante, une grande quantité de cristaux en forme d'aiguille a été obtenue. Les cristaux ont été séparés par filtration sous vide et lavé avec de l'eau distillée et de l'alcool absolu.

$[\text{Sm}_2(\text{1,3-BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (1) : rendement 286 mg (69%)

Analyse élémentaire : (% trouvés : C : 34,59 ; H : 1,65) $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_{14}\text{Sm}_2$ (% théorique : C : 34,77 ; H : 1,95). IR (cm^{-1}) : 3439(s) ; 3080(m) ; 1613(vs) ; 1546(vs) ; 1479(s) ; 1453(vs) ; 1389(vs) ; 1188(m) ; 1161(m) ; 1077(m) ; 826(w) ; 74((s) ; 713(s) ; 701(m) ; 655(w) ; 581(m) ; 542(m) ; 423(m).

$[\text{Eu}_2(\text{1,3-BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (2) : rendement 266 mg (64%)

Analyse élémentaire : (% trouvés : C : 34,78 ; H : 1,94) $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_{14}\text{Eu}_2$ (% théoriques : C : 34,63 ; H : 1,94). IR (cm^{-1}) : 3453(s) ; 3083(m) ; 1614(vs) ; 1548(vs) ; 1480(s) ; 1454(vs) ; 1390(vs) ; 1190(m) ; 1163(m) ; 1078(m) ; 827(w) ; 746(s) ; 713(s) ; 701(m) ; 655(w) ; 581(m) ; 542(m) ; 423(m).

II.10.2 Les données cristallographiques

L'étude par DRX sur monocristal a révélé que la structure du complexe (1) est un polymère de coordination 2D composé de couches.

Il existe deux ions samarium cristallographiquement indépendants dans l'unité asymétrique. La géométrie de coordination de Sm 1 est bipyramidal pentagonal. Le plan pentagonal est composé de quatre atomes d'oxygène du ligand carboxylate et un atome d'oxygène d'une molécule d'eau.

Le polyèdre de coordination autour de Sm2 est un prisme trigonal cappé qui contient six atomes d'oxygène carboxylate et un atome d'oxygène aqua.

Dans la structure du complexe (1), tous les ligands dicarboxylates sont complètement déprotonés et tous les atomes d'oxygène des groupes carboxyliques des anions BDC^{2-} participent à la coordination des ions métalliques.

La structure du complexe d'euprium (2) est presque la même que celle du complexe de samarium, à l'exception des longueurs et des angles de liaison en raison des rayons ioniques différents des deux lanthanides. [18]

Tableau. II.14 : Les données cristallographiques de (1) et (2)

	(1)	(2)
Formule empirique	C ₂₄ H ₁₆ O ₁₄ Sm ₂	C ₂₄ H ₁₆ O ₁₄ Eu ₂
Masse molaire	829.07	832.29
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n
<i>a</i> (Å)	13,362	13,316
<i>b</i> (Å)	14,475	14,437
<i>c</i> (Å)	13,568	13,540
α (°)	90	90
β (°)	104,058	103,956
γ (°)	90	90
<i>V</i> (Å ³)	2545,7	2526,1
<i>Z</i>	4	4
<i>D</i> _{cal} (g/cm ³)	2,163	2,188

Conclusion

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude bibliographique de polymères de coordination des lanthanides avec des ligands dicarboxyliques rigides (acide phtalique, acide isophtalique et l'acide téréphtalique), grâce à leurs aptitudes à se lier à plusieurs cations métalliques avec différents modes de coordination, une multitude combinaison est possible.

Les polymères de coordination, rapportés dans ce travail, ont été synthétisés par la méthode hydrothermale, et caractérisés par différentes méthodes physico-chimiques telles que: IR, ATG et DRX sur monocristal.

Ces méthodes, notamment la DRX, montrent que le même ligand peut se lier au cation métallique par un ou plusieurs modes de coordination comme :

- Le téréphtalate de terbium qui a été obtenu en 1999 présente un seul mode de coordination : monodentate.
- Le complexe de lutécium qui a été obtenu en 2006 présente deux modes de coordination : monodentae et bidentate.

Références bibliographiques

- [1] J.-C.G. Bünzli. In Lanthanides, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, **2013**, pp. 1–43, Wiley Online Library.
- [2] H. Wen, F. Wang. Lanthanide-Doped Nanoparticules : Synthesis, Property, and Application. In Nanocrystalline Materials (Second Edition) : Their synthesis-structure-property relationships and applications, 2 ed.; Ltd., Elsevier, London, **2014**, pp 121-160.
- [3] S. Kitagawa, R. Kitaura, S.-I. Noro. Angew. Chem. Int. Ed, **2004**, *43*, 2334-2375.
- [4] A. Y. Robin, K. M. Fromm. Coordination Chemistry Reviews. **2006**, *250*, 2127-2157.
- [5] A. Morsali, M. Y. Masoomi. Chem. Rev. **2009**, *253*, 1882-1905.
- [6] A. S. Varela, W. Ju, P. Strasser. Adv. Energy Mater. **2018**, *8*, 1703614
- [7] P. Silva, S. M. F. Vilela, J. P. C. Tomé, F. A. Almeida Paz. Chem. Soc. Rev. **2015**, *44*, 6779.
- [8] S. Dalai. Journal of Physical Sciences. **2011**, *15*, 223-230.
- [9] A. Thirumurgan, S. Natarajan. Solid State Science, **2004**, *6*, 599-604.
- [10] A. Thirumurgan, S. Natarajan. Eur. J. Inorg. Chem. **2004**, 762-770.
- [11] P. Wang, Z. F. Li, L. P. Song, C. X. Wang, Y. Chen. Acta Cryst. **2006**, *E62*, m253 - m255.
- [12] T. M. Reineke, M. Eddaoudi, M. Fehr, D. Kelly, O. M. Yaghi. J. Am. Chem. Soc. **1999**, *121*, 1651-1657.
- [13] C. Serre, F. Millang, J. Marrote, G. Férey. Chem. Mater. **2002**, *14*, 2409-2415.
- [14] Z. H. Zhang, S. Y. Wan, T. A. Okamura, W. Y. Sum, N. Ueyama. Z. Anorg. Allg. Chem. **2006**, *632*, 679-683.
- [15] Y. Wan, L. Jin, K. Wang, L. Zhang, X. Zheng, S. Lu. New J. Chem. **2002**, *26*, 1590–1596.
- [16] Y. Wan, L. Zhang, L. Jin, S. Gao, S. Lu. Inorg. Chem. **2003**, *42*, 4985-4994.
- [17] L. P. Zhang, Y. H. Wan, L. P. Jin. Polyhedron, **2003**, *22*, 981-987.
- [18] Y. Qu, Y. Ke, S. Lu, R. Fan, G. Pan, J. Li. Journal of Molecular Structure, **2005**, *734*, 7-13.