



Mémoire de Master

Présenté par :

-GUENANA Besma

-AGGOUNNE Nour el Imane

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

Spécialité : Chimie des matériaux

Thème :

Etude bibliographique de polymères de coordination à
base du ligand malonate et de lanthanides

Soutenu le : 28 Octobre 2020

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
BELABBAS Imad	Chimie	Président
SOUICI Hafid	Physique	Examinateur
BENMERAD Belkacem	Chimie	Encadrant

2019-2020

Remerciement

Tout d'abord, nous remercions Dieu, le Généreux qui a enseigné à l'Homme ce qu'il ne savait pas et aussi de nous avoir donné la force afin d'accomplir ce travail.

*Notre profonde gratitude est exprimée à notre promoteur **Mr. BENMERAD Belkacem**, qui nous à fait l'honneur de diriger ce travail, sa constante disponibilité, ses conseils et sa gentillesse.*

*Nous adressons nos profonds remerciements à **Mr. BELABBAS Imad**, d'avoir accepté de présider le jury.*

*Nous tenons à remercier **Mr. SOVICI Hafid** 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.

Dédicaces

Avec l'aide d'Allah, le plus puissant, j'ai pu réaliser ce travail que j'ai le grand plaisir de dédier :

*A mes parents, **LOCIF** et **KARIMA** pour leurs encouragements, leur soutien et leur amour.*

*A mes grands-parents, **Boualem**, **Rabah**, **Khadija**, **Kakou***

*A mon frère, **Rayan***

*A ma sœur, **Ouissam** et son fils **Yanis***

A toute ma famille

A tous mes enseignants en chimie

*A ma chère binôme, **Nour El Imane** et sa famille*

*A mes amis : **Wahib**, **Islem**, **Billal**, **Monir**, **Lamia**, **Hanane**, **Aicha**, **Meriem**, **Houda**, **Asma**, **Nesrine**, **Thinhinen**.*

Besma

Avec l'aide d'Allah, le plus puissant, j'ai pu réaliser ce travail que j'ai le grand plaisir de dédier :

Je le dédie à l'âme de mon père, Si LARBI qui a été toujours présent pour moi, son soutien, son amour et tous ses sacrifices. J'espère que, du monde qui est sien maintenant, sera fier de sa fille.

A ma mère, ses précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie.

A mon frère et sa femme.

A ma petite sœur bien aimée.

A ma chère binôme Besma.

A tout mes chères amis: Rayane, Chikhoune Salim, Idir, et Anis pour leurs appui et leur encouragement. Que ce travail soit le fruit de votre soutien infailible.

Merci d'être toujours là pour moi.

A mes chères camarades : Meriem, Hanene, Aicha, Lamia avec qui j'ai passée mes années de fac.

Nour El Imane

Table des matières

Remerciement

Abréviations et symboles

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction

Chapitre I : Les terres rares et les polymères de coordination

I.1 : Généralité sur les lanthanides 2

I.1.1 : Historique 2

I.1.2 : Définition 2

I.1.3 : Propriétés des lanthanides 3

I.1.3.1 : Propriétés électroniques 3

I.1.3.2 : Degré d'oxydation 4

I.1.3.3 : Le nombre de coordination et le rayon ionique 5

I.1.3.4 : Propriétés magnétiques des lanthanides 6

I.1.3.5 : Propriétés optiques des lanthanides 7

I.2 : Les Polymères de coordinations 7

I.2.1 : Définitions 7

I.2.2 : Généralités sur la structure des polymères de coordinations 8

I.2.3 : Comment prépare-t-on les polymères de coordinations ? 10

I.2.4 : Les applications des polymères de coordination 10

I.3 : Les ligands 11

I.3.1 : Définition 11

I.3.2 : Les acides dicarboxyliques 11

Chapitre II : Les polymères de coordinations à base des lanthanides et du ligand malonate

II.1 : Les complexes malonate bimalonate des lanthanides 14

II.1.1 : Le malonate bimalonate de samarium 14

II.1.1.1 : Le mode opératoire 14

II.1.1.2 : Caractérisations préliminaires 14

II.1.1.3 : Les données cristallographiques 15

II.1.2 : Le malonate bimalonate de lanthane 15

II.1.2.1 : Mode opératoire 15

II.1.2.2 : Caractérisations préliminaire	15
II.1.2.3 : Les données cristallographiques	16
II.2: Les complexes malonates des lanthanides	18
II.2.1 : Le malonate de praséodyme	18
II.2.1.1 : Le mode opératoire	18
II.2.1.2 : Caractérisations préliminaire	18
II.2.1.3 : Les données cristallographiques	19
II.2.2 : Le malonate d'euporium	21
II.2.2.1 : Le mode opératoire	21
II.2.2.2 : Caractérisation préliminaire	22
II.2.2.3 : Les données cristallographiques	23
II.2.3 : Le malonate de praséodyme $\text{Pr}_2(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	24
II.2.3.1 : Le mode opératoire	24
II.2.3.2 : Caractérisations préliminaires	24
II.2.3.3 : Les données cristallographiques	25
II.2.4 : Le malonate de Gadolinium $[\text{Gd}_2(\text{mal})_3(\text{H}_2\text{O})_6]$	26
II.2.4.1 : Le mode opératoire	26
II.2.4.2 : Les données cristallographiques	26
II.2.5 : Le malonate de néodyme $\text{Nd}_2(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	28
II.2.5.1 : Caractérisations préliminaires	28
II.2.5.2 : Les données cristallographiques	31
II.2.6 : Les malonates des lanthanides, $[\text{Ln}(\text{mal})_3(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ avec Ln= Ho, Tb, Dy, Er, Yb et $[\text{Ln}_2(\text{mal})_3(\text{H}_2\text{O})_6]$ avec Ln= Sm, Ce et $[\text{Ce}_2(\text{mal})_3(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $[\text{Ce}_2(\text{mal})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	32
II.2.6.1 : Les modes opératoires	32
II.2.6.2 : Les données cristallographiques	33
Conclusion	38
Références bibliographiques	

Abréviations et Symboles

Ln: Lanthanides

Xe: Xénon

N.C.: Nombre de coordination

MOFs: Metal-Organic Frameworks

PCPs: Porous Coordination Polymers

1D: Une dimension

2D: Deux dimensions

3D: Trois dimensions

M: molarité

°C: Degré Celsius

T: Température

ATG: Analyse thermogravimétrique

DSC: Differential Scanning Calorimetry

DTG: Differential thermogravimetric

%: Pourcentage

g: Gramme

mL: Millilitre

mol: Mole

mmol: Millimole

pH: Potentiel d'hydrogène

NaOH: Hydroxyde de sodium

IR: Infrarouge

DRX: Diffraction des rayons X

Ka: Constante de dissociation

cm: Centimètre

L: Malonate

HL: Bimalonate

ν_{as} : Vibration d'élongation asymétrique

ν_s : Vibration d'élongation symétrique

δ : Vibration de déformation (dans le plan)

γ : Vibration de déformation (hors du plan)

Å: Angstrom

V: Volume

D_c : Densité calculée

σ : Liaison de type σ

π : Liaison de type π

Obs : observé

Cal: calculé

L1, L2, L3: Ligands

a, b, c : paramètres linéaires

α, β, γ : paramètres angulaires

Z: Nombre d'atomes par maille

EDTA: Éthylène diamine tétraacétique

Listes des figures

Figure I.1 : Position des lanthanides dans le tableau périodique	3
Figure I.2 : Formation des polymères de coordinations	7
Figure I.3 : L'organisation des blocs de constructions pour former des structures de différentes dimensions	8
Figure I.4: les différents ligands utilisés pour la construction des polymères de coordination	9
Figure II.1 : Les chaînes de lanthane et du groupement malonate L ₁	17
Figure II.2 : Le polyèdre de coordination autour du lanthane	17
Figure II.3 : l'allure thermogramme ATG (La perte de masse enregistrées au cours d'un traitement thermique en fonction de la température) de [Pr ₂ (mal) ₃ (H ₂ O) ₃].2H ₂ O	19
Figure II.4 : Vue en perspective de la chaîne constituée par les ligands L1 et L2	20
Figure II.5 : Vue d'un fragment de la couche dans le plan (110) montrant le ligand L3	21
Figure II.6 : L'allure de perte de masse en fonctions de la température de Eu ₂ (C ₃ H ₂ O ₄) ₃ (H ₂ O) ₆]	22
Figure II.7 : Environnement autour des deux Eu (III)	23
Figure II.8 : Environnement autour des deux Pr (III)	26
Figure II.9 : Le vue de la structure tridimensionnelle du composé le long de l'axe <i>b</i>	28
Figure II.10 : La courbe TG de Nd ₂ (mal) ₃ .6H ₂ O	29
Figure II.11 : Spectre FTIR de Nd ₂ (mal) ₃ .6H ₂ O	31
Figure II.12 : L'environnement autour des deux atomes d'holmium en (1)	35
Figure II.13 : L'environnement des ions Sm et Ce dans les deux composés (2) et (3)	36
Figure II.14 : L'environnement autour des ions Ce (III) dans le composé (4)	37

Liste des tableaux

Tableau I.1: Numéro atomique, nom et symbole des terres rares	3
Tableau I.2: Structures électroniques des lanthanides et leurs ions trivalents	4
Tableau I.3: Degrés d'oxydation des lanthanides	5
Tableau I.4: Rayons ioniques (Å) des ions Ln(III) pour différents nombre de coordination	6
Tableau I.5: Quelques propriétés d'acide malonique	12
Tableau I.6: Distances entre les deux fonctions carboxyliques	12
Tableau I.7: Solubilité des diacides dans différents solvants	13
Tableau I.8: Constants de dissociation en solution aqueuse	13
Tableau II.1: Les données cristallographiques de $\text{Sm}(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_4)(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4).4\text{H}_2\text{O}$	15
Tableau II.2: Les données cristallographiques de $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_4)(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4).\text{H}_2\text{O}$	16
Tableau II.3: Les données cristallographiques de $[\text{Pr}_2(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})].2\text{H}_2\text{O}$	19
Tableau II.4: Les données cristallographiques de $[\text{Eu}_2(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_6]$	23
Tableau II.5: Les données cristallographiques de $\text{Pr}_2(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_3.6\text{H}_2\text{O}$	25
Tableau II.6: Les données cristallographiques de $[\text{Gd}_2(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_6]$.	27
Tableau II.7: Les données de la décomposition thermique de $\text{Nd}_2(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_3.6\text{H}_2\text{O}$	30
Tableau II.8: Les données cristallographiques de $\text{Nd}_2(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_3.6\text{H}_2\text{O}$	31
Tableau II.9 : Les données cristallographiques des composés de (1) à (4)	34

Introduction

Introduction

Ces dernières années, le nombre de publications liées aux polymères de coordination des lanthanides a augmenté considérablement en raison non seulement de leur structure attrayante mais aussi de leur application potentielle en catalyse, dispositifs magnétiques, diodes électroluminescentes organiques (LED) et fibres optiques. [1]

Les acides dicarboxyliques aliphatiques $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ présentent des propriétés de coordination très intéressantes, cela est dû à la flexibilité du ligand et il peut être aussi complètement ou partiellement déprotoné. Il a une grande versatilité dans le comportement de coordination même avec des chaînes carbonées longues montrant à la fois des modes polymonodentates et/ou chélatants. Ces ligands donnent souvent des charpentes infinies constituées de polymères de coordination polynucléaires ceci est dû à la directivité de la liaison principalement électrostatique de ces cations. [2]

Les polymères de coordination constituent l'une des classes les plus importantes de matériaux hybrides organique et inorganique qui ont fait l'objet de recherche intensives ces dernières années. [3]

Nous nous sommes intéressés dans ce travail aux polymères de coordinations à base de lanthanides et comme ligand dicarboxylate flexible, nous avons choisi le malonate.

Dans le premier chapitre, nous avons présenté des généralités sur les lanthanides et nous avons également abordé les polymères de coordinations puis nous avons enchainé sur les ligands dicarboxylates.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons une étude bibliographique sur quelques polymères de coordinations à base de lanthanides et du ligand malonate.

Chapitre I : Les terres rares et les polymères de coordination

I.1 : Généralités sur les lanthanides

I.1.1 : Historique:

La découverte des lanthanides a débuté à la fin du XVIII^{ème} siècle et a duré environ cent soixante ans. Les lanthanides se retrouvent toujours sous forme de mélange dans des minerais. La séparation des différents éléments a été un grand défi pour la communauté scientifique. Étant donné que les valeurs des solubilités des composés des terres rares sont très voisines et que les techniques de séparation nécessitent plusieurs cycles de cristallisations fractionnées, le dernier élément isolé fut le Lutécium, en 1907 [4].

I.1.2 : Définition:

Les lanthanides (Ln) représentent un groupe de 15 éléments allant du Lanthane (Z=57) jusqu'au Lutécium (Z=71). Lorsqu'ils sont complétés par le Scandium (Z=21) et l'yttrium (Z=39), on appelle cette série les terres rares. Ils présentent de grandes analogies de leurs comportements chimiques.

Le lanthane de configuration $4f^0 6s^2 5d^1$ est incluse par extension. Les autres lanthanides ont une configuration électronique $4f^{1 \rightarrow 14} 6s^2 5d^{0 \rightarrow 1}$.

Dans la classification périodique des éléments, les lanthanides occupent avec le lanthane une seule et même case du tableau périodique (figure I.1) et (Tableau I.1). Cette particularité résulte de leur structure électronique qui est identique pour les couches extérieures et ne diffère d'un élément au suivant que par addition d'un électron dans la couche profonde 4f.

La perte d'un électron 4f et des deux électrons 6s conduit à l'ion lanthanide trivalent qui est le degré d'oxydation le plus stable pour toute la série. C'est à ces ions lanthanides (notés Ln(III) ou Ln^{3+}) que nous nous intéresserons par la suite.

Chapitre I : Les terres rares et les polymères de coordination

H																		He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn							

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Figure I.1: Position des lanthanides dans le tableau périodique.

Tableau I.1: Numéro atomique, nom et symbole des terres rares.

Numéro atomique	Nom	Symbole	Numéro atomique	Nom	Symbole
21	Scandium	Sc	64	Gadolinium	Gd
39	Yttrium	Y	65	Terbium	Tb
57	Lanthane	La	66	Dysprosium	Dy
58	Cérium	Ce	67	Holmium	Ho
59	Praséodyme	Pr	68	Erbium	Er
60	Néodyme	Nd	69	Thulium	Tm
61	Prométhéum	Pm	70	Ytterbium	Yb
62	Samarium	Sm	71	Lutécium	Lu
63	Europium	Eu	—	—	—

I.1.3 : Propriétés des lanthanides

I.1.3.1 : Propriétés électroniques

La connaissance de la structure électronique d'un élément et ses formes ioniques est fondamentale pour la compréhension de ses propriétés chimiques et physiques. Les lanthanides présentent la particularité de remplir la sous-couche 4f avant la sous-couche 5d (tableau I.2)

Chapitre I : Les terres rares et les polymères de coordination

Pour la série des lanthanides, le remplissage commence par le lanthane, formé par l'ajout d'un électron à la configuration du baryum. Cet électron occupe la première orbitale 5d plus basse en énergie que la sous-couche 4f. Ensuite, le remplissage des orbitales 4f est progressif jusqu'au lutécium pour lequel la sous couche 4f est pleine. La configuration particulière du gadolinium résulte de l'effet stabilisant apporté par la présence des orbitales 4f à demi remplies.

D'une façon générale, les orbitales f sont « enfouies » près du noyau et jouent peu de rôle dans les propriétés chimiques.

Tableau I.2: Structures électroniques des lanthanides et leurs ions trivalents.

Numéro atomique	Symbole	Configuration électronique de « Ln »	Configuration électronique de « Ln ³⁺ »
57	La	4f ⁰ 5d ¹ 6s ²	4f ⁰
58	Ce	4f ¹ 5d ¹ 6s ²	4f ¹
59	Pr	4f ³ 6s ²	4f ²
60	Nd	f ⁴ 6s ²	4f ³
61	Pm	4f ⁵ 6s ²	4f ⁴
62	Sm	4f ⁶ 6s ²	4f ⁵
63	Eu	4f ⁷ 6s ²	4f ⁶
64	Gd	4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	4f ⁷
65	Tb	4f ⁹ 6s ²	4f ⁸
66	Dy	4f ¹⁰ 6s ²	4f ⁹
67	Ho	4f ¹¹ 6s ²	4f ¹⁰
68	Er	4f ¹² 6s ²	4f ¹¹
69	Tm	4f ¹³ 6s ²	4f ¹²
70	Yb	4f ¹⁴ 6s ²	4f ¹³
71	Lu	4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	4f ¹⁴

I.1.3.2: Degré d'oxydation:

Le degré d'oxydation (+III) prédomine pour toute la série des lanthanides (tableau I.3) en perdant les électrons 6s, puis 5d si ceux-ci sont présents, pour finir par perdre les électrons 4f. Ainsi les cations lanthanides ont donc une configuration électronique en [Xe] 4f^{1→14}.

Chapitre I : Les terres rares et les polymères de coordination

Certains lanthanides présentent des états d'oxydation autres que +III à savoir +II et +IV. Ce comportement s'explique par la contribution des orbitales f inoccupées, demi remplies ou totalement remplies sur la stabilité de l'élément considéré. [6]

Tableau I.3: Degrés d'oxydation des lanthanides.

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
		2	2		2	2			2	2		2	2	
3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	4	4	4					4	4					

I.1.3.3 : Le nombre de coordination et le rayon ionique:

Les nombres de coordination et les géométries associées sont conditionnés essentiellement par les interactions électrostatiques et stériques entre le cation métallique et les ligands. [7,8]

Les ions lanthanides sont des acides durs dans la classification de Pearson [9]. De ce fait, ils ont plus d'affinité pour les ligands à atomes donneurs «durs» (O, halogènes) que pour les ligands à atomes donneurs plus «mous» (S, P, N aromatique).

En raison de leur rayon ionique plus important, les nombres de coordination (NC) les plus fréquents des ions Ln^{3+} sont compris entre 8 et 10, par ailleurs, des valeurs de 3 à 12 ont déjà été observées à l'état solide.

Très souvent, une décroissance globale du nombre de coordination est observée le long de la série, ceci est associé à une décroissance régulière du rayon ionique, liée à une contraction progressive des orbitales 5s et 5p. Ce phénomène est appelé «contraction lanthanidique » (Tableau I.4). [10]

Chapitre I : Les terres rares et les polymères de coordination

Tableau I.4: Rayons ioniques (Å) des ions Ln(III) pour différents nombre de coordination

Lanthanide	NC = 6	NC = 7	NC = 8	NC = 9	NC = 10	NC = 12
La	1,032	1,100	1,160	1,216	1,27	1,360
Ce	1,010	1,070	1,143	1,196	1,25	1,340
Pr	0,990	1,126	1,179			
Nd	0,983	1,109	1,163	1,270		
Sm	0,958	1,020	1,079	1,132	1,240	
Eu	0,947	1,010	1,066	1,12		
Gd	0,938	1,000	1,053	1,107		
Tb	0,923	0,980	1,040	1,095		
Dy	0,912	0,970	1,027	1,083		
Ho	0,901	1,015	1,072	1,120		
Er	0,890	0,945	1,004	1,062		
Tm	0,880	0,994	1,052			
Yb	0,868	0,925	0,985	1,042		
Lu	0,861	0,977	1,032			

I.1.3.4 : Propriétés magnétiques des lanthanides

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

- ses sept électrons non appariés ($S = 7/2$) lui confèrent un moment magnétique élevé ;
- son temps de relaxation électronique est long ($T > 10^{-9}$ s) en comparaison des autres ions Ln(III) paramagnétiques ($\sim 10^{-13}$ s pour Eu^{3+} , Yb^{3+} et Dy^{3+}) du fait de son état orbital S symétrique.[11]

De ce fait, les complexes de Gd(III) sont largement utilisés comme agents de contraste pour l'imagerie par Résonance Magnétique.

Chapitre I : Les terres rares et les polymères de coordination

I.1.3.5 : Propriétés optiques des lanthanides:

Les propriétés optiques sont liées à leur structure électronique, les niveaux 5p et 5s saturés protégeant les niveaux 4f qui sont alors pratiquement insensibles aux effets électrostatiques du champ cristallin. Les transitions 4f-4f se produisent alors, sans effets perturbateurs, comme dans l'ion libre et les absorptions et émissions sont presque monochromatiques. Les lanthanides sont alors utilisées comme luminophores : sous l'effet d'une excitation, ils émettent de la lumière. [12]

I.2 : Les Polymères de coordinations

I.2.1 : Définitions

Les polymères de coordination sont des systèmes infinis constitués d'ions métalliques et de ligands organiques (appelés "linkers" ou "spacers") comme principales unités élémentaires liées par des liaisons de coordination et d'autres liaisons chimiques faibles. Ces composés métal-ligand peuvent s'étendre "infiniment" dans une, deux ou trois dimensions (1D, 2D ou 3D, respectivement) via des liaisons métal-ligand plus ou moins covalentes.

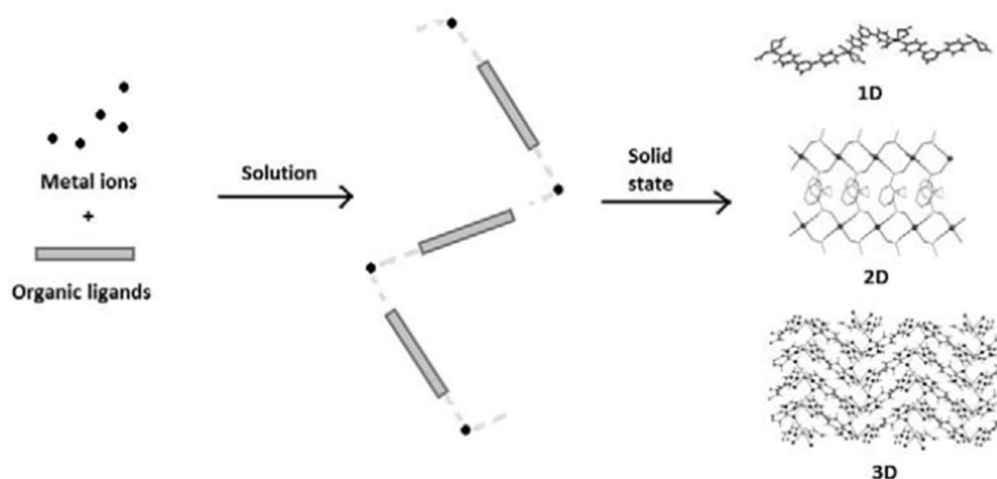


Figure I.2: Formation des polymères de coordinations [13]

Chapitre I : Les terres rares et les polymères de coordination

Le ligand doit être un groupe organique de pontage. Au moins dans une dimension étendue, les atomes métalliques doivent être uniquement pontés par ce ligand organique. Ces composés sont également appelés réseaux de coordination hybride organique-inorganique ou fragment métal-organiques (MOF) dans le cas de structures ordonnées.[13]

I.2.2 : Généralités sur la structure des polymères de coordinations

La disposition des unités de base dans les polymères de coordination n'existe généralement qu'à l'état solide. Les unités de base interagissent par des interactions de coordination et des forces plus faibles telles que les liaisons hydrogène, les interactions π - π ou les interactions de van der Waals donnant quelques petites unités moléculaires, puis par des processus d'auto-assemblage les polymères de coordination se développent par des interactions similaires Figure(I.3).

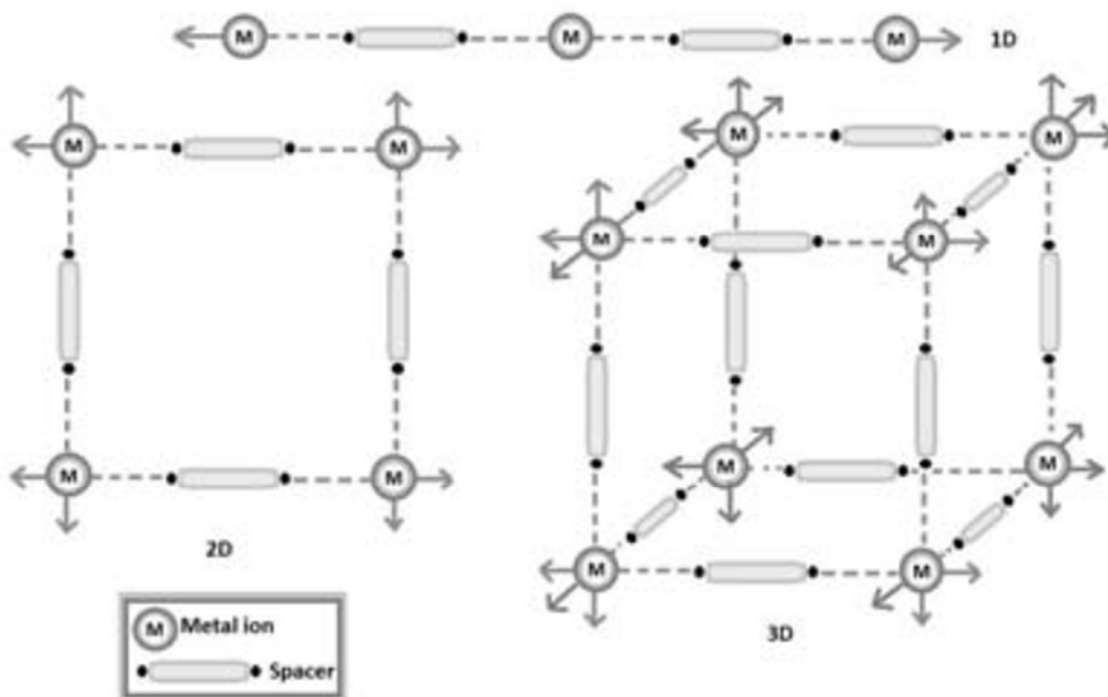


Figure I.3 : L'organisation des blocs de constructions pour former des structures de différentes dimensions. [13]

Chapitre I : Les terres rares et les polymères de coordination

Les liaisons de coordination sont formées par le don d'une paire d'électrons du ligand (base de Lewis) au cation métallique (acide de Lewis) et par les attractions électrostatiques entre l'ion métallique chargé positivement et un atome donneur chargé négativement.

Les molécules de ligand doivent être multi-dentates avec un minimum de deux atomes donneurs, principalement des donneurs N, O ou S, pour produire des réseaux étendus.

Les molécules de ligand peuvent différer les unes des autres dans leurs charges, la plupart des ligands utilisés sont neutres ou anioniques. La rigidité/non-rigidité du ligand de pontage joue un rôle clé dans la formation de la structure. Les ligands peuvent présenter plusieurs modes de coordinations (figure I.4).

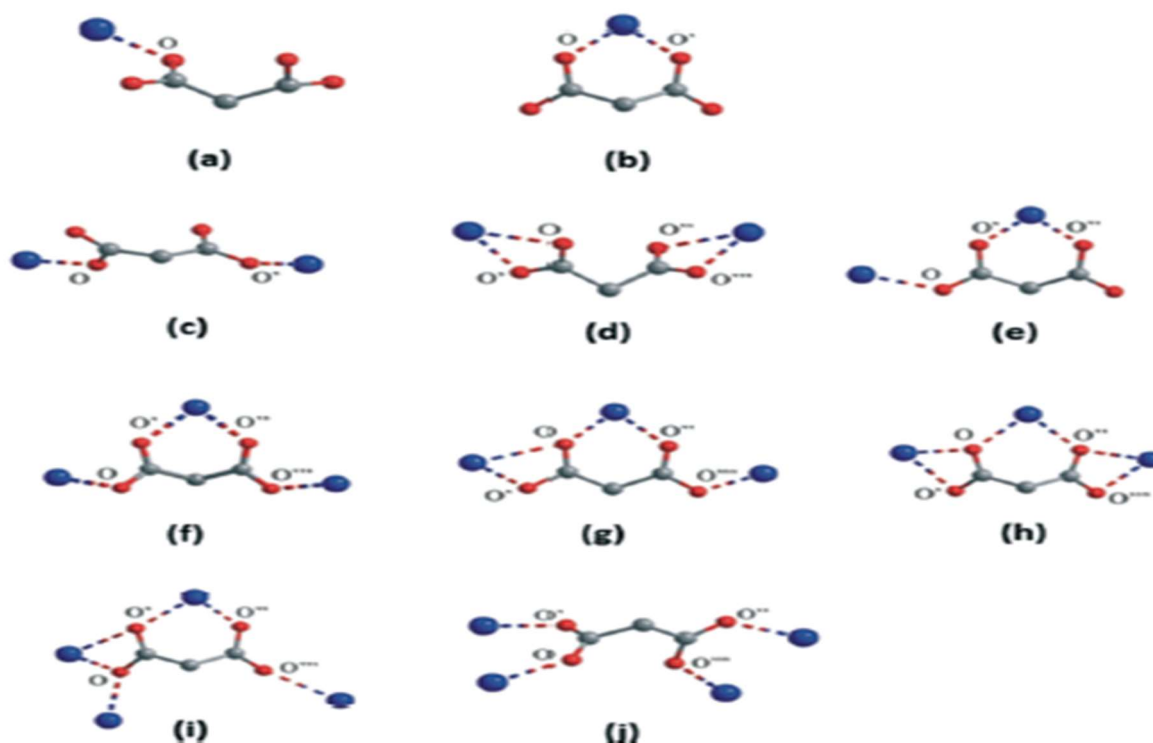


Figure I.4: les modes de coordination du ligand malonate [13]

Les molécules de solvant peuvent co-cristalliser en augmentant le nombre d'interactions faibles possibles et peuvent également agir comme molécules invitées dans l'espace vacant du réseau. Elles peuvent jouer un rôle crucial dans la construction de matériaux très poreux.

Les blocs de construction peuvent être organisés en interagissant les uns avec les autres pour former des polymères de coordination avec une structure 1D, 2D ou 3D. [13]

Chapitre I : Les terres rares et les polymères de coordination

I.2.3: Comment prépare-t-on les polymères de coordination ?

Pour obtenir des polymères de coordination, quatre stratégies de synthèse sont connues dans la littérature.

Les méthodes de saturation permettent la formation de cristaux à partir d'un mélange des différents réactifs. Dans ce processus, les cristaux se développent à partir de la solution saturée par l'évaporation lente de la liqueur mère. La température joue un rôle important.

Les méthodes de diffusion sont préférées pour obtenir des cristaux uniques adaptés à l'analyse par diffraction des rayons X plutôt que des produits non ou polycristallins, surtout si les produits sont peu solubles. Différentes méthodes peuvent être appliquées pour ce type de processus, comme la diffusion de solvant, la diffusion lente des réactifs, etc. La synthèse solvothermale est la méthode la plus efficace. La température est généralement comprise entre 120 et 260 °C dans un fermé (autoclave) sous pression autogène. Les méthodes par micro-ondes et ultrasons sont jusqu'à présent moins utilisées pour la formation de polymères de coordination. [13]

I.2.4: Les applications des polymères de coordination

L'objectif de la chimie contemporaine des polymères de coordination est le développement de nouveaux matériaux cristallins ayant des objectifs et des possibilités variés. Même si beaucoup d'efforts sont encore consacrés à la préparation et à la détermination de la structure d'un échantillon cristallin, un objectif final est de prédire les propriétés des assemblages de polymères de complexes de métaux de transition avec des applications liées à la science des matériaux comme la luminescence, le magnétisme, la catalyse, la conductivité, l'échange d'anions, l'adsorption et la séparation, l'optique non linéaire ou l'application comme matériaux de stockage de gaz.[13]

I.3 : Les ligands

I.3.1: Définition

Les molécules ou les atomes qui entourent l'atome central sont les ligands (coordinats), liées au centre métallique par une liaison chimique. Les ligands peuvent être :

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

I.3.2: Les acides dicarboxyliques

Les acides dicarboxyliques sont des composés organiques possédant deux fonctions carboxyle. La formule moléculaire de ces composés est généralement notée $\text{HOOC}-\text{R}-\text{COOH}$, où R peut être un groupe alkyle, alcényle, alcynyl ou aryle. La dissolution des acides dicarboxyliques en solution donnent les ions $[\text{OOC}-\text{R}-\text{COO}]^{2-}$ ou $[\text{OOC}-\text{R}-\text{COOH}]^-$.

Une fois déprotonée, le groupement carboxylate peut facilement se lier à un cation métallique en fonction des différents modes de coordination de ce dernier. Le groupe carboxylate pouvant se coordonner de différentes manières (monodentate, bidentate ou pontant), de nombreux composés peuvent être synthétisés pour un même couple métal/ligand, conduisant à diverses topologies. Les possibilités structurales sont donc larges même en conservant le même ligand organique, dû aux nombreux modes de coordination possibles au niveau des fonctions carboxylates [14].

Les acides dicarboxyliques rigides: Des composés cycliques aromatiques qui sont particulièrement stable.

Les acides dicarboxyliques aliphatiques: Ce sont des composés non-aromatiques. Ils regroupent les hydrocarbures à chaînes ouvertes, ils sont flexibles du fait de la libre rotation des liaisons σ entre les atomes de carbone. Les premiers membres de la série sont : l'oxalate ($n=0$), le malonate ($n=1$), le succinate ($n=2$), le glutarate ($n=3$), l'adipate ($n=4$), le pimélate ($n=5$)...

Chapitre I : Les terres rares et les polymères de coordination

Notre choix s'est porté sur les ions « dicarboxylates » : $[\text{OOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COO}]^{2-}$ avec $n=1$.

Tableau I.5: Quelques propriétés de l'acide malonique

Acide	Formule	Température de fusion (°C)	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)	Toxicité
Propanedioïque (malonique)	$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ $\text{C}_3\text{O}_4\text{H}_4$	136	104,06	99	Se décompose en fumées toxiques ou vapeurs potentiellement inflammables

- La distance entre les deux groupements carboxyliques, dans la série, fournit une indication relative sur la répulsion O...O et donc sur les distorsions et conformations possibles du ligand. Le (tableau I.6) présente ces valeurs calculées d'après Gane et Ingold. Elles augmentent logiquement avec le nombre d'atomes de carbone [14].

Tableau I.6: Distances entre les deux fonctions carboxyliques.

Diacide	r (Å)
Oxalique	3,37
Malonique	3,43
Succinique	5,58
Glutarique	7,11
Adipique	8,22
Pimelique	9,43
Subérique	11,07
Azélaïque	12,03

- **La solubilité:** une méthode d'obtention des complexes solides est celle qui est basée sur leur faible solubilité dans le milieu utilisé. En effet, plus la solubilité est élevée et plus la cristallisation est lente.

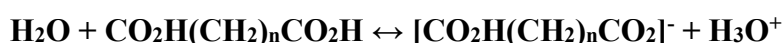
Chapitre I : Les terres rares et les polymères de coordination

Tableau I.7 : Solubilité de l'acide malonique dans différents solvants.

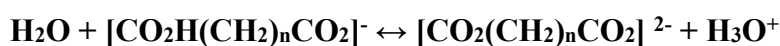
Diacide	Eau (g/100 mL) à (20 °C)	Benzène (mg/100g) à (25 °C)	Acide formique (g/100 g)
Malonique	73,5	1,4	22,42 à 19,5 °C

● **La dissociation** : Les diacides donnent deux équilibres de dissociation menant à :

- L'anion acide:



- l'anion « basique »:



Ces anions sont obtenus respectivement en solution aqueuse:

- Moyennement diluée ($N/8$ à $N/2 \cdot 10^{-2}$)

- Très diluée ($N/10^3$ à $N/2 \cdot 10^3$)

A ces deux équilibres correspondent les constantes K_{a1} et K_{a2} , (tableau I.8) présente les valeurs de ces deux constantes d'après Gane et Ingold [14].

Tableau I.8: Constants de dissociation en solution aqueuse.

Diacide	K_{a1}	K_{a2}
Oxalique	$5,90 \cdot 10^{-2}$	$6,40 \cdot 10^{-5}$
Malonique	$1,49 \cdot 10^{-3}$	$2,03 \cdot 10^{-6}$
Succinique	$6,89 \cdot 10^{-5}$	$2,47 \cdot 10^{-6}$
Glutarique	$4,58 \cdot 10^{-5}$	$3,89 \cdot 10^{-6}$
Adipique	$3,71 \cdot 10^{-5}$	$3,87 \cdot 10^{-6}$
Pimelique	$3,09 \cdot 10^{-5}$	$3,77 \cdot 10^{-6}$
Subérique	$2,99 \cdot 10^{-5}$	$3,95 \cdot 10^{-6}$

**Chapitre II : Les polymères de
coordinations à base des lanthanides et du
ligand malonate**

Chapitre II : Les polymères de coordinations à base des lanthanides et du ligand malonate

On va présenter dans ce chapitre quelques polymères de coordination des lanthanides avec le ligand dicarboxylate saturé et non ramifié de formule $\text{COOH}-(\text{CH}_2)-\text{COOH}$. Etant donné le nombre très important de dicarboxylates de lanthanides décrits dans la littérature, ces vingt dernières années. Nous avons limité notre étude bibliographique au ligand malonate.

II.1: Les complexes malonate bimalonate des lanthanides

II.1.1: Le malonate/bimalonate de samarium

Le samarium(III) et l'acide malonique ont formés un complexe de formule: $\text{Sm}(\text{HL})\text{L}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ avec (HL=bimalonate, L=malonate), en 1992. [15]

II.1.1.1: Le mode opératoire

Une solution de $\text{Sm}(\text{OH})_3$ (1 mmol), fraîchement préparé, a été ajoutée à une solution aqueuse de H_2L 9 mmol, sous agitation continue. La valeur du pH du mélange réactionnel était inférieur à 1,5. La solution a été évaporée à 60 °C jusqu'à l'obtention des cristaux en forme d'aiguille à la surface. Ces derniers ont été filtrés, lavés avec de l'éthanol anhydre, et séchés sous vide à température ambiante en utilisant du P_2O_5 comme desséchant.

Le produit a été dissous dans une solution aqueuse de H_2L (pH inférieur à 1,5). La solution est ensuite laissée s'évaporer dans un dessiccateur sous P_2O_5 à température ambiante. Après 30 jours, un monocristal obtenu dans la solution, a été utilisé pour l'analyse par DRX.

II.1.1.2: Les caractérisations préliminaires

- Le samarium a été dosé par complexométrie en utilisant l'EDTA. Le carbone et l'hydrogène ont été dosés par microanalyse. Les résultat de l'analyse élémentaire sont en accord avec la formule proposée qui est $\text{Sm}(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_4)(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

- Les bandes 3507,8 et 1672,6 cm^{-1} sont attribuées aux modes de vibration $\nu(\text{O}-\text{H})$ et $\nu(\text{C}=\text{O})$ du groupement carboxylate protoné respectivement. La bande à 1574,2 cm^{-1} est attribuée à $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ et la bande à 1440,6 cm^{-1} est attribuée à $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$, du groupement carboxylate déprotoné.

- Le complexe commence à perdre une molécule d'eau de cristallisation à 63 °C puis trois molécules d'eau de coordination à 130 °C. Le complexe anhydre se décompose en cinq étapes en Sm_2O_3 à 688 °C.

Chapitre II : Les polymères de coordinations à base des lanthanides et du ligand malonate

II.1.1.3 : Les données cristallographiques

Les données cristallographiques obtenues par diffraction des RX sur monocristal sont présentées dans le (tableau II.1).

Tableau II.1: Les données cristallographiques de $\text{Sm}(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_4)(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4).4\text{H}_2\text{O}$

Formule empirique	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_{12}\text{Sm}$
Masse molaire (g/mol)	427,56
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	<i>Pbcn</i>
a (Å)	11,215
b (Å)	12,531
c (Å)	14,622
V (Å ³)	2055,2
Z	8
D_{cg}/cm^3	1,912

II.1.2: Le malonate/bimalonate de lanthane

Un complexe à base de lanthane et d'acide malonique de formule $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HL})(\text{L}).\text{H}_2\text{O}$ a été synthétisé et caractérisé par DRX sur monocristal en 1994.[16]

II.1.2.1: Le mode opératoire

Une quantité de l'oxyde de lanthane (La_2O_3) a été ajoutée à une solution aqueuse concentrée d'acides malonique (pH<2). La suspension obtenue a été chauffée à reflux pendant 2 heures. Après filtration, la solution est laissée à température ambiante. Après évaporation pendant 4 jours du filtrat, de petits cristaux en forme d'aiguilles ont observés dans la solution. Ces derniers sont filtrés, lavés avec de l'eau distillée et séchés à l'air.

II.1.2.2: Les caractérisations préliminaires

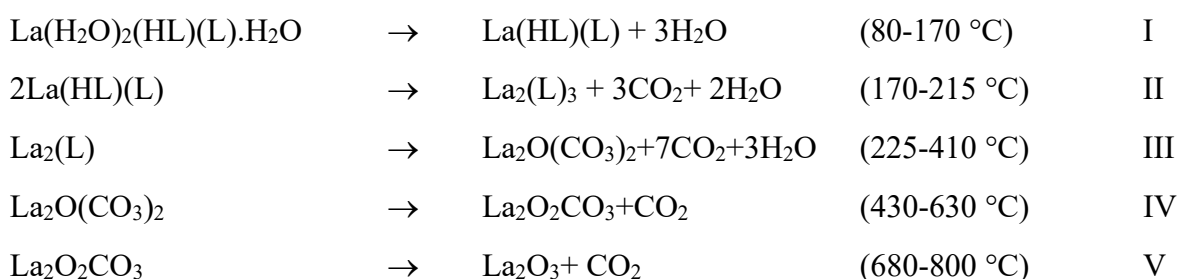
- L'analyse élémentaire des cristaux obtenus conduit aux résultats suivants : (% trouvés : La : 35,3 ; C : 18,7 ; H : 2,6), ils sont en accord avec la formule déterminée par diffraction X sur

Chapitre II : Les polymères de coordinations à base des lanthanides et du ligand malonate

monocristal $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HL})(\text{L})\cdot\text{H}_2\text{O}$ (% trouvés $\text{LaO}_{11}\text{C}_6\text{H}_{11}$ (398,05): La : 34,9 ; C : 18,1 ; H : 2,8).

- Le spectre IR a donné les résultats suivants : dans la gamme des nombres d'ondes de vibration du groupement C=O, en plus des bandes de vibration attribuable au groupement malonate [$1518, 1593 \text{ cm}^{-1}(\text{v}_{\text{as}})$ et $1393 \text{ cm}^{-1}(\text{v}_{\text{s}})$], des bandes particulières [1717 et 1690 cm^{-1}] ont été trouvées, et qui sont attribuable au groupement carboxylique libre du bimalonate. Dans le cas de l'acide malonique, cette très large bande d'absorption est centrée autour de 1735 cm^{-1} .

- Le thermogramme, obtenu sous un flux d'oxygène, de ce composé entre 20 et $800 \text{ }^\circ\text{C}$ montre approximativement cinq pertes de masse plus ou moins séparées. Ils peuvent être présentés ci-dessous :



II.1.2.3 : Les données cristallographiques

Les données cristallographiques obtenues par diffraction des RX sur monocristal sont présentées dans le (tableau II.2).

Tableau II.2: Les données cristallographiques de $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_4)(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Formule empirique	$\text{C}_6\text{O}_{11}\text{H}_{11}\text{La}$
Masse molaire (g/mol)	397,9626
Système cristallin	Monoclinique
Group d'espace	$P2_1/n$
a (Å)	10,219
b (Å)	7,843
c (Å)	14,045
β (°)	94,70
V (Å ³)	1122
D_c g/cm ³	2,36

Chapitre II : Les polymères de coordinations à base des lanthanides et du ligand malonate

Le complexe à une structure unidimensionnelle le long de l'axe [010] formé d'atomes de lanthane et des groupements malonates L1 (figure II.1). Ces chaînes sont interconnectées par les groupements bimalonates L2 formant des couches parallèles au plan (101).

L'atome de lanthane est déca-coordonné (figure II.2), il est lié à :

- 2 atomes d'oxygène appartenant à des molécules d'eau (Ow1 et Ow2),
- 6 atomes d'oxygène de L1 (O1, O1a, O2a, O3, O3b, O4b),
- 2 atomes d'oxygène de L2 (O5, O6)

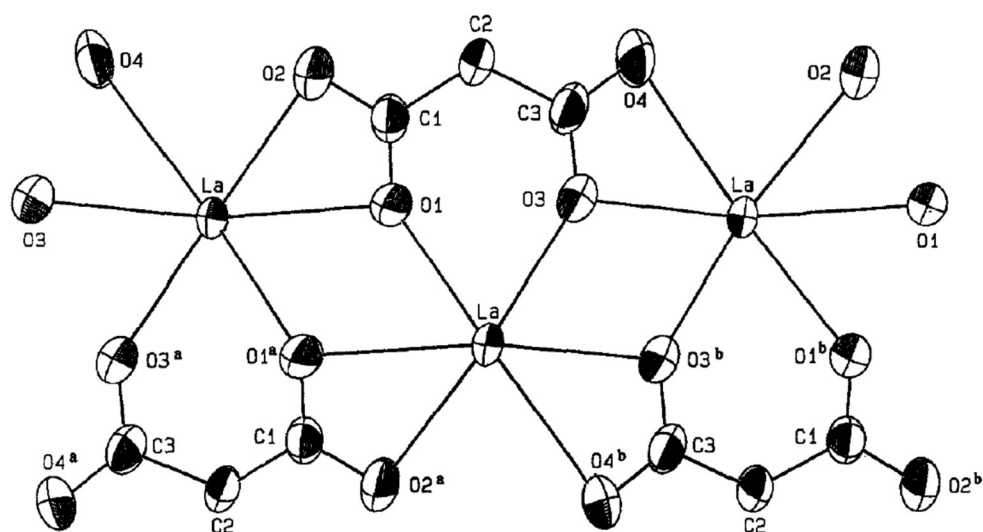


Figure II.1: Les chaînes de lanthane et du groupement malonate L1. [16]

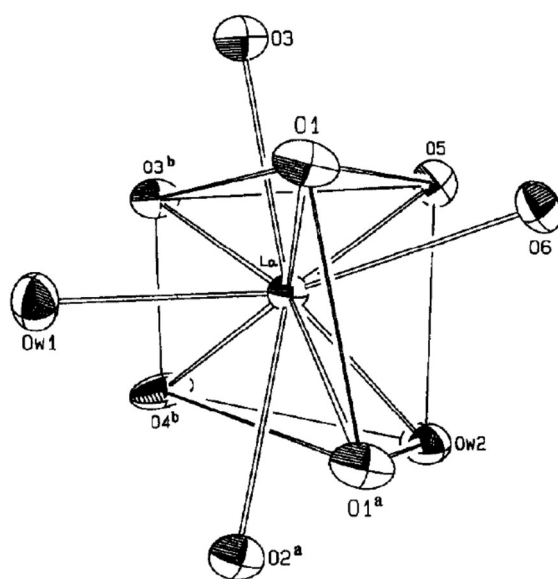


Figure II.2: Le polyèdre de coordination autour du lanthane. [16]

II.2: Les complexes malonate des lanthanides

II.2.1: Le malonate de praséodyme

En 2000, un complexe de malonate de praséodyme de formule $[\text{Pr}_2(\text{mal})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a été synthétisé et sa structure cristalline a été déterminée. [17]

II.2.1.1: Le mode opératoire

Une solution d'approximativement 1M de métasilicate de sodium nonahydraté a été ajoutée à une solution d'acide malonique 2M sous agitation continue. Le mélange a été introduit dans des tubes à essai, et laissé reposer pendant un jour à température ambiante. Une solution 0,5 M de $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a été introduite au-dessus du gel en prenant en soin d'éviter d'altérer la surface du gel, l'écoulement de la solution se fait lentement et à travers les parois du tube à essai. Les tubes ont été ensuite conservés à 40 °C. Des cristaux verts appropriés pour l'analyse par DRX ont été récupérés de la solution après trois semaines.

II.2.1.2: Caractérisation préliminaire

L'ATG-DSC (figure II.3) du composé montre :

- Une première étape avec deux pertes de masse. La première perte de masse progressive se situe entre 29 et 75 °C avec un processus endothermique centré à 48 °C (5,14%). La deuxième perte de masse se produit entre 76 et 193 °C avec deux processus endothermiques centrés à 85 et 152 °C (8,02%). La perte de masse totale observée est 13,16% correspond à la libération de cinq molécules d'eau par unité formulaire (la valeur calculée est de 13,23 %). Ce processus semble se dérouler en deux étapes, suggérant que toutes les molécules d'eau ne sont pas similaires.
- La deuxième étape de la perte de masse se produit entre 193 et 300 °C comme le montre la (Figure II.3), et c'est un fort processus exothermique centré à 291 °C, qui est causé par la combustion d'une partie de la matière organique du ligand.

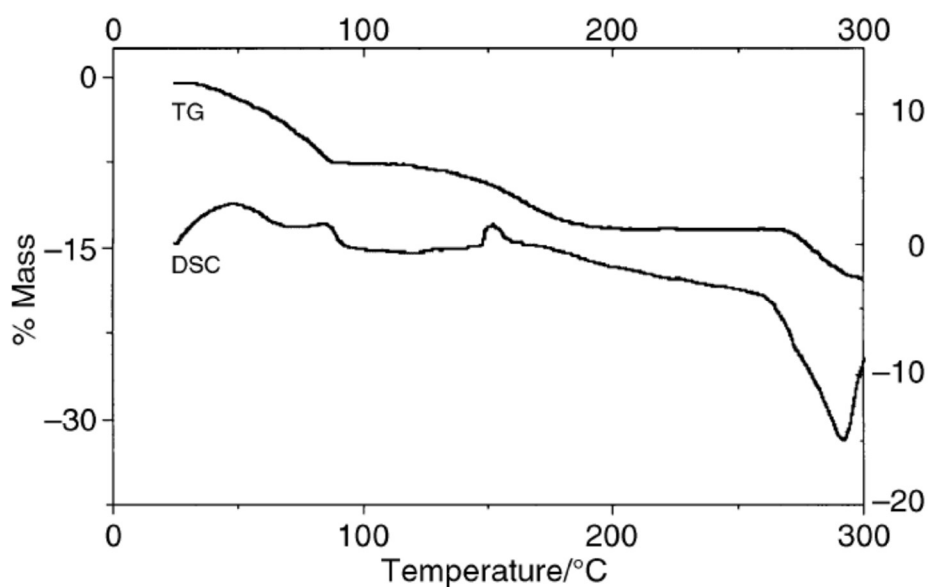


Figure II.3: Les courbes ATG et DSC de $[\text{Pr}_2(\text{mal})_3(\text{H}_2\text{O})_3].2\text{H}_2\text{O}$. [17]

II.2.1.3: Les données cristallographiques

Un cristal de dimension $0,45 \times 0,60 \times 0,24 \text{ mm}$ a été utilisé pour la collecte des données sur un diffractomètre à quatre cercles Enraf-Nonius MACH3. Et les données cristallographiques obtenues sont résumées dans le (Tableau II.3).

Tableau II.3: Les données cristallographiques de $[\text{Pr}_2(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})].2\text{H}_2\text{O}$

Formule chimique	$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_{17}\text{Pr}_2$
Masse molaire (g/mol)	677,8941
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1$
$a(\text{Å})$	7,631
$b(\text{Å})$	12,899
$c(\text{Å})$	8,923
β (°)	101,11
$V(\text{Å}^3)$	861,9
Z	4
$D_c(\text{g/cm}^3)$	2,613

Chapitre II : Les polymères de coordinations à base des lanthanides et du ligand malonate

La structure du composé peut être visualisée comme des chaînes d'ion praséodyme (III) liées par deux ligands malonates cristallographiquement indépendants L1 et L2 (Figure II.4) qui est parallèles à l'axe a . Leur conformation est identique, L1 et L2 sont trois fois chélatants formant deux cycles à quatre atomes et un cycle à six atomes, ce mode de coordination est appelé mode malonate.

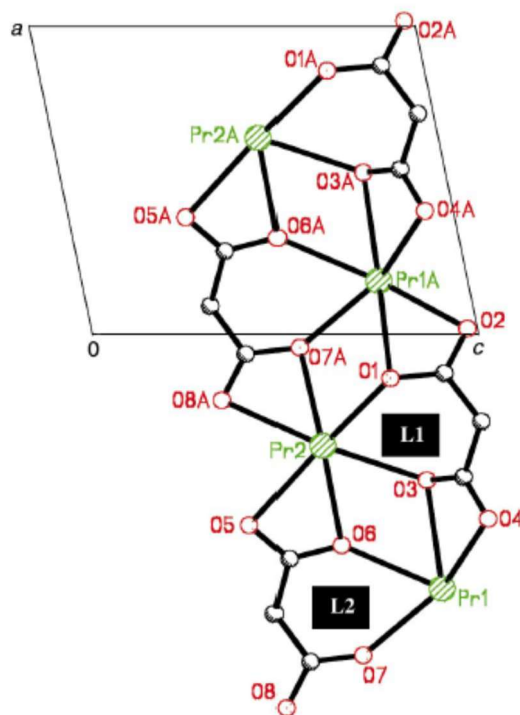


Figure II.4: Vue en perspective de la chaîne constituée par les ligands L1 et L2. [17]

Ces chaînes sont reliées entre elles selon la direction perpendiculaire (le long de l'axe cristallographique b) par l'intermédiaire d'un autre ligand malonate indépendant L3 formant une structure bidimensionnelle (Figure II.5).

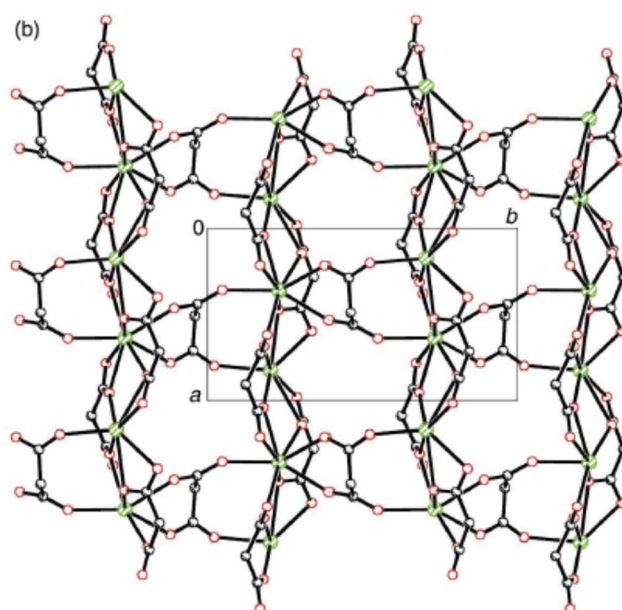


Figure II.5: Vue d'un fragment de la couche dans le plan (110) montrant le ligand L3.[17]

II.2.2: Le malonate d'europium

Un malonate d'europium III de formule $[\text{Eu}_2(\text{mal})_3(\text{H}_2\text{O})_6]$ a été synthétisé et étudié en 2002. [18]

II.2.2.1: Le mode opératoire

La synthèse de ce malonate d'europium est réalisée par la réaction entre l'acide malonique et le nitrate d'europium dans le gel de métasilicate de sodium. Le gel de silice a été préparé par hydrolyse et polycondensation de métasilicate de sodium nonahydraté en solution aqueuse dans des conditions acides. Un mélange de quantités appropriées de $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 1M et d'acide malonique 2M, pour ajuster la valeur du pH de la solution à environ 4,5. Le mélange a été versé dans des tubes à essai et laissé pendant 24 heures à température ambiante. Une solution de nitrate d'europium hexahydraté (0,5M) a été ajoutée au sommet du gel, goutte à goutte de sorte que la surface du gel ne soit pas altérée. Les tubes ont été conservés à 30 °C. Trois semaines plus tard, des cristaux incolores ont été retirés du gel, lavés et séchés à température ambiante.

II.2.2.2: Caractérisation préliminaire

La courbe TG (figure II.6) montre une première perte de masse dans l'intervalle de température compris entre 26 et 228 °C. Un examen attentif des courbes TGA–DSC montre deux pics endothermiques sur la courbe DSC. Un fort, centré à 160 °C, et un épaulement faible à 197 °C. La perte de masse de 14,97% (TG) {[Tpeak] DTG = 158 °C} correspond à la perte de six molécules d'eau coordinés par unité formulaire (la valeur calculée est de 15,04%).

Après la perte des molécules d'eau coordinés, un fort pic exothermique à 367 °C (DSC) {[Tpeak] DTG = 357 °C} est observé (figure II.6). Ce pic est dû au début de la décarboxylation du ligand malonique.

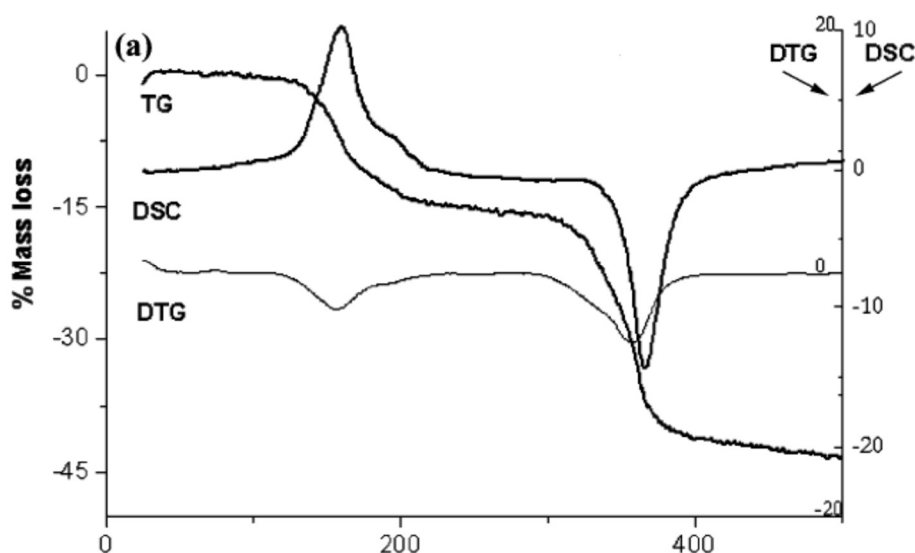


Figure II.6: ATG, DTG et DSC de $\text{Eu}_2(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_6$. [18]

Chapitre II : Les polymères de coordinations à base des lanthanides et du ligand malonate

II.2.2.3: Les données cristallographiques

L'étude structurale de ces cristaux par DRX sur monocristal a donné lieu aux résultats suivants :

Tableau II.4: Les données cristallographiques de $[\text{Eu}_2(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_6]$.

Formule empirique	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_{18}\text{Eu}_2$
Masse molaire	718,15
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$I2/a$
a (Å)	11,094
b (Å)	12,246
c (Å)	13,581
β (°)	93,00
V (Å ³)	1842,5
Z	4

L'atome d'euprimum dans $[\text{Eu}_2(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_6]$ est entouré de neuf atomes d'oxygène formant un antiprisme carré monocappé déformé. Les neuf atomes d'oxygène autour de Eu1 sont issus de trois ligands malonate et trois molécules d'eau coordonnées comme le montre la (figure II.7).

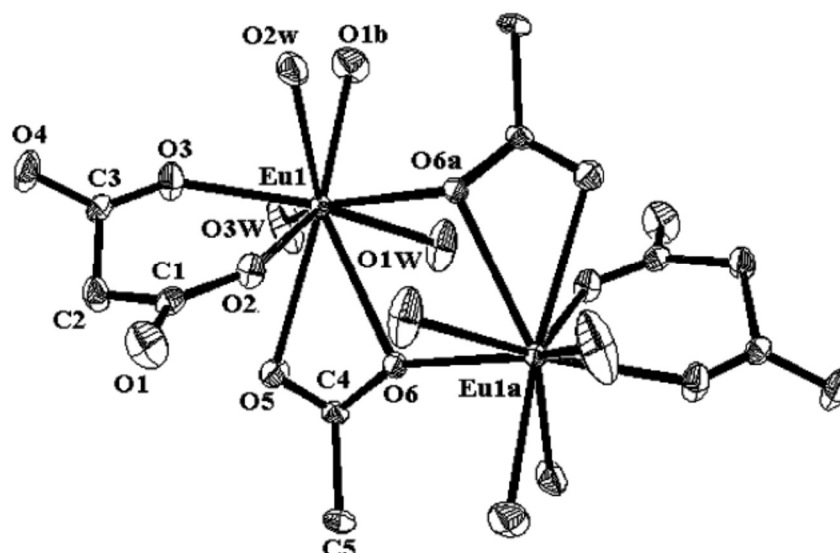


Figure II.7: L'environnement autour des deux Eu (III). [18]

Chapitre II : Les polymères de coordinations à base des lanthanides et du ligand malonate

II.2.3: Le malonate de praséodyme $\{\text{Pr}_2(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}$

Un autre composé de malonate de praséodyme a été publié en 2003. [19]

II.2.3.1: Le mode opératoire

Ce composé a été synthétisé par croissance de cristaux dans du gel de silice par réaction chimique entre du chlorure de praséodyme et l'acide malonique :



Des cristaux de malonate de praséodyme ont été obtenus après environ sept semaines. Les conditions optimales pour l'obtention de cristaux appropriés pour l'analyse par rayons X sont:

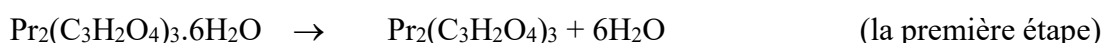
- Densité du gel : $1,03\text{g/cm}^3$
- pH de milieu gel=5,5
- L'âge du gel=3 jours
- Concentration du réactif intérieur : 1M
- Concentration du réactif extérieur : 0,2M
- Période de croissance : sept semaines.

II.2.3.2: Caractérisations préliminaires

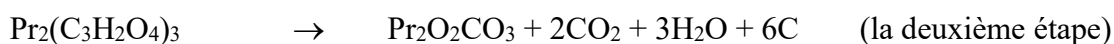
-Afin d'étudier le comportement thermique de ce composé, ce dernier a été chauffé jusqu'à 900°C sous atmosphère d'azote, à une vitesse de chauffage de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

L'étude TG montre que le composé subit une décomposition thermique en trois étapes:

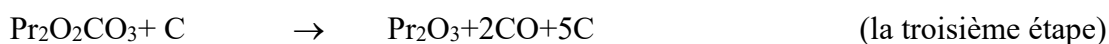
Dans l'intervalle de température ($141\text{-}197^\circ\text{C}$) :



Dans l'intervalle de température ($315\text{-}390^\circ\text{C}$) :



Dans l'intervalle de température ($497\text{-}626^\circ\text{C}$) :



-Le spectre d'absorption FTIR du composé a été enregistré dans l'intervalle de nombres d'ondes $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, en utilisant la technique de la pastille KBr. Les différentes bandes observées sont citées ci-dessous : une bande large et très intense centrée à 3322 cm^{-1} qui indique la présence de la vibration d'élongation de la liaison O-H de la molécule d'eau.

Chapitre II : Les polymères de coordinations à base des lanthanides et du ligand malonate

La bande forte à 1697 cm^{-1} et la bande faible à 802 cm^{-1} sont attribuées aux modes de déformation et de balancement de la molécule d'eau.

La large bande intense centrée autour de 1562 cm^{-1} et la bande intense à 1378 cm^{-1} sont respectivement attribuées aux modes d'élongation asymétrique et symétrique du groupe carboxylique.

II.2.3.3: Les données cristallographiques

Un cristal de taille $0,025 \times 0,2 \times 0,2\text{ mm}$ a été sélectionné pour l'analyse au rayons X. Les données cristallographiques sont présentées dans le (tableau II.5).

Tableau II.5: Les données cristallographiques de $\text{Pr}_2(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Formule empirique	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_{18}\text{Pr}_2$
Masse molaire (g/mol)	695,05
Système cristallin	Monoclinique
Group d'espace	$C2/c$
a (Å)	17,2600
b (Å)	12,4230
c (Å)	11,2380
β (°)	127,505
V (Å ³)	1911,58
Z	4
D_C g/cm ³	2,415

L'enchainement des molécules le long de l'axe a présente une structure polymérique en couches. Ces couches sont formées de deux types de cycles : l'un est le cycle chélate Pr-O-C-O formé par coordination bidentée et l'autre implique les cycles Pr-O-Pr-O formés par la structure de pontage (figure II.8).

Chaque atome de praséodyme est coordonné à trois molécules d'eau, qui sont impliquées dans un vaste réseau de liaisons hydrogène entre elles et avec les atomes non pontant des ligands (O7 et O15).

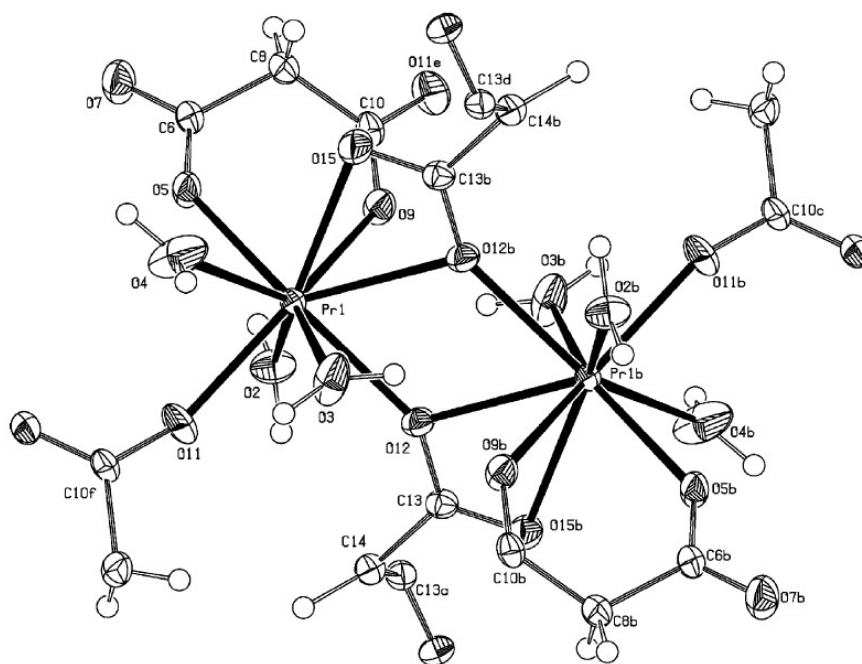


Figure II.8: L'environnement autour des deux Pr (III).[19]

II.2.4: Le malonate de gadolinium $[\text{Gd}_2(\text{mal})_3(\text{H}_2\text{O})_6]$

Un complexe de gadolinium de formule $[\text{Gd}_2(\text{mal})_3(\text{H}_2\text{O})_6]$ a été synthétisé et étudié par diffraction des RX.[20]

II.2.4.1: Le mode opératoire

La préparation de ce malonate de Gd a été réalisée par réaction entre l'acide malonique et le nitrate de gadolinium dans le gel de métasilicate de sodium.

II.2.4.2: Les données cristallographiques

Les données obtenues par la résolution structurale par DRX, mentionnés dans le tableau suivant, indiquent bien que ce malonate de Gd est isostructural avec le malonate d'euprium. [18]

Chapitre II : Les polymères de coordinations à base des lanthanides et du ligand malonate

Tableau II.6: Les données cristallographiques de $[\text{Gd}_2(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_6]$

Formule empirique	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_{18}\text{Gd}_2$
Masse molaire (g/mol)	728,5
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$I2/a$
a (Å)	11,1064
b (Å)	12,2524
c (Å)	13,6098
β (°)	92,925
V (Å ³)	1849,5
Z	4

La structure de $[\text{Gd}_2(\text{mal})_3(\text{H}_2\text{O})_6]$ consiste en un arrangement tridimensionnel d'unités triaquagadolinium (III) pontées par des groupes malonate. Un réseau de liaisons hydrogène étendues impliquant des groupes carboxylate et des molécules d'eau contribuent à la stabilisation de la structure cristalline. Les atomes de gadolinium sont entourés de neuf atomes d'oxygène : six atomes d'oxygène provenant de trois ligands malonate et trois molécules d'eau coordonnées.

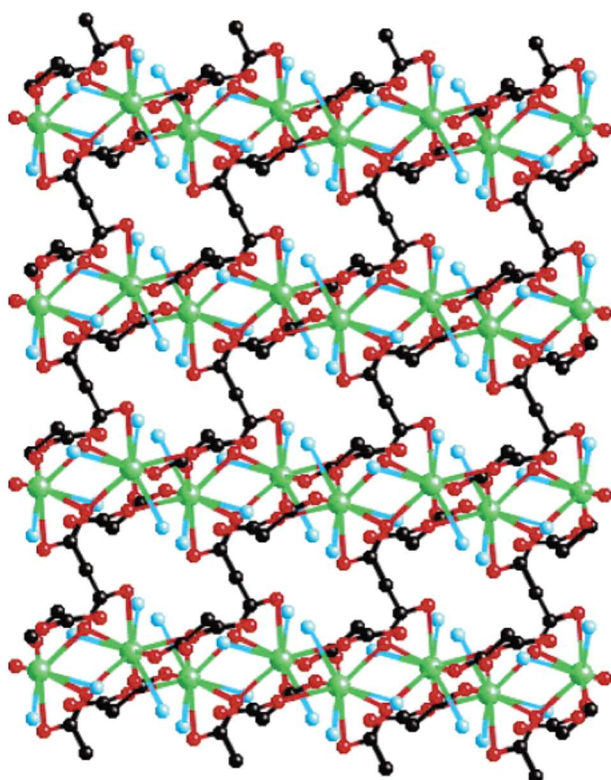


Figure II.9: La vue de la structure tridimensionnelle du composé le long de l'axe *b*. [20]

II.2.5: Le malonate de néodyme

Un malonate de néodyme (III) a été synthétisé et sa structure a été déterminée par diffraction des RX [21], de formule $\text{Nd}_2(\text{mal})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Il est isostructurale avec le malonate de praséodyme. [19]

Ce composé a été obtenu par la méthode du gel de silice, le mode opératoire est semblable à celui appliqué pour l'obtention du complexe $\text{Pr}_2(\text{mal})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. [19]

II.2.5.1: Caractérisations préliminaires

L'étude du comportement thermique de ce composé a montré qu'il est thermiquement stable jusqu'à 137 °C et il se transforme finalement en oxyde métallique après 774 °C.

La courbe TG du composé (figure II.10) montre une décomposition thermique en trois étapes.

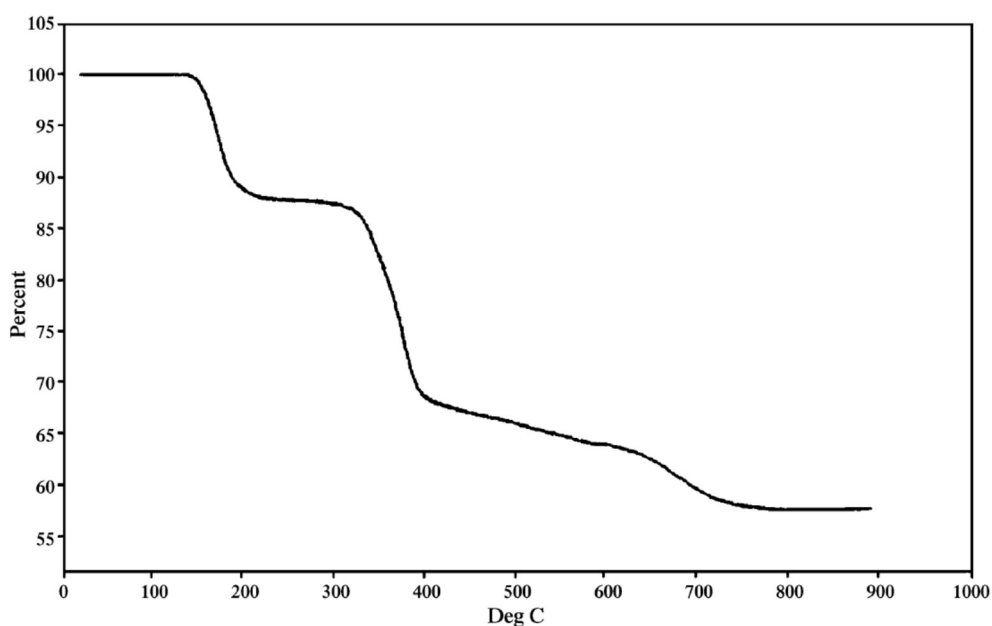


Figure II.10 : La courbe TG de Nd₂(mal)₃·6H₂O. [21]

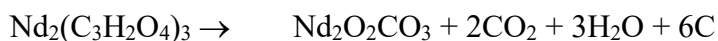
La déshydratation se produit dans la première étape (137-200 °C) au cours de laquelle les six molécules d'eau sont perdues. Après déshydratation, le malonate anhydre suit un plateau TG puis se transforme en oxycarbonate de néodyme et en résidu de carbone, dans la deuxième étape. Dans la troisième et dernière étape, l'oxycarbonate est décomposé pour produire l'oxyde métallique. Le résidu comprend un mélange de résidu de carbone et d'oxyde métallique.

Le schéma de décomposition thermique est quasiment identique à celui du malonate de Pr [19], il est illustré ci-dessous.

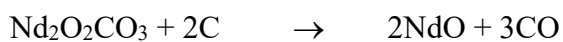
Dans l'intervalle de température (137-200 °C) :



Dans l'intervalle de température (319-396 °C) :



Dans l'intervalle de température (396-774 °C) :



Les valeurs des pertes de masse observées sont en accord avec les valeurs calculées (tableau II.7).

Chapitre II : Les polymères de coordinations à base des lanthanides et du ligand malonate

Tableau II.7: Les données de la décomposition thermique de $\text{Nd}_2\text{mal}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Etape	Intervalle de température (°C)	Perte de masse (%)	Groupe partant	Pourcentage du résidu (oxyde + carbone) (%)
		Obs.–Calc.		Obs.–Calc.
1	137–200	14,83–15,38	6H ₂ O	
2	319–396	19,89–20,23	2CO ₂ 3H ₂ O	
3	496–774	11,74–11,97	3CO	53,54–52,42

Une bande très intense à 1563 cm^{-1} est observée dans le spectre (figure II.11). Elle est attribuée au mode d'élongation asymétrique du groupe carboxylate. La vibration d'élongation symétrique du groupe apparaît comme une bande très forte à 1379 cm^{-1} . A 712 cm^{-1} et 649 cm^{-1} , des bandes fortes sont observées, elles sont dues aux modes de déformation du groupe carboxylate.

Les vibrations asymétriques et symétriques du groupe méthylène apparaissent comme des bandes faibles à 3003 cm^{-1} et 2930 cm^{-1} , tandis que les modes de déformation sont observés comme des bandes moyennes à 1476 cm^{-1} et 1446 cm^{-1} .

Les modes de vibration d'élongation de la liaison C–C se manifestent par des bandes faibles à 1185 cm^{-1} , 966 cm^{-1} et 949 cm^{-1} .

Une bande intense et très large centrée autour de 3331 cm^{-1} est observée dans le spectre, elle est due à la vibration d'élongation O–H. Cela indique la présence d'eau d'hydratation dans le composé. Le mode de déformation de l'eau apparaît comme une bande forte à 1703 cm^{-1} tandis que le mode de déformation 'rocking' apparaît comme une bande faible à 803 cm^{-1} .

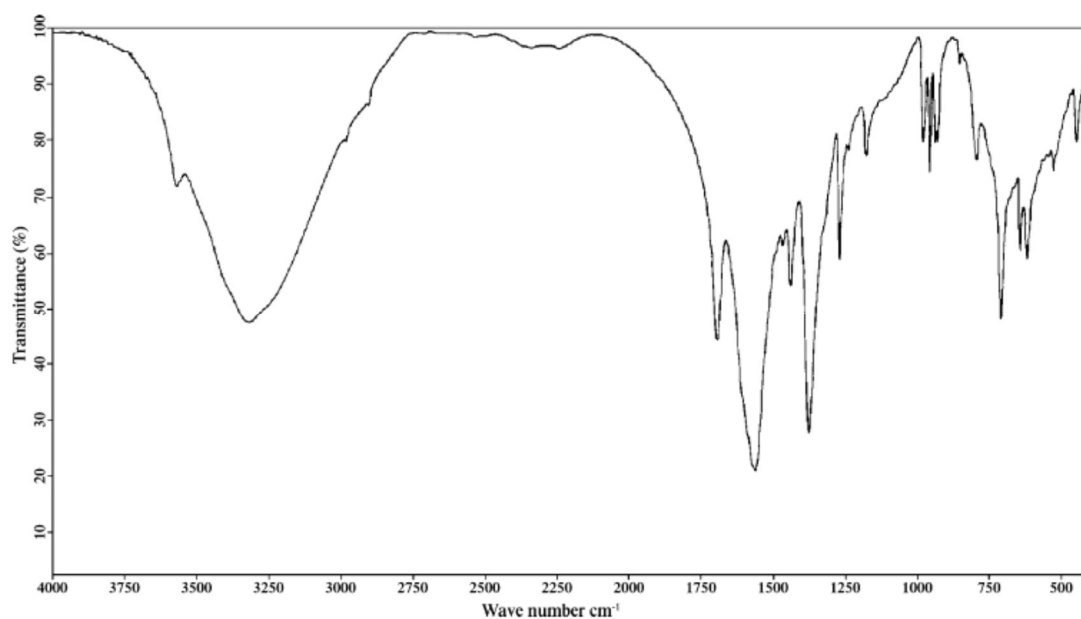


Figure II.11 : Spectre FTIR de $\text{Nd}_2(\text{mal})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. [21]

II.2.5.2: Les données cristallographiques

Les données cristallographiques de $\text{Nd}_2(\text{mal})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sont données dans le tableau suivant :

Tableau II.8 : Les données cristallographiques de $\text{Nd}_2(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Formule empirique	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_{18}\text{Nd}_2$
Masse molaire (g/mol)	702,71
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$C2/c$
$a(\text{Å})$	17,2240
$b(\text{Å})$	12,3690
$c(\text{Å})$	11,2070
$\beta(^{\circ})$	127,532
$V(\text{Å}^3)$	1893,4
Z	4
$D_c \text{ g/cm}^3$	2,465

Chapitre II : Les polymères de coordinations à base des lanthanides et du ligand malonate

II.2.6: Les malonates des lanthanides: $[\text{Ln}_2(\text{mal})_3(\text{H}_2\text{O})_5].2\text{H}_2\text{O}$ avec $\text{Ln}=\text{Ho}$, Tb , Dy , Er , Yb et $[\text{Ln}_2(\text{mal})_3(\text{H}_2\text{O})_6]$ avec $\text{Ln}=\text{Sm}$, Ce et $[\text{Ce}_2(\text{mal})_3(\text{H}_2\text{O})_6].2\text{H}_2\text{O}$ et $[\text{Ce}_2(\text{mal})_3(\text{H}_2\text{O})_3].2\text{H}_2\text{O}$

Les malonates d'Holmium, Terbium, Dysprosium, Erbium, Ytterbium, Samarium, Cérium ont donné des polymères de coordinations (CPs) de formules suivantes :

- $[\text{Ln}_2(\text{mal})_3(\text{H}_2\text{O})_5].2\text{H}_2\text{O}$ avec: $\text{Ln}=\text{Ho}$ (**1**), Tb (**1a**), Dy (**1b**), Er (**1c**) et Yb (**1d**)
- $[\text{Ln}_2(\text{mal})_3(\text{H}_2\text{O})_6]$ avec: $\text{Ln}=\text{Sm}$ (**2**) et Ce (**2a**)
- $[\text{Ce}_2(\text{mal})_3(\text{H}_2\text{O})_6].2\text{H}_2\text{O}$ (**3**) et $[\text{Ce}_2(\text{mal})_3(\text{H}_2\text{O})_3].2\text{H}_2\text{O}$ (**4**)

Ces composés ont été étudiés en 2016 [22], et leurs modes opératoires, qui décrivent la préparation de ces polymères de coordination, ont été décrits en détail ci-dessous.

II.2.6.1: Le mode opératoire

$[\text{Ho}_2(\text{mal})_3(\text{H}_2\text{O})_5].2\text{H}_2\text{O}$ (1**) :**

La réaction entre l'acide malonique et le nitrate d'holmium(III) a été réalisée dans un gel de métasilicate de sodium. Le gel de silice a été préparé par hydrolyse et polycondensation de métasilicate de sodium nonhydraté dans une solution aqueuse dans des conditions acides. Un mélange de quantités appropriées d'acide malonique (2 M) et de $\text{Na}_2\text{SiO}_3.9\text{H}_2\text{O}$ (1 M) afin d'ajuster la valeur du pH à environ 4,5 a été préparé puis introduit dans des tubes à essai et laissé reposer pendant 24 heures à température ambiante. Une solution aqueuse de nitrate d'holmium(III) (0,5M) a été ensuite ajoutée goutte à goutte au-dessus du gel sans perturber sa surface. Les tubes ont été recouverts et stockés à 30 °C. Des cristaux incolores de (**1**) ont été récupérés, après trois semaines, ils ont été retirés du gel, lavés à l'eau et séchés à température ambiante. Rendement 80 %. Analyse élémentaire : (% trouvés : C : 14,08 ; H : 2,59) $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_{19}\text{Ho}_2$ (% théoriques : C : 14,19 ; H : 2,63).

$[\text{Ln}_2(\text{mal})_3(\text{H}_2\text{O})_5].2\text{H}_2\text{O}$ avec $\text{Ln} = \text{Tb}$ (1a**), Dy (**1b**), Er (**1c**) et Yb (**1d**) :**

Un mélange d'acide malonique (1 mmol, 0,158 g) et de carbonate de sodium (1 mmol, 0,106 g) a été dissous dans de l'eau distillé (20 mL). Une solution aqueuse (10 mL) du nitrate de lanthanide (III) correspondant (0,66 mmol) a été versée dans la précédente sous agitation. Au bout de 30 minutes, un solide blanc est apparu. Ce dernier a été filtré, lavé à l'eau et séché. Rendements de (**1a**)–(**1d**), supérieurs à 90%. Analyse élémentaire : (**1a**) (% trouvés : C : 14,34 ; H : 2,55) $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_{19}\text{Tb}_2$ (% théoriques : C : 14,41 ; H : 2,67). (**1b**) (% trouvés : C : 14,20 ; H : 2,57) $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_{19}\text{Dy}_2$ (% théoriques : C : 14,28 ; H : 2,64). (**1c**)(% trouvés : C : 14,01 ; H : 2,52)

Chapitre II : Les polymères de coordinations à base des lanthanides et du ligand malonate

$C_9H_{20}O_{19}Er_2$ (% théoriques : C : 14,10 ; H : 2,6). **(1d)** (% trouvés : C : 13,80 ; H : 2,49)
 $C_9H_{20}O_{19}Yb_2$ (% théoriques : C : 13,89 ; H : 2,57).

[Sm₂(mal)₃(H₂O)₆] (2) :

La préparation de **(2)** a été réalisée en suivant la même procédure que celle utilisée pour **(1)**. Des cristaux en forme d'aiguilles incolores sont apparues en trois semaines. Ils ont été retirés du gel, lavés et séchés à température ambiante.

Rendement 90 %. Analyse élémentaire : (% trouvés : C : 14,88 ; H : 2,23) $C_9H_{18}O_{18}Sm_2$ (% théoriques : C : 15,11 ; H : 2,52).

[Ce₂(mal)₃(H₂O)₆] (2a) :

La synthèse de **2a** suit la même procédure que celle utilisée pour **(1a)–(1d)**.

Rendement supérieur à 90%. Analyse élémentaire : (% trouvés : C : 15,10 ; H : 2,26) $C_9H_{18}O_{18}Ce_2$ (% théoriques : C : 15,55 ; H : 2,59).

[Ce₂(mal)₃(H₂O)₆].2H₂O (3) et [Ce₂(mal)₃(H₂O)₃].2H₂O (4) :

Ces composés ont été synthétisés en utilisant une procédure similaire à celle utilisée pour **(1)**. Des cristaux en forme de prismes incolores de **(3)** sont apparus en deux semaines dans la partie supérieure du gel; ensuite des cristaux en forme des prismes incolores de **(4)** sont apparus dans la partie inférieure. Ils ont été soigneusement retirés du gel, lavés à l'eau et séchés à l'air à température ambiante. Rendement global : 73%. Analyse élémentaire : **(3)** (% trouvés : C : 14,72 ; H : 2,91) $C_9H_{22}O_{20}Ce_2$ (% théoriques : C : 14,80 ; H : 3,01). **(4)** (% trouvés : C : 15,88 ; H : 2,29) $C_9H_{16}O_{17}Ce_2$ (% théoriques : C : 15,98 ; H : 2,37).

II.2.6.2: Les données cristallographiques

L'identification des composés obtenus par précipitation (dans le cas des composés **(1a)–(1d)** et **(2a)**) a été vérifiée par comparaison de leurs diagrammes de diffraction avec ceux simulés des complexes malonates de lanthanides publiés. Les résultats montrent que les diffractogrammes XRPD pour **(1a)–(1d)** et **(2a)** sont en accord avec ceux calculés sur la base des données obtenues par la résolution structurale sur monocristal pour **(1)** et **(2)**, respectivement.

Chapitre II : Les polymères de coordinations à base des lanthanides et du ligand malonate

Tableau II.9 : Les données cristallographiques des composés de (1) à (4)

Formule empirique	$C_9H_{20}Ho_2O_{19}$	$C_9H_{18}Sm_2O_{18}$	$C_9H_{22}Ce_2O_{20}$	$C_9H_{22}Ce_2O_{17}$
Masse molaire	762,11	714,93	730,51	676,46
Système cristallin	Orthorhombique	Monoclinique	Orthorhombique	Monoclinique
Groupe d'espace	<i>Pnma</i>	<i>C2/c</i>	<i>Pbcn</i>	<i>P2₁</i>
<i>a</i> (Å)	12,0794	17,150	11,3106	7,628
<i>b</i> (Å)	8,0555	12,284	12,6698	12,862
<i>c</i> (Å)	20,207	11,144	14,7397	8,8824
β (°)		127,549		101,279
<i>V</i> (Å ³)	1966,3	1861,3	2112,2	854,65
<i>Z</i>	4	4	4	2
<i>D_c</i> (mg/m ³)	2,574	2,551	2,297	2,629

Les trois nouveaux complexes (1), (3) et (4) sont isostructuraux avec des complexes précédemment rapportés.

L'analyse par DRX sur monocristal révèle que le complexe (1) est constitué d'unités diaqua- et triaquaholmium (III) pontées par des groupements malonate qui conduisent à des réseaux bidimensionnels empilés le long de l'axe cristallographique *c*.

Deux cations holmium (III) cristallographiquement indépendants [Ho(1) et Ho(2)] sont présents dans (1) (figure II.12). Ils présentent une coordination de neuf [Ho(1)] et huit [Ho(2)].

Six atomes d'oxygène de trois groupes malonate différents et trois molécules d'eau forment un prisme trigonal tricappé déformé autour de l'atome Ho(1), tandis que Ho(2) est entouré de six atomes d'oxygène provenant de quatre groupes malonate différents et de deux molécules d'eau formant un antiprisme carré déformé.

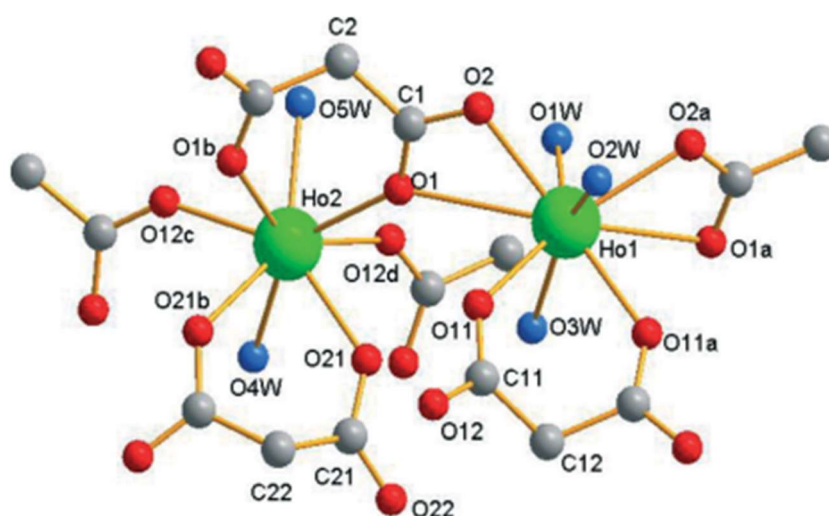


Figure II.12 : L'environnement autour des deux atomes d'holmium en (1) [22].

La structure de (3) est similaire à la structure précédemment rapportée de $[\text{Sm}_2(\text{mal})_3(\text{H}_2\text{O})_6]$ (2).

Les ions Sm (III) (2) et Ce (III) (3) présentent une coordination de neuf (figure II.13). Six atomes d'oxygène carboxylate de trois groupes malonates différents et trois molécules d'eau. Les polyèdres de coordination autour des atomes de Sm et de Ce peuvent-être représentés comme un antiprisme carrés monocappé déformés.

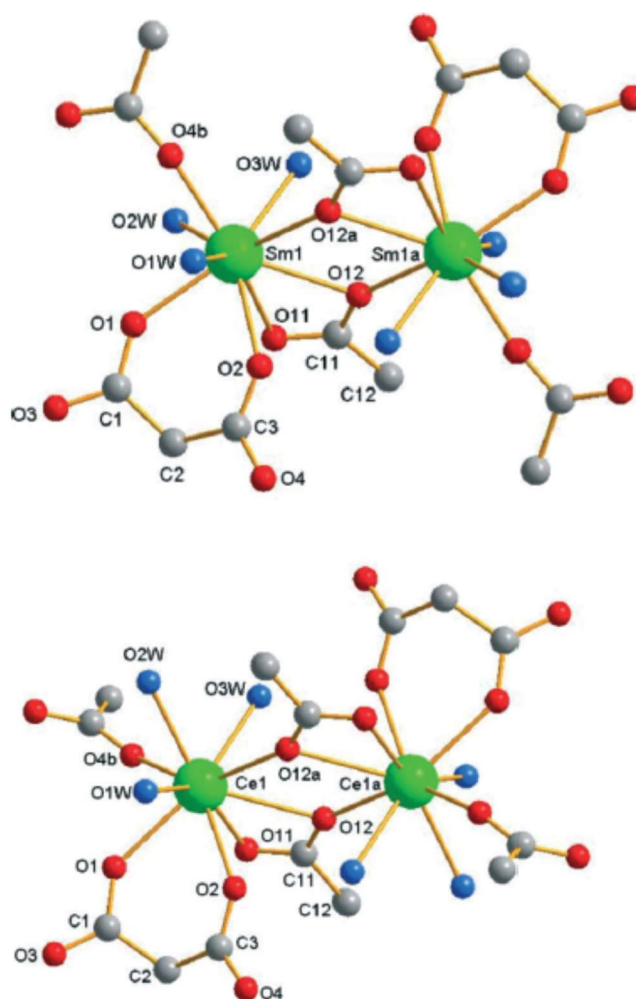


Figure II.13: L'environnement des ions Sm et Ce dans les deux composés (2) et (3). [22]

Le composé (4) présente une structure bidimensionnelle. Il existe deux ions cérium (III) cristallographiquement indépendants :

Ce(1) est déca-coordiné par trois molécules d'eau et quatre molécules de ligand malonate dont trois sont bidentate chélatants forment un environnement de dodécaèdre bicappé.

Ce(2) est neuf coordonné par six ligands malonate dont trois sont bidentate chélatants forment un environnement d'antiprisme carré monocappé. (Figure II.14).

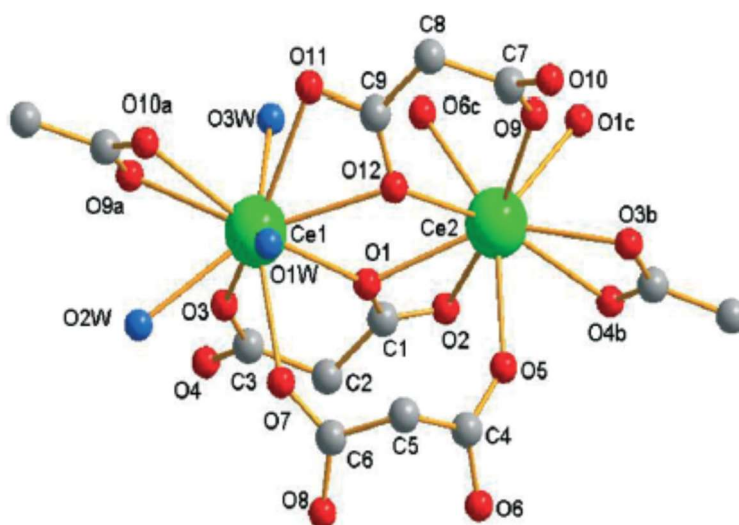


Figure II.14: L'environnement autour des ions Ce (III) dans le composé (4). [22]

Conclusion

Conclusion

Notre travail est basé sur l'étude bibliographique des polymères de coordinations à base de lanthanides et du ligand malonate, qui est un aide dicarboxyliques flexible. Ces matériaux ont des caractéristiques remarquables avec une facilité de préparation et des propriétés physiques très intéressantes.

La méthode de synthèse la plus utilisé est la méthode du gel de silice, étant donné que le malonate se décompose en acide acétique sous l'effet de températures élevées. La méthode du gel de silice est une méthode de chimie douce d'élaboration de monocristaux. Bien que la méthode de chauffage à reflux ait été utilisée dans le complexe malonate/bimalonate de lanthane, qui a été obtenu en 1994.

Les composés décrits dans ce mémoire ont été caractérisés par : la diffraction des rayons X (DRX), la thermogravimétrie (TG) et l'infrarouge (IR).

Les modes de coordination des ligands malonate et bimalonate avec les cations lanthanides se présentent sous plusieurs façons : monodentate, bidentate, multidentate tels que:

-Dans le complexe malonate/bimalonate de lanthane les deux ligands sont liés d'une façon monodentate.

-Dans le complexes malonate de praséodyme qui a été obtenu en 2000, les deux ligands L_1 et L_2 sont liés d'une façon bidentate.

Les polymères de coordination sont des matériaux très fonctionnels dans plusieurs domaines tels que: la catalyse, le stockage de gaz...

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] A. G. Viveros-Andrade, R. Colorado-Peralta, M. Flores-Alamo, S. E. Castillo-Blum, J. Durán-Hernández, J. M. Rivera. *Journal of Molecular Structure*, **2017**, 1145, 10-17
- [2] B. Benmerad, A. Guehria-Laidoudi, F. Balegroune, H. Birkedal, G. Chapuis. *Acta Cryst.*, **2000**, C56, 789–792.
- [3] A. Morsali, L. Hashemi. *Main Group Metal Coordination Polymers*, John Wiley & Sons, **2017**, 2-5
- [4] S. Cotton. *Lanthanide and Actinide Chemistry and Spectroscopy*, Wiley. Uppingham, Rutland, UK, **2006**.
- [5] F. A. Cotton, G. Wilkinson. *Advanced Inorganic Chemistry, A Comprehensive Text*, Interscience Publishers, **1967**.
- [6] G. R. Choppin. *Alloys and Compounds*, **1995**, 223, 174.
- [7] G. R. Choppin. *J. Less-Common Met*, **1984**, 100, 141.
- [8] T. Moeller. *Complexes of lanthanide in MTP International review of science, inorganic series one, lanthanides and actinides. vol. 7*, Butterworths, Bagnall K W (Ed), University Park Press **1972**.
- [9] J.-M. Lehn. *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*. VCH, Weinheim, Germany, **1995**.
- [10] R. D. Shannon, C. T. Prewitt. *Acta Cryst.*, **1969**, B25, 925–945.
- [11] A. Nonat. *Complexes de lanthanides (III) pour le développement de nouvelles sondes magnétiques et luminescentes*. Thèse de doctorat, Université Joseph-Fourier, Grenoble I, **2007**.
- [12] L. Wang, M. Yang, Z. Shi, Y. Chen, S. Feng. *J. Solid State. Chem.*, **2005**, 178, 3359-3365.
- [13] S. Dalai. *Journal of Physical Sciences*, **2011**, 15, 223-230.
- [14] B. Benmerad. *Thèse de Magister, Cristallogénèse et études structurales de nouveaux dicarboxylates de lanthane (III)*. USTHB. **2000**.
- [15] X. Wenmei, W. Qiguang, Y. Lan, Y. Rudong. *Polyhedron*, **1992**, 11, 16, 2051-2054.
- [16] F. Marrot, J.-C. Trombe. *Polyhedron*, **1994**, 13, 12, 1931-1935.
- [17] M. Hernandez-Molina, P. A. Lorenzo-Luis, T. Lopez, C. Ruiz-Pérez, F. Lloret, M. Julve. *CrystEngComm*, **2000**, 31, 1-5.
- [18] M. Hernandez-Molina, P. Lorenzo-Luis, C. Ruiz-Pérez, T. Lopez, I. R. Martin, K. M. Anderson, A. G. Orpen, E. H. Bocanegra, F. Lloret, M. Julve. *J. Chem. Soc Dalton Trans.*, **2002**, 3462–3470.
- [19] B. H. Doreswamy, M. Mahendra, M. A. Sridhar, J. S. Prasad, P. A. Varughese, K. V. Saban, G. Varghese. *Journal of Molecular Structure*, **2003**, 659, 81–88.

Références bibliographiques

- [20] M. Hernandez-Molina, C. Ruiz-Perez, T. Lopez, F. Lloret, M. Julve. *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 5456–5458.
- [21] B.H. Doreswamy, M. Mahendra, M. A. Sridhar, J. S. Prasad, P. A. Varughese, J. George, G. Varghese. *Materials Letters*. **2005**, 59, 1206-1213.
- [22] F. S. Delgado, P. Lorenzo-Luis, J. Pasan, L. Canadillas-Delgado, O. Fabelo, M. Hernandez-Molina, A. D. Lozano-Gorrin, F. Lloret, M. Julve, C. Ruiz-Pérez. *CrystEngComm*, **2016**, 18, 7831–7842.