



Mémoire de Master

Présenté par :

- M^{elle} ZERROUK Chaima

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

Spécialité : Chimie Analytique

Thème :

Conception de nouveaux matériaux de coordination
construits à l'aide de sels de lanthanides et de ligands
organiques.

Soutenu le : 29/06/2024

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
M ^{me} BELAID SABRINA	Chimie	Président
M ^{me} TAOURI LYDIA	Chimie	Examineur
M ^{elle} CHEDDANI YASMINE	Chimie	Co-encadrant
M ^{me} MAOUCHE ROZA	Chimie	Encadrant

2023-2024

Remerciements :

Je tiens d'abord à remercier Dieu le plus puissant, qui m'a procuré le courage, la volonté et m'a apporté son aide pour la réalisation de ce travail de recherche.

*Je tiens également à exprimer ma profonde gratitude à mon encadrante Mme **Maouche Roza**, Votre guidance, votre patience et votre rigueur académique ont été essentielles à l'aboutissement de ce mémoire. Vos conseils éclairés et votre soutien constant m'ont permis de surmonter de nombreux défis.*

*J'adresse mes remerciements les plus sincères à ma co-encadrante Mlle **Cheddani Yasmine**, votre collaboration, votre expertise et votre disponibilité ont été d'une grande valeur pour moi. Merci pour votre engagement et votre générosité intellectuelle.*

*Je tiens à remercier également Mlle **Zaamouchi Imene**, Doctorante au LPCMC, pour leur aide*

*. Je tiens à remercier les membres de jury, Mme **BLAID SABRINA** pour avoir accepté d'être présidente et d'évaluer ce travail et Mme **TAOURI LYDIA** pour avoir accepté de faire partie du jury et d'examiner ce travail .*

*Je tiens à remercier le laboratoire **LPCMC**, université de Bejaia de m'avoir permis de réaliser les différentes caractérisations notamment IR, DRXP et ATG.*

Je suis reconnaissante envers tous les professeurs du département de chimie pour leurs enseignements et leur inspiration tout au long de mes études. Leur dévouement et leur expertise ont été des sources de motivation et de connaissance inestimables.

Je remercie le personnel du laboratoire de département chimie pour leur aide et leur accueil.

*Je remercie vivement le responsable du plateau technique **CRAPC**, Béjaïa pour l'enregistrement des diagrammes DRX sur poudre.*

Mes derniers remerciements, qui sont les plus importants, vont aux personnes les plus chères à mon cœur : mes parents pour leur soutien et leurs encouragements tout au long de mon parcours.

Dédicace :

J'ai le grand plaisir de dédier ce travail :

À mes parents, vous avez été mon roc et ma source d'inspiration. Votre amour inconditionnel et votre soutien constant ont été essentiels pour moi. **Maman, papa**, vous avez toujours cru en moi, même dans les moments où je doutais de moi-même. Vos sacrifices et votre dévouement m'ont donné la force de persévérer. Je vous en serai éternellement reconnaissant.

À mon oncle **Saidani Rachid** et sa femme, votre présence et votre soutien m'ont été d'une grande aide, tes conseils avisés et ton expérience m'ont guidé dans les moments de doute. Merci à vous deux pour votre générosité et votre bienveillance.

À mes tantes **Naïma, Fatiha** et **Salima**, vous avez toujours été là pour moi avec vos sourires réconfortants et vos paroles encourageantes. Vos attentions et votre amour ont été des sources de réconfort durant ce parcours exigeant. Merci pour tout ce que vous avez fait pour moi.

À mes frères **Ishak, Bachir, Abd-elhai, Souhaib, Smail** et ma sœur **Lidia**, vous êtes ma force et ma motivation. Votre soutien indéfectible et vos encouragements constants m'ont aidé à traverser les moments difficiles. Merci pour votre patience, votre compréhension et votre amour.

À mes amis **Nour, Maya, Loubna** et **Kenza**, votre amitié a été une bouffée d'oxygène. Vous avez su me redonner le sourire et la motivation nécessaire à chaque étape. Merci pour les rires, les moments de partage et le soutien sans faille.

Enfin, à mon fiancé **Massi**, tu as été mon pilier tout au long de ce voyage. Ton amour, ta patience et ton soutien inébranlable m'ont permis de surmonter tous les obstacles. Ta confiance en moi m'a donné la force de persévérer et de réaliser ce projet. Merci pour ta présence constante et pour avoir cru en moi chaque jour.

À vous tous, un immense merci. Ce mémoire est le reflet de votre amour, de votre soutien et de votre confiance. Je vous dédie ce travail avec toute ma gratitude et mon affection.

Sommaire

Liste des abréviations et symboles

Introduction générale.....	1
-----------------------------------	----------

Partie théorique

Chapitre I : Généralités

I.1 Les ligands.....	2
I.1.1 Définition d'un ligand	2
I.1.2 Classement des ligands	2
I.1.2.1 Ligands monodentés	2
I.1.2.2 Ligands bidentés	2
I.1.2.3 Ligands polydentés	2
I.1.2.4 Ligands chélates	3
I.1.2.5 Ligands pontants	3
I.1.2.6 Ligands ambidentés	4
I.1.2.7 Ligands macrocycles	4
I.1.3 Acides dicarboxyliques comme ligands	5
I.1.3.1 Les différents modes de coordinations des acides dicarboxyliques	6
I.1.3.2 Distances entre les groupements carboxyliques dans les acides dicarboxyliques linéaires	8
I.1.3.3 La solubilité des diacides	8
I.2. Les complexes de coordination	9
I.2.1 Historique	9
I.2.2 Définition.....	9
I.2.3 Théories de liaison métal-ligand	9
I.2.4 Nombre de coordination.....	10
I.2.5 Types de complexes de coordination	10
I.2.6 Réaction de complexation	10
I.3 Polymères de coordination	11
I.3.1 Définition.....	11

I.3.2 Classification des polymères de coordination.....	11
I.3.3 Propriétés des polymères de coordination	14
I.4. Les terres rares	14
I.4.1 Découverte des lanthanides	14
I.4.2 Caractéristique générales des lanthanides	16
I.4.2.1 Configuration électronique	16
I.4.2.2 Degré d'oxydation.....	17
I.4.2.3 Rayon ionique et la coordinence	18
I.4.3 Les domaines d'application.....	18

Chapitre II:

Polymères de coordination présents dans la littérature contenant l'acide isophtalique ou l'acide pimélique en présence de terres rares.

Tableau montrant les images et les formules chimiques des complexes de coordination contenant l'acide pimélique ou l'acide isophtalique avec les terres rares.....	20
--	----

Partie expérimentale

Chapitre I : Matériels et méthodes

I.1 Verreries et outils.....	26
I.2 Accessoire de laboratoire.....	26
I.3 Techniques de caractérisation	27
I.3.1. Spectroscopie IR	27
I.3.1.1 Définition	27
I.3.1.2 Principe	27
I. 3.2 Diffraction des rayons X sur poudre (DRXP).....	27
I. 3.2.1 Définition	27
I.3.2.2 Principe	28
I. 3.3 Analyse thermogravimétrique (ATG)	29
I. 3.3.1 Définition	29
I. 3.3.2 Principe	29

I.4 Produits utilisés	30
I.4.1 Choix de ligand.....	30
I.4.1.1 L'acide isophtalique (H ₂ ip).....	30
I.4.1.2 L'acide pimélique (H ₂ pim)	32
I.4.1.3 Le but et l'intérêt	34
I.4.2 Métaux utilisés	34
I.4.2.1 Dysprosium	34
I.4.2.2 Lanthane	35
I.5.2 Synthèse des complexes de coordination via la technique hydrothermale	36
I.5.2.1 Principe de la synthèse hydrothermale	36
I.5.2.2 Paramètres clés de la synthèse hydrothermale	37
I.6 Synthèses réalisées au laboratoire	37

Chapitre II : Résultats et discussions

II.1 Résultats et discussions sur la série 1 (La /ip /pim/H₂O)	39
II.1.1 Conditions de synthèses (La/ip/pim/H ₂ O)	39
II .1.2 Spectroscopie infrarouge	39
II .1.3 Diffraction des rayons X sur poudre (PXRD)	41
II .1.4 Analyse thermogravimétrique (ATG)	43
II .1.5 Conclusion	44
II.2 Résultats et discussions sur la série 2 (Ln /ip /pim/H₂O) (Ln = Dy, La)	44
II.2.1 Conditions de synthèses (Ln /ip /pim/H ₂ O) (Ln = Dy, La)	44
II.2.2 Spectroscopie infrarouge	45
II.2.3 Diffraction des rayons X sur poudre (PXRD)	46
II.2.4 Analyse thermogravimétrique (ATG)	49
II.2.5 Conclusion	49
II.3 Résultats et discussions de la série 3 (Dy /ip /pim)	50
II.3.1 Conditions de synthèses (Dy /ip /pim)	50
II.3.2 Spectroscopie infrarouge	50

II.3.3 Diffraction des rayons X sur poudre (PXRD)	51
II.3.4 Analyse thermogravimétrique (ATG)	54
II.3.5 Conclusion.....	55
II.4 Résultats et discussions de la série 4 (La/ip/pim/H₂O)	55
II.4.1 Conditions de synthèses (La/ip/pim/H ₂ O)	55
II.4.2 Spectroscopie infrarouge	55
II.4.3 Diffraction des rayons X sur poudre (PXRD)	56
II.4.4 Analyse thermogravimétrique (ATG)	59
II.5 Résultats et discussions de la série 5 (La /ip)	60
II.5.1 Conditions de synthèses (La /ip)	60
II.5.2 Spectroscopie infrarouge	60
II.5.3 Diffraction des rayons X sur poudre (PXRD)	61
II.5.4 Analyse thermogravimétrique (ATG)	64
II.6 Résultats et discussions de la série 6 (Dy /ip /pim)	64
II.6.1 Conditions de synthèses (Dy /ip /pim)	65
II.6.2 Spectroscopie infrarouge	65
II.6.3 Diffraction des rayons X sur poudre (PXRD)	66
II.6.4 Analyse thermogravimétrique (ATG)	69
Conclusion générale	71
Références bibliographiques	74

Liste des abréviations et symboles

Liste des abréviations et symboles

- **ATG** : Analyse thermogravimétrique.
- **CPs**: Polymères de coordination
- **DO** : Degré d'oxydation.
- **Dy** : Dysprosium
- **F1** : Premier filtra
- **FA** : Filtré avant de les mettre dans l'étuve.
- **H₂ip** : Acide isophtalique.
- **H₂pim** : Acide pimélique.
- **ip** : Ligand isophthalate.
- **IR** : Infrarouge.
- **La** : Lanthane.
- **Ln** : Lanthanide.
- **MOFs** : Metal Organic Frameworks.
- **PDRX** : Diffraction des rayons X sur poudre.
- **pH** : Potentiel d'hydrogène.
- **pim** : Ligand pimélate.
- **Uv** : Ultraviolet.
- **VIS** : Visible.
- **Z** : Numéro atomique.
- **θ** : Angle de diffraction.
- **λ** : Longueur d'onde.
- **°C** : Degré Celsius.
- **V** : Fréquence de vibration d'élongation.
- **V_{as}**: Fréquence de vibration d'élongation asymétrique.
- **V_s**: Fréquence de vibration d'élongation symétrique.
- **δ** : Vibration de déformation.

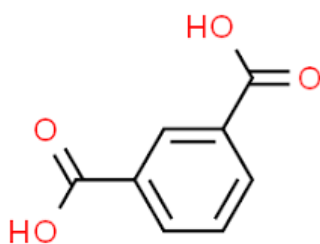
Introduction générale

Introduction générale

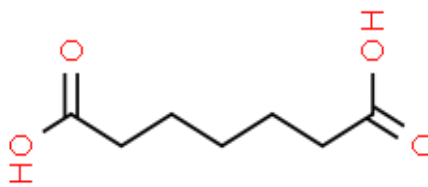
Un complexe de coordination est l'association d'un ion métallique et d'un ligand organique, ou c'est l'association entre une base de Lewis et un acide de Lewis. Ainsi, l'enchaînement de plusieurs de ces complexes crée un polymère de coordination.

L'intérêt pour les polymères de coordination à base de lanthanides augmente de plus en plus ces dernières décennies en raison de leurs nombreuses applications potentielles [1] telles que l'éclairage et l'affichage [2], les sondes thermométriques, la détection chimique [3] ou la lutte contre la contrefaçon [4]. La conception des PCs ayant ces potentialités d'applications nécessite une optimisation du choix des ligands, des centres métalliques ainsi que des conditions des synthèses.

Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés aux polymères de coordination contenant l'acide isophthalique (H_2ip) en tant que ligand rigide et l'acide pimélique (H_2pim) en tant que ligand flexible et les ions lanthanides : dysprosium (Dy^{3+}) ou le lanthane (La^{3+}).



Acide isophthalique



Acide pimélique

Chapitre I : aborde quelques généralités sur les notions de ligands, de terres rares ainsi que celles des polymères de coordination à base de lanthanides.

Chapitre II : englobe une mise au point bibliographique sur les PCs présents dans la littérature contenant les terres rares avec le ligand isophthalate ou le ligand pimélate . Ceci nous permettra de comparer les composés synthétisés et de vérifier leurs originalités.

La partie expérimentale comportera aussi deux chapitres :

Chapitre I : donne une vision générale sur le matériel utilisé au cours de ce travail ainsi que les techniques de synthèse et de caractérisation utilisées.

Chapitre II : résume les résultats obtenus et les discussions de ces résultats.

Ainsi ce mémoire s'achèvera par une conclusion générale.

Partie théorique

Chapitre I :
Généralités

Au cours de ce chapitre, nous allons aborder quelques généralités sur les notions de ligands, de complexes et de polymères de coordination, ainsi que sur les terres rares.

I.1 Les ligands :

I.1.1 Définition d'un ligand :

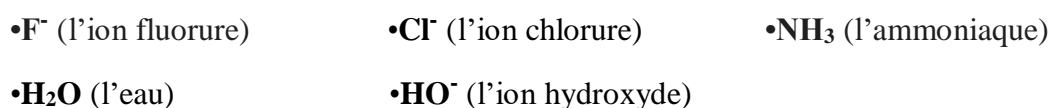
Les ligands, (du latin "ligare" pour "lier") aussi connus sous le nom de coordinats, sont les molécules, atomes ou bases de Lewis qui entourent l'atome central et qui sont liés à ce dernier par un lien chimique. Ces ligands peuvent être des ions monoatomiques, comme les ions halogénures, des molécules neutres ou encore des ions moléculaire chargés négativement, qu'ils soient organiques ou minéraux [5].

I.1.2 Classement des ligands :

Les ligands sont classés suivant leurs modes de coordination comme suite :

I.1.2.1 Ligands monodentés :

Un ligand monodentés est un type de ligand qui se lie à un ion métallique central en lui offrant une seule paire d'électrons [6], on trouve par exemple :



I.1.2.2 Ligands bidentés :

Un ligand bidenté est un type de ligand qui se lie via deux paires d'électrons à un ion métallique [6]. Cette capacité permet de former des complexes plus stables que dans le cas des ligands monodentés [7]. Les ligands bidentés les plus communs sont donnés en (**figure 1**) :

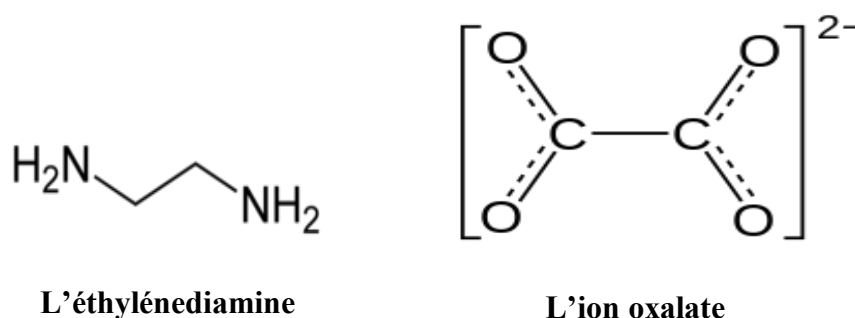


Figure 1 : Exemples de ligands bidentés.

I.1 .2.3 Ligands polydentés :

Les ligands polydentés sont des molécules qui peuvent se lier à un ion métallique par trois sites donneurs d'électrons ou plus, tels que les ligands tri, tétra, penta et hexadentés ayant

respectivement 3, 4, 5 et 6 sites donneurs [6]. Un exemple de ligand hexadentatelerlargement utilisé pour complexer les ions métalliques est l'éthylène-diamine-tétracétate (EDTA) (**Figure 2**).

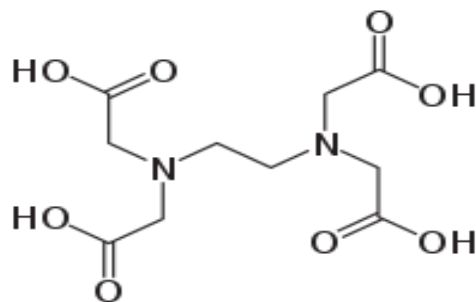


Figure 2 : Ligand polydenté (EDTA).

I.1.2.4 Ligands chélates :

Le terme « chélatant » désigne les ligands polydentés, qui présentent comme des pinces moléculaires, qui s'enroulent autour des ions métalliques pour former des complexes stables. Ce terme, dérivé du grec "**chele**" signifiant "**pince**», illustre parfaitement la capacité de ces ligands à se lier à un ion métallique par plusieurs points d'attache grâce à leurs multiples atomes donneurs (**Figure 3**). Cette liaison multipoint confère aux complexes une stabilité accrue par rapport aux complexes formés avec des ligands monodentés, qui ne possèdent qu'un seul point d'attache [7].

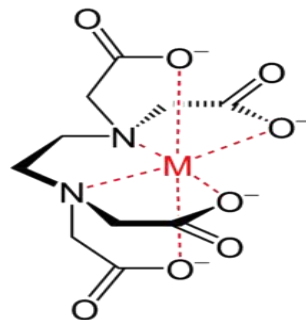


Figure 3 : Complexe formé par un ligand chélate (l'EDTA avec un centre métallique).

I.1.2.5 Ligands pontants :

Un ligand pontant est un agent capable de se lier simultanément à deux cations métalliques ou plus, de manière à établir un pont entre eux. Les ligands qui pontent deux centres métalliques sont identifiés par le préfixe μ -. Ce préfixe est placé devant le nom du ligand concerné [5][7].

Parmi les ligands ponants, on trouve majoritairement les ions OH^- (Figure 4), S^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} et NH_2^- .

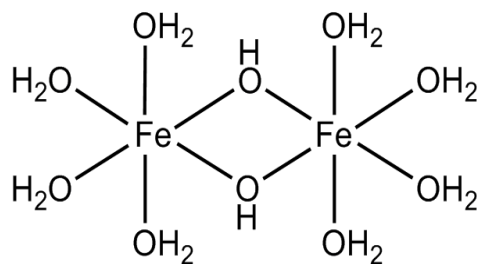


Figure 4 : Le complexe octa aqua-di- μ -hydroxo-difer (III).

I.1.2.6 Ligands ambidentés :

Un ligand ambidentés possède deux sites donneurs distincts qui peuvent se lier aux centres métalliques sans qu'ils puissent former un cycle chélate autour du métal (Figure 5). Ce type de ligand génère des isomères de structure [5][7]. On en trouve par exemple :

- $\text{C}\equiv\text{N}^-$ (cyanure)
- SCN^- (thiocyanate)
- NO_2 (éthylènediamine)
- $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ (diméthylsulfoxyde, DMSO)
- $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ (diméthylformamide, DMF)

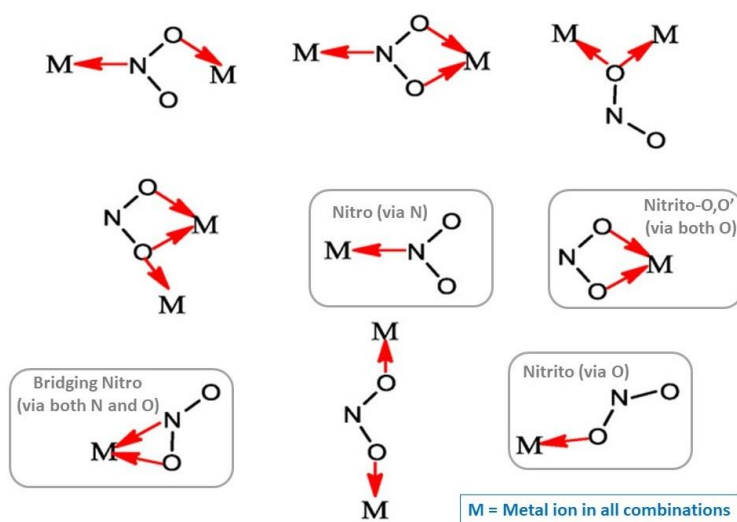


Figure 5 : Les différents modes de coordination du ligand éthylènediamine.

I.1.2.7 Ligands macrocycles :

Contrairement aux ligands linéaires, les ligands macrocycles se distinguent par leur structure cyclique composée d'au moins neuf atomes. Cette particularité leur confère une taille importante et leur permet d'abriter au minimum trois sites donneurs d'électrons (Figure 6).

Cette configuration unique leur permet de se lier aux atomes métalliques centraux avec une force accrue, formant ainsi des complexes plus stables que leurs homologues linéaires [7].

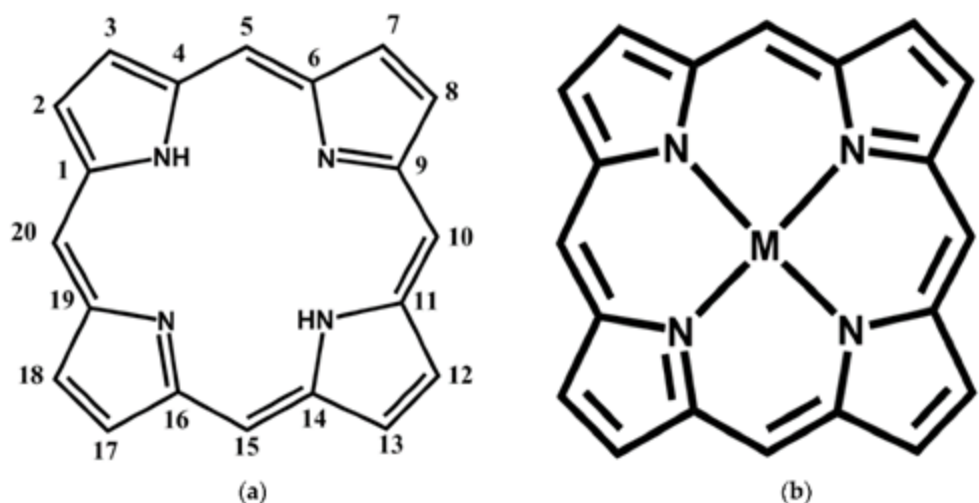


Figure 6: Structure moléculaire du ligand porphyrine (**Gauche**), complexe formé par coordination de la porphyrine avec un métal (**droite**) (M représente l'ion métallique).

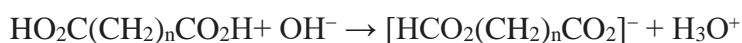
I.1.3 Acides dicarboxyliques comme ligands :

➤ Acides dicarboxyliques linéaires

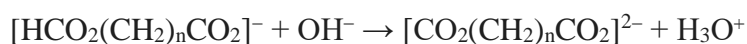
Les acides dicarboxyliques linéaires, caractérisés par deux groupements carboxylique (COOH) en extrémités, se présentent sous la forme générale HOOC-R-COOH où $\text{R} = (\text{CH}_2)_n$ et « n » peut aller de 1 jusqu'à 10 [8]. Ces derniers présentent une solubilité dans les solvants polaires (eau). Les acides ayant moins de cinq atomes de carbones présentent une solubilité totale dans l'eau [9].

Leur déprotonation en présence d'un milieu acide conduit à la formation des ions de formules $[\text{OOC-R-COOH}]^-$ ou $[\text{OOC-R-COO}]^{2-}$ c'est cette déprotonation qui facilite la réaction avec les centres métalliques et donc former des complexes de coordination.

La réaction de déprotonation peut être représentée de la manière suivante :



Ou



Cette catégorie de ligands a la capacité de se coordonner de différents modes de coordination permettant ainsi d'obtenir une multitude de structures pour un même couple métal/ligand [10].

Ils se caractérisent aussi par leur flexibilité qui permet une grande liberté de mouvements entre les atomes de carbone, celle-ci est due à la libre rotation des liaisons simple entre les atomes de carbone. Quelques membres de la série :

- Oxalate (n=0)
- Malonate (n=1)
- Succinate (n=2)
- Glutarate (n=3)
- Adipate (n=4)
- Pimélate (n=5)

➤ **Acides dicarboxyliques rigides :**

Ce sont des composés cycliques aromatiques conférant une rigidité à la molécule et donc une grande stabilité. Par exemples : acide isophtalique, acide téréphtalique.

➤ **Acides dicarboxyliques semirigides :**

Les diacides semi-rigides sont des composés organiques qui contiennent deux groupements carboxyliques et qui présentent une structure moléculaire ayant une certaine rigidité, souvent due à la présence de doubles liaisons ou de cycles par exemple : acide fumarique, acide maléique.

I.1.3.1 Les différents modes de coordinations des acides dicarboxyliques :

Dans la chimie des acides dicarboxyliques, chaque groupement carboxylique peut se coordonner de plusieurs manières lors des réactions de complexation. Cette diversité de coordination influence directement le processus de complexation, déterminant ainsi les propriétés et les caractéristiques des complexes formés. En fonction du mode de coordination adopté par chaque groupement carboxylique, la réactivité chimique et les interactions intermoléculaires varient, ce qui peut conduire à une large gamme de produits et de structures obtenues. Comprendre ces différents modes de coordination est essentiel pour prédire avec précision les propriétés des composés formés et pour concevoir des réactions de complexation efficaces dans divers contextes chimiques et biologiques.

C'est connu aussi, chaque acide dicarboxylique peut se coordonner par ses deux extrémités ; voir par ses deux groupes carboxyles ($-\text{COO}^-$) de différentes manières. On site ci-après quelques modes de coordination :

- **Monodentés:**

Dans ce mode de coordination, un seul atome d'oxygène des deux groupes carboxyles se lie à un ion métallique (**Figure 7**) [11].

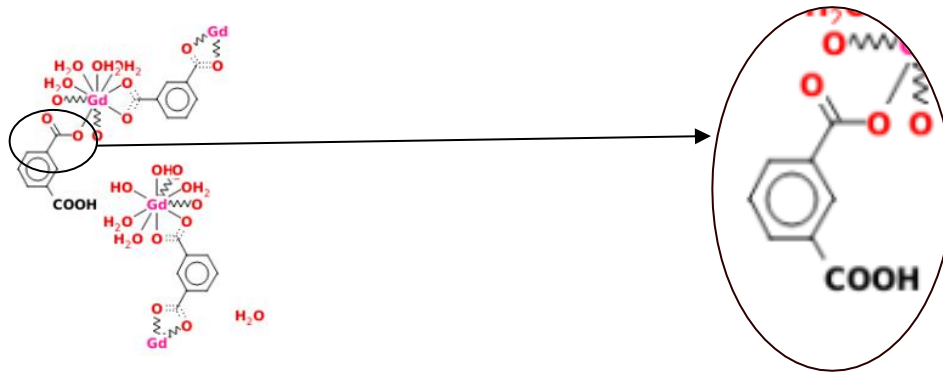


Figure 7: Mode de coordination monodenté.

- **Pontant** : Se coordonne à deux métaux différents ou plus (**Figure 8**).

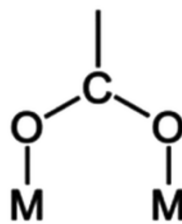


Figure 8: Mode de coordination pontant.

- **Chélate** :

Les ligands polydentates, peuvent se coordonner avec deux atomes ou plus avec le même métal, permettant ainsi la formation d'une structure cyclique. La formation de tels cycles par coordination est appelée chélation et le ligand est appelé un ligand chélate (**Figure 9**).

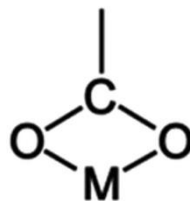


Figure 9: Mode de coordination chélate.

- **Chélate pontant** :

Ce mode rassemble les deux modes de coordination précédents (**Figure 10**).

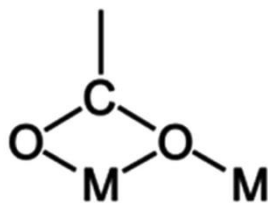


Figure 10 : Mode de coordination chélate pontant.

I.1.3.2 Distances entre les groupements carboxyliques dans les acides dicarboxyliques linéaires :

La distance entre les deux groupements carboxyliques dans une série de composés influence la répulsion entre les atomes d'oxygène (O..O). Plus la chaîne est longue, plus les groupements sont éloignés. Cela diminue la force de répulsion entre eux et permet à la molécule de se plier et de se tordre plus facilement [10]. Le (**Tableau 1**) montre les valeurs de cet écart qui augmentent naturellement avec le nombre d'atomes de carbone dans la molécule.

Tableau 1: Noms, formules et distances entre les deux fonctions carboxyliques.

Noms des diacides	Formules	r (Å)
Oxalique	C ₂ H ₂ O ₄	3,37
Malonique	C ₃ H ₄ O ₄	3,43
Succinique	C ₄ H ₆ O ₄	5,58
Glutarique	C ₅ H ₈ O ₄	7,11
Adipique	C ₆ H ₁₀ O ₄	8,22
Pimélique	C ₇ H ₁₂ O ₄	9,43
Subérique	C ₈ H ₁₄ O ₄	11,07
Azélaïque	C ₉ H ₁₆ O ₄	12,03

I.1.3.3 La solubilité des diacides :

La solubilité des acides dicarboxyliques rigides ou flexibles est influencée par leurs structures moléculaires. En général, les structures des acides dicarboxyliques rigides sont plus compactes et symétriques, ce qui rend difficile leur dissolution dans les solvants usuels (eau, méthanol...) [12]. Tandis que les structures des acides dicarboxyliques flexibles peuvent être plus linéaires ou ramifiées, ce qui peut favoriser leur dissolution dans certains solvants. La spécificité de la solubilité sera donc influencée par des éléments tels que la taille, la forme et la polarité de la molécule, ainsi que par les interactions moléculaires avec le solvant [13][14].

La température peut avoir aussi un impact sur la solubilité des acides dicarboxyliques rigides et flexibles. En général, une élévation de la température peut entraîner une augmentation de la solubilité des composés solides dans divers solvants [15].

I.2. Les complexes de coordination :

I.2.1 Historique:

Alfred Werner (1866-1919, prix Nobel en 1913), est un chimiste suisse qui a résidé une grande partie de sa vie à Zurich, est reconnu comme étant à l'origine de la chimie de coordination. Aux alentours de 1893, Werner eut l'inspiration que le nombre de ligands liés à l'ion métallique ne correspond pas nécessairement à son état d'oxydation, il a introduit le terme de Valence primaire et valence secondaire remplacé par la suite «degré d'oxydation» et «coordinece» [16].



Photo du chimiste
Alfred Werner.

I.2.2 Définition:

Un complexe de coordination est l'association d'un ion métallique et de ligands organiques et/ou inorganique, il peut être neutre ou ionique .

Nous pouvons citer à titre d'exemple le complexe $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ où Cl^- dans ce cas est appelé contre-ion (**Figure 11**) [17]. Un complexe peut être aussi défini comme une association entre un acide et une base de Lewis.

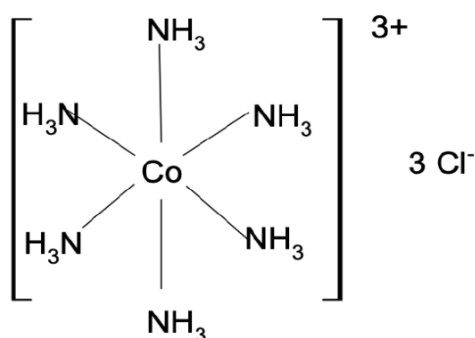


Figure 11 : Chlorure d'hexammine cobalt (III).

I.2.3 Théories de liaison métal-ligand :

La liaison qui se forme par le partage d'une paire d'électrons entre deux atomes de manière équitable est nommée « **Liaison covalente** ».

Il peut y avoir également formation d'une liaison où les deux électrons qui la composent proviennent d'un seul et même partenaire de la liaison, ce type de liaison est connue sous le nom de liaison donneur accepteur (dans le cas des complexes de coordination, ils sont respectivement ligand, métal), est aussi nommée « **liaison dative covalente** » ou « **liaison de coordination** » [5].

I.2.4 Nombre de coordination :

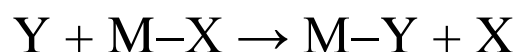
En chimie de coordination, on commence par décrire chaque structure en utilisant le nombre de coordination, qui correspond au nombre de ligands liés au métal (plus spécifiquement, le nombre d'atomes donneurs directement lié au métal) [16].

I.2.5 Types de complexes de coordination :

Le classement des complexes est basé sur le nombre d'ions métalliques qu'ils contiennent. S'ils ne comportent qu'un seul ion central, ils sont considérés comme des complexes monométalliques, ils sont appelés bimétalliques, tri métalliques ou polymétalliques lorsqu'ils renferment deux, trois ou plusieurs ions métalliques dans l'unité asymétrique [18].

I.2.6 Réaction de complexation :

Une réaction de complexation mène à la formation d'un complexe (réaction entre un acide de Lewis, possédant des orbitales vacantes, et une base Lewis, ayant un ou des doublets électroniques non liants) [17].



Y : Ligand

M-X : Sel Métallique

M-Y : Complexe de coordination

X : Conterion

I.3 Polymères de coordination:

I.3.1 Définition :

La notion de polymère de coordination est généralement employée dans la littérature de chimie avancée, mais il convient de souligner que sa définition peut être très variable selon les communautés de la chimie inorganique et de la chimie supramoléculaire.

Les polymères de coordination sont généralement perçus dans le domaine de la chimie inorganique comme des réseaux infinis à une, deux ou trois dimensions, créés par la combinaison de métaux avec des ligands (plusieurs complexes liés entre eux). Ils sont également appelés réseaux de coordination ou structures métal-organique MOFs [19].

I.3.2 Classification des polymères de coordination :

Les polymères de coordination peuvent être classés en fonction de divers critères tels que leur composition, leur taille ou leur capacité de connectivité. La classification la plus couramment utilisée est celle des dimensionnalités (1 dimension, 2 dimensions ou 3 dimensions) [20] (Figure 12) .

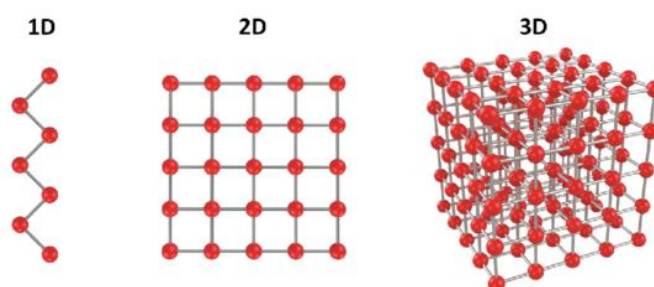


Figure 12 : Classification des polymères de coordination en fonction de la dimensionnalité.

➤ Les polymères de coordination à une dimension :

Les polymères unidimensionnels sont les plus simples, car ils sont uniquement composés de chaînes linéaires. Ils peuvent prendre différentes formes, telles qu'une échelle, un anneau, une chaîne ou une forme zigzag (Figure 13) [21].

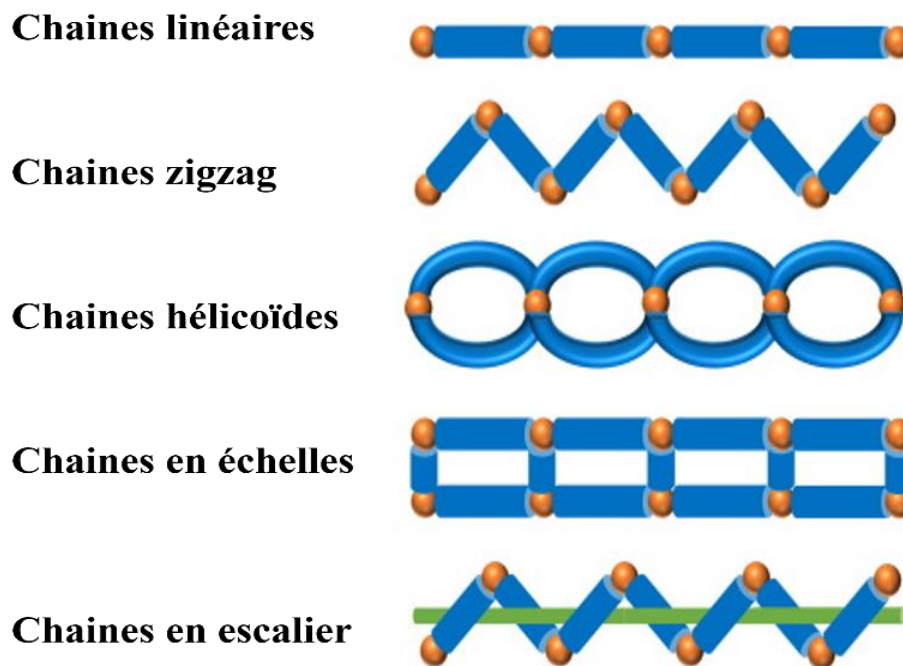


Figure 13 : Les différentes formes de polymères de coordination à une dimension.

➤ **Les polymères de coordination à deux dimensions :**

Les polymères de coordination 2D, sont des réseaux étendus dans deux dimensions. Les unités métalliques sont reliées par des ligands organiques pour former des structures planes [22]. Les polymères 2D sont définis comme des feuilles moléculaires planaires construites par des unités répétitives de blocs de construction/monomères reliés entre eux [23]. Voici une visualisation de la structure (Imaginez un filet ou une grille, où chaque nœud du filet est un ion métallique et chaque segment du filet est un ligand organique). Ils ont différentes formes, la forme la plus courante étant la forme grille avec ses divers motifs (**Figure 14**) :

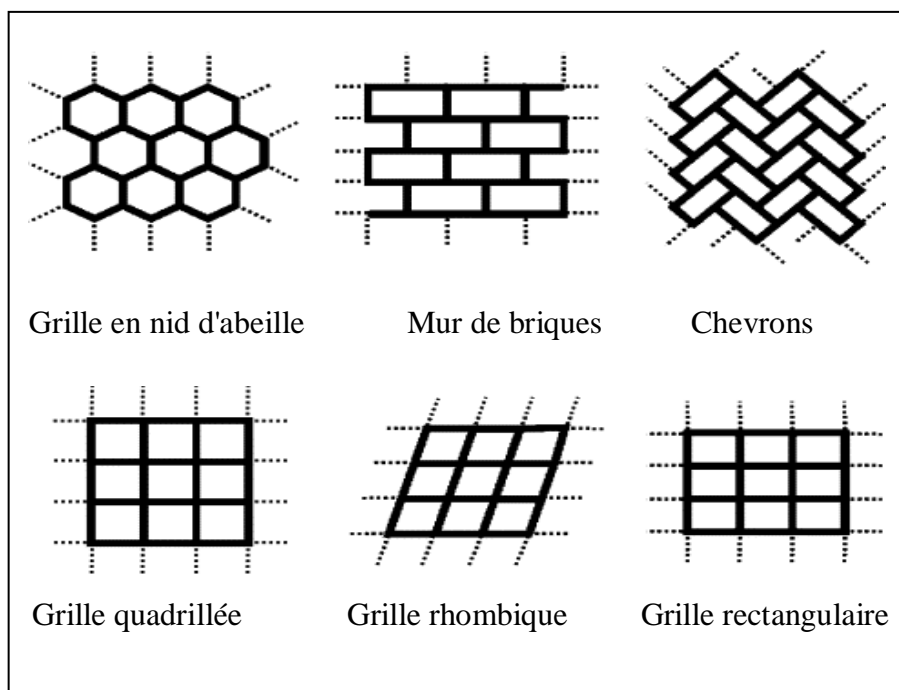


Figure 14: Quelques structures de polymères à deux dimensions.

➤ **Les polymères de coordination à trois dimensions:**

Les cadres métalliques organiques (MOFs), également appelés polymères de coordination, sont des matériaux cristallins composés de nœuds métalliques reliés par des ligands organiques. Ces structures tridimensionnelles forment des réseaux poreux avec des cavités et des canaux internes, offrant de vastes surfaces internes exploitables pour diverses applications (**Figure 15**) [24]. Ces structures à 3D possèdent une porosité élevée avec des pores uniformes, ce qui les rend capables de stocker de grandes quantités de molécules. Et aussi offrent une stabilité mécanique et thermique importante grâce à leur structure rigide. Il sont utilisés dans le stockage et la séparation de gaz, la catalyse, les matériaux d'échange d'ions, et les systèmes de livraison de médicaments [24]. En d'autres termes un polymère stable à trois dimensions ne se déforme pas facilement, ne se dégrade pas rapidement et conserve ses propriétés fonctionnelles dans diverses applications [23]. Voici une visualisation de la structure (imaginez une structure en treillis comme un cube ou une sphère avec de nombreuses cavités internes, où les nœuds sont des ions métalliques et les segments sont des ligands organiques).

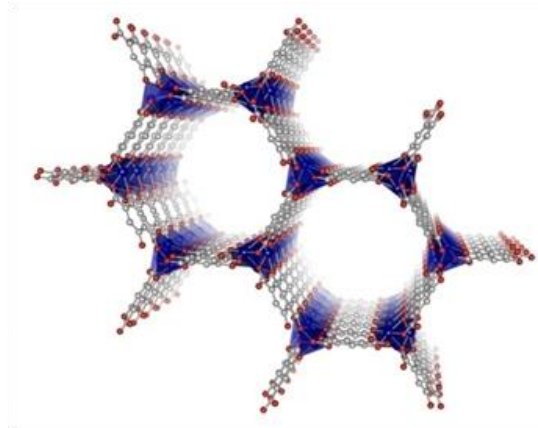


Figure 15 : Exemple d'un polymère de coordination à trois dimensions.

I.3.3 Propriétés des polymères de coordination :

Les facteurs influençant les propriétés polymériques sont la géométrie de coordination, la force des liaisons, la nature du ligand et du métal central, la dimensionnalité de la structure, etc), chacune de ces caractéristiques peut être modifiée en modifiant la structure du polymère, la répartition des additifs et d'autres paramètres de préparation [27].

Voici quelques propriétés caractéristiques des polymères de coordination :

- Les polymères de coordination présentent une grande stabilité thermique, ce qui les rend parfaits pour des applications où l'on utilise des températures élevées.
- Certains polymères de coordination possèdent une conductivité électrique, ce qui les rend pratiques dans les domaines de l'électronique et de l'électricité.
- Les polymères de coordination possèdent parfois des caractéristiques optiques étonnantes, comme la photoluminescence, ce qui les rend pratiques dans les applications d'émission de lumière.
- Les polymères de coordination possèdent des caractéristiques magnétiques, ce qui les rend pratiques dans les domaines du magnétisme et du stockage d'informations.
- La facilité de manipulation des polymères de coordination réside dans leur capacité à être fabriqués avec une grande diversité de ligands et de métaux, ce qui offre une grande souplesse dans la création de matériaux avec des caractéristiques particulières.

I.4. Les terres rares:

I.4.1 Découverte des lanthanides :

La fascinante histoire des terres rares débute en 1787 avec la découverte d'une pierre noire étrange dans une fosse de pierres par le lieutenant Carl Axel Arrhenius à environ 2 km de

Stockholm. Après avoir analysé cette pierre lourde (« tungsten » en suédois), le minéralogiste B. R. Geijer a confirmé qu'il s'agissait d'un minéral récent nommé « ytterbite ». Les chercheurs européens ont ensuite entrepris une série d'investigations qui ont permis de découvrir les autres éléments. Malgré leurs abondances dans la croûte terrestre (**Tableau 2**), leurs éventuelles extractions et classifications sont extrêmement difficiles d'où l'appellation « terres rares » [28][29].

Tableau 2: Abondances des terres rares dans la croûte terrestre.

Terres rares	Y	Sc	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Abondance (ppm)	31	22	35	66	9,1	40	0	7	2,1	6,1	1,2	4,5	1,3	3,5	0,5	3,1	0,8

En 1869, Mendeleïev a publié son tableau périodique initial, mais il a eu du mal à inclure des éléments tels que le lanthane, le cérium et le didyme (mélange de Pr et Nd), ainsi que d'autres, tels que l'erbium et l'yttrium, en raison de données peu fiables sur les masses atomiques. Ce n'est qu'après l'étude des spectres de diffraction des rayons X de leurs atomes par Henry Moseley que l'idée d'une progression régulière de la numérotation a été développée (**Figure 16**) [28][1][29].

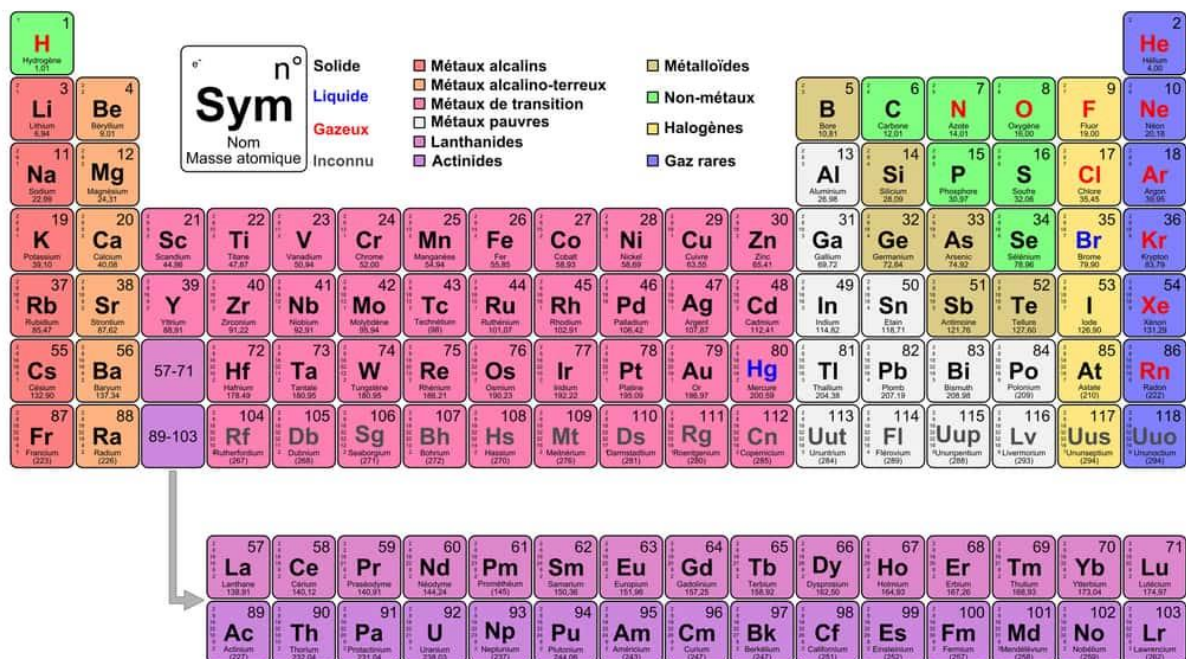
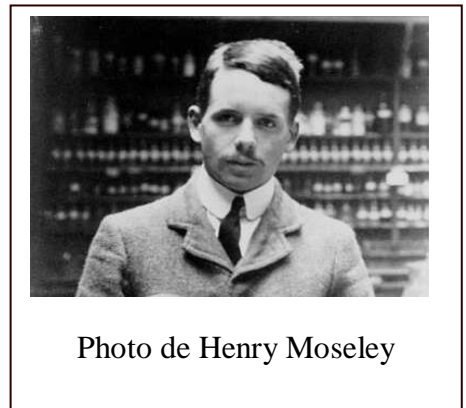


Figure 16 : Tableau périodique de Mendeleïev (1988).

En 1907, l'expérience révolutionnaire de Moseley a mis en évidence l'existence de 15 éléments situés entre le lanthane et le lutécium. Les lanthanides ont été difficiles à inclure dans le tableau périodique en raison de leur restriction dans une seule case, ce qui a empêché des comparaisons significatives avec d'autres éléments. Afin de résoudre cette problématique, une nouvelle ligne a été ajoutée en dehors du tableau périodique, à l'instar de celle des actinides [1][28][29].



Cette série de lanthanides débute par le lanthane de numéro atomique 57 et se termine par le lutécium de numéro atomique 71 (**Figure 17**). Il a été suggéré par Niels Bohr que la quatrième orbitale puisse être occupée par 32 électrons. Deux autres composés, le Scandium (Sc, Z = 21) et l'Yttrium (Y, Z = 39), ont également été ajoutés à la famille des terres rares en raison de leurs affinités chimiques avec les lanthanides [28][30].

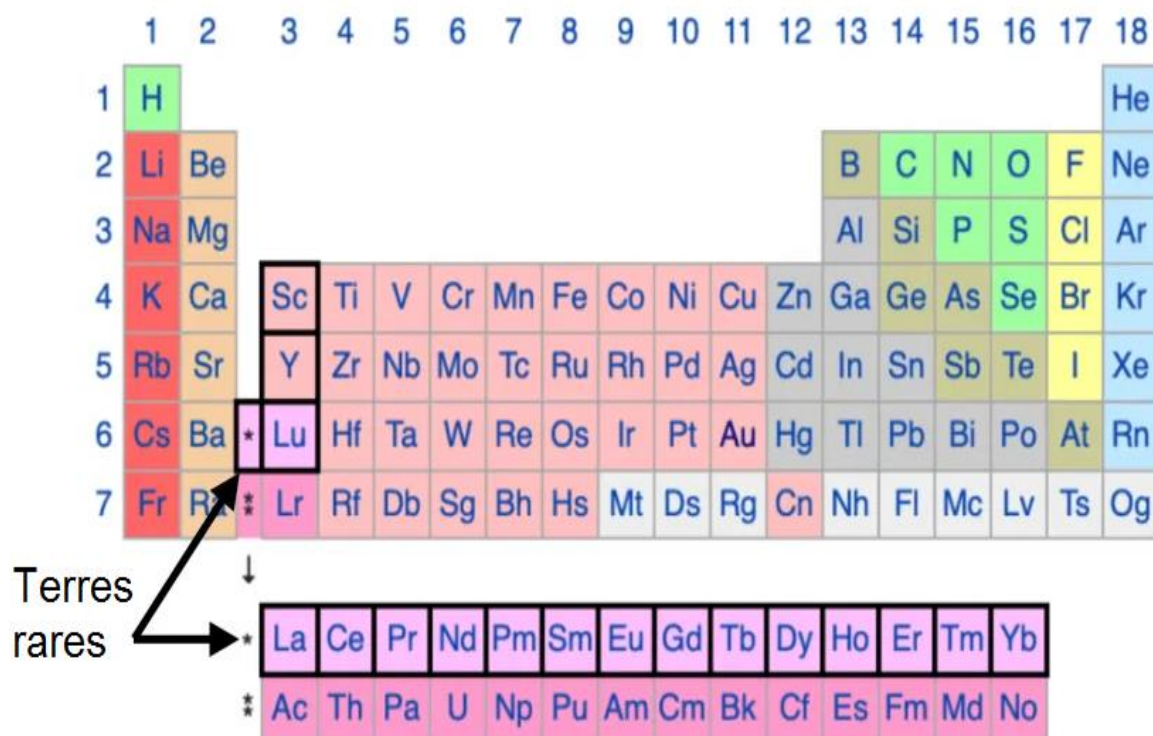


Figure 17 : Position des terres rares dans le tableau périodique.

I.4.2 Caractéristique générales des lanthanides :

I.4.2.1 Configuration électronique :

Les lanthanides se trouvent dans la quatrième période en tant qu'éléments de transition internes du tableau périodique, Cela signifie que les orbitales 4f sont les premières à être remplies. Les

lanthanides ont la structure électronique $[\text{Xe}]4f^n6s^2$, à l'exception du lanthane, du cérium et du gadolinium, ainsi que du lutétium, qui ont la structure $[\text{Xe}]4f^n5d^16s^2$ (**Tableau 3**) [31][32].

Tableau 3 : Configuration électronique des terre rare [33].

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

I.4.2.2 Degré d'oxydation :

Les lanthanides lorsqu'ils forment des composés perdent leur trois électrons dans la couche de valence entraînant la formation de l'ion lanthanide trivalent (connu sous le nom de Ln(III) ou Ln^{3+}) [33], qui est l'ion le plus stable pour toute la série, ce qui correspond à une configuration électronique de type $[\text{Xe}] 5d^0 6s^0 4f^n$. Cependant, certains lanthanides adoptent d'autres états d'oxydation tels que (II) et (IV). Cela s'explique par la contribution des orbitales f inoccupées, demi-remplies ou totalement remplies à la stabilité de l'élément observé (**Tableau 4**) [34].

Tableau 4: Les degrés d'oxydation des ions lanthanides les plus communs [35].

Les ions Lanthanides	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Degrés d'oxydation	+II	+II	+II	+II	–	+II	+II	+II	+II	+II	+II	+II	+II	+II	+II
	+III	+III	+III	+III	+III	+III	+III	+III	+III	+III	+III	+III	+III	+III	+III
	–	+IV	+IV	+IV	–	–	–	–	+IV	+IV	–	–	–	–	–

I.4.2.3 Rayon ionique et la coordinence :

Dans le cas des lanthanides, le rayon ionique diminue progressivement au fur et à mesure de l'augmentation du nombre atomique, le dernier ion lanthanide étant environ 16 % plus petit que le premier. Ceci s'explique par l'augmentation de la charge nucléaire effective ressentie par les électrons externes. On connaît ce phénomène sous le nom de «la contraction des lanthanides» [36].

Dans les complexes de coordination le nombre de coordinations est inversement lié à la taille de l'atome central. L'augmentation de la taille de l'atome entraîne une augmentation du nombre de coordination, et vice versa [34]. Dans les complexes de lanthanides, le nombre de coordination varie de 2 jusqu'à 12. Après de nombreuses expériences et recherches récentes, il a été prouvé que les nombres de coordination 8 et 9 (lorsque les ligands sont volumineux) sont les plus courants [29].

I.4.3 Les domaines d'application:

Les propriétés spectroscopiques, électroniques et magnétiques uniques des lanthanides les rendent utiles dans de nombreux domaines (**Figure18**), en tant que photo catalyseurs [37], sondes magnétiques [38], marqueurs et matériaux luminescents (les écrans, l'éclairages) [39], composés poreux utilisés comme (échangeurs d'ions, catalyseurs, adsorbants de gaz et stockage) [40], dans le diagnostic biomédical (agent de contraste pour l'IRM, imagerie cellulaire) [41], la médecine [42] et afin de lutter contre la contrefaçon [4].

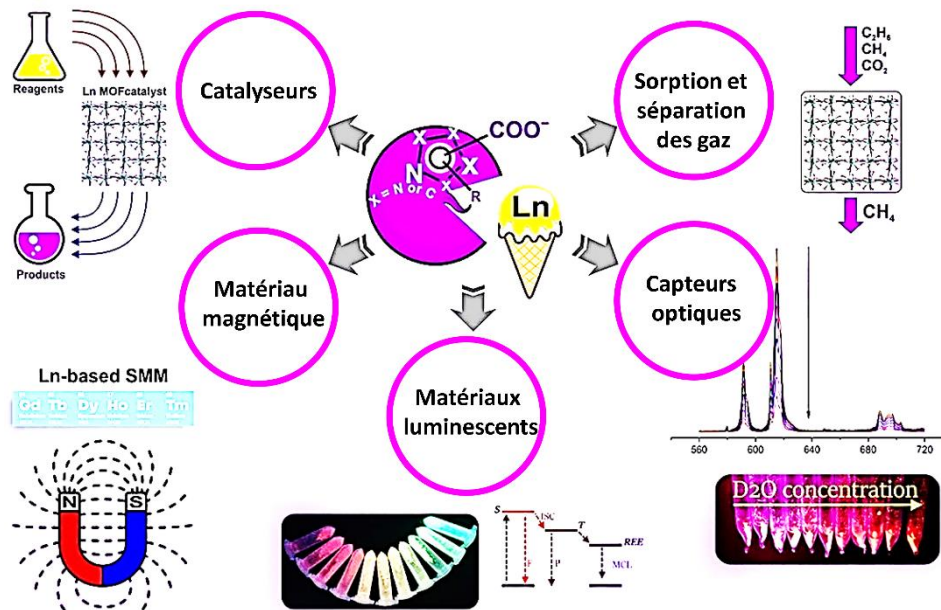


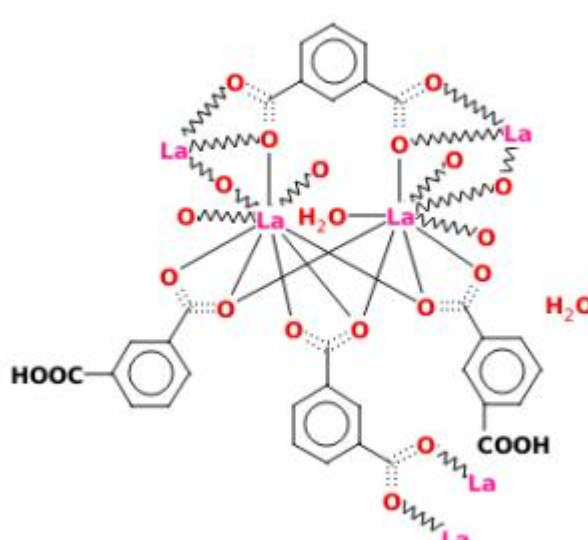
Figure 18: Domaines d'application des polymères de coordination à base de lanthanides.

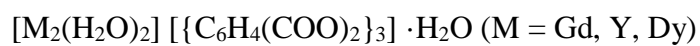
Chapitre II :

Polymères de coordination présents dans la littérature contenant l'acide isophtalique ou l'acide pimélique en présence de terres rares.

Après une série de recherches approfondie, il est apparu que bien que des travaux existent sur l'utilisation individuelle de l'acide pimélique et de l'acide isophtalique avec les terres rares, aucun ne semble explorer leur combinaison. Cette lacune soulève des questions intéressantes sur les possibles synergies ou interactions entre ces ligands lorsqu'ils sont utilisés ensemble. D'après ces informations, voici les structures obtenues par l'utilisation individuelle de chacun des acides avec les terres rares (**Tableau 5**).

Tableau 5: Les images et les formules chimiques des complexes de coordination contenant l'acide pimélique ou l'acide isophtalique avec les terres rares.

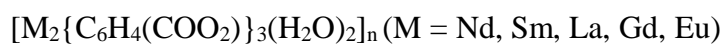
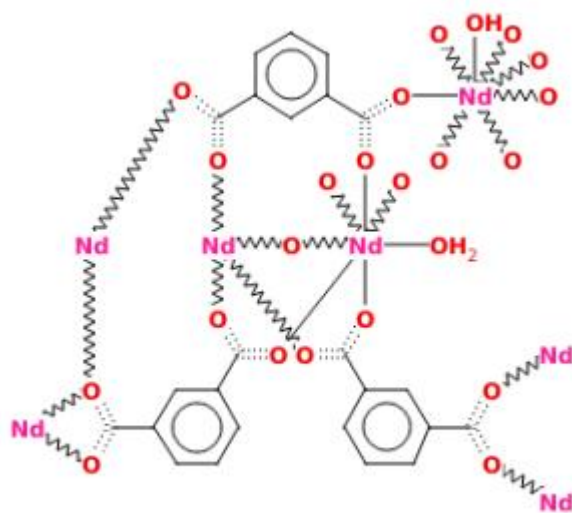
Formules chimique et image des structures obtenues	Réf
Composés avec l'acide isophtalique seul comme ligand	
<div style="text-align: center;">  </div> <div style="text-align: center;"> $[La_2(H_2O)][\{C_6H_4(COO)_2\}_2 \{C_6H_4(COOH)(COO)\}_2] \cdot H_2O$ </div>	[43]



[43]

[44]

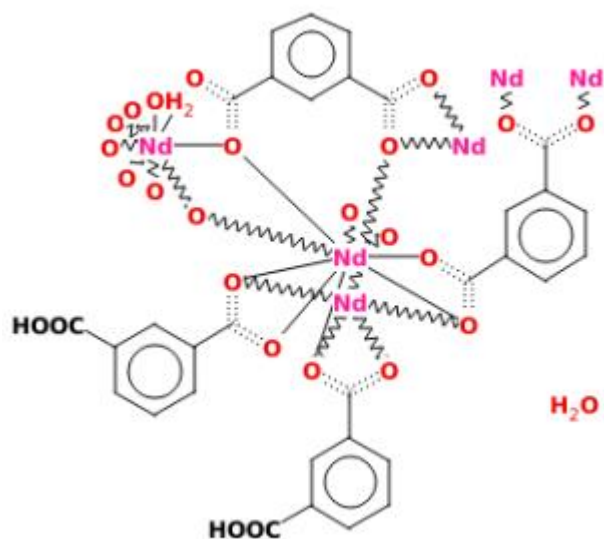
[45]



[46]

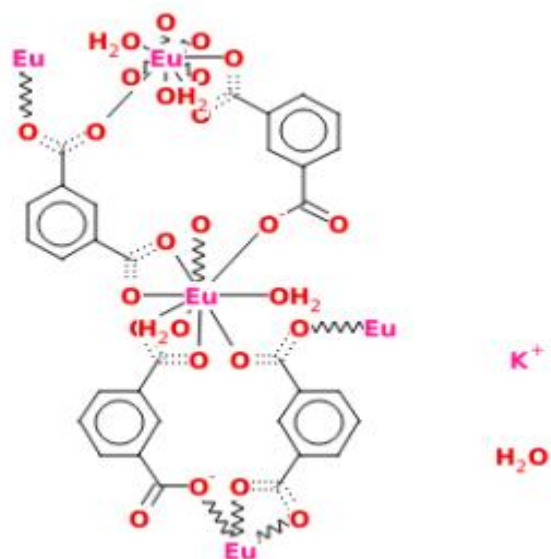
[47]

[48]

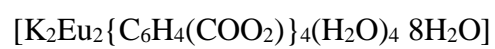


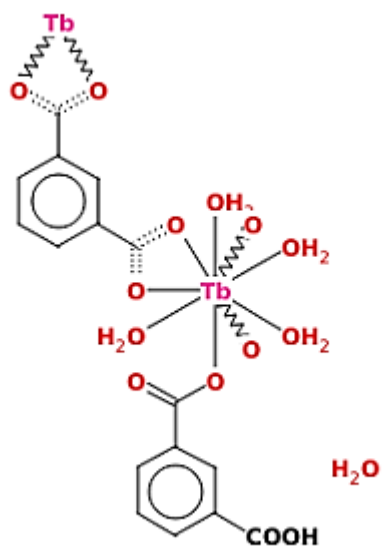
[49]

[50]

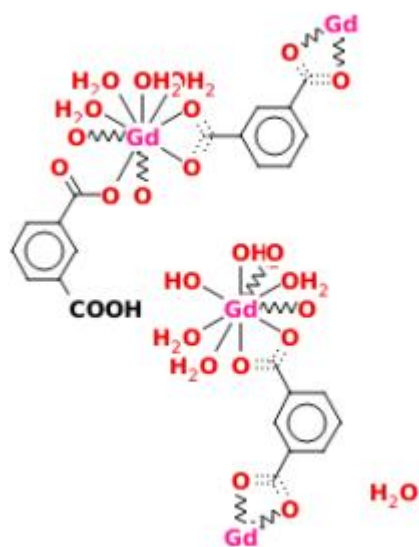


[51]

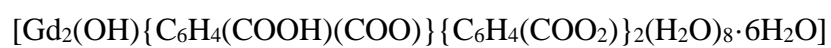


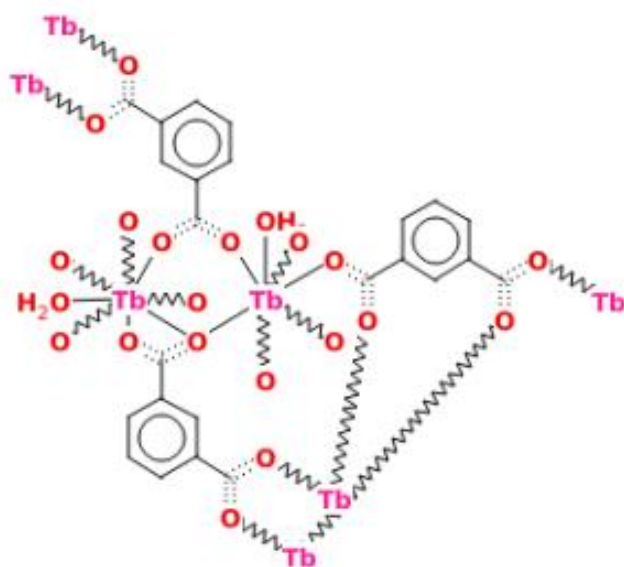


[51]



[52]

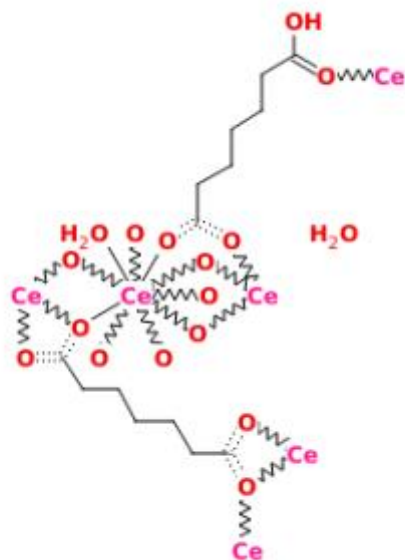




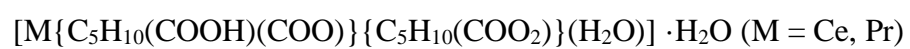
[53]

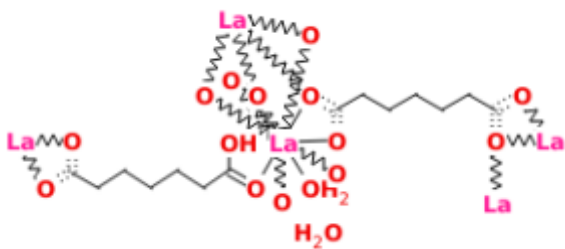
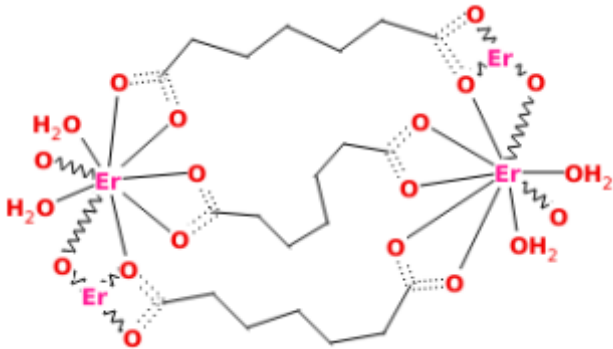


Composés contenant l'acide pimélique seul comme ligand



[54]



 <p data-bbox="367 526 1085 560">$[La\{C_5H_{10}(COOH)(COO)\}\{C_5H_{10}(COO_2)\}(H_2O)] \cdot H_2O$</p>	[55]
 <p data-bbox="446 1052 1005 1086">$[M_2\{C_5H_{10}(COO_2)\}_3(H_2O)_4] (M = Er, Tm)$</p>	[54]

En résumé, l'utilisation individuelle de l'acide isophtalique et de l'acide pimélique donne lieu à une diversité remarquable de structures de polymères, chacune offrant des propriétés uniques. Cependant, en combinant ces deux acides, nous pouvons exploiter une synergie potentielle entre leurs caractéristiques, ouvrant ainsi la voie à la conception de polymères hybrides aux propriétés optimisées et adaptées à diverses applications industrielles et technologiques.

Partie expérimentale

Chapitre I :
Matériels et méthodes

Ce chapitre aborde les différentes techniques de synthèses et de caractérisations ainsi que les matériels et les outils utilisés.

I.1 Verreries et outils :

Au cours des synthèses nous avons utilisé la verrerie et les outils suivants :

- Verre de montre • Spatules • Bêchers (10 ml, 25ml,50ml,100ml) • Éprouvette graduée
- Boites de pétri • Entonnoir • Papier filtre • Une pissette d'eau distillée • Mortier et pilon
- Ballon de 250 ml • Verreries de montage à reflux.

I.2 Accessoire de laboratoire :

- Les accessoires utilisés durant les synthèses sont illustrés dans les images ci-après :



Balance



pH- mètre



Agitateur magnétique



Autoclave



Étuve



Microscope optique

I.3 Techniques de caractérisation :

Les caractérisations effectuées sur les matériaux synthétisés sont résumées comme suit :

I.3.1. Spectroscopie IR :

I.3.1.1 Définition :

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique analytique puissante utilisée pour identifier et étudier les composés chimiques à partir de leurs vibrations moléculaires [56].

I.3.1.2 Principe :

Lorsqu'une molécule absorbe l'énergie des rayonnements infrarouge, ses liaisons moléculaires vibrent, entraînant un passage à un état excité. Cette absorption se traduit par des bandes caractéristiques dans le spectre IR, révélant les différentes fonctions présentes dans le composé organique examiné à des fréquences spécifiques. Cette mesure d'énergie absorbée par l'échantillon à chaque longueur d'onde est généralement affichée sous forme de spectre, montrant l'intensité de l'absorption en fonction du nombre d'onde [56].

Au cours de ce travail, les mesures IR ont été réalisées dans la plage des nombres d'ondes allant 400 et 4000 cm^{-1} par un spectromètre FTIR/ATR Perkin Elmer Spectrum II (du laboratoire LPCMC de l'université de Bejaia) (**Figure19**).



Figure 19: Spectromètre FTIR/ATR.

I. 3.2 Diffraction des rayons X sur poudre (DRXP):

I. 3.2.1 Définition :

Les rayons X ont été découverts en 1895 par le physicien allemand Röntgen. Ils ont été nommés ainsi parce que leur nature était inconnue à l'époque. Contrairement à la lumière ordinaire, les rayons X sont invisibles, se déplacent en ligne droite et affectent les films photographiques de la même manière que la lumière. Cependant, ils sont beaucoup plus pénétrants que la lumière et peuvent facilement traverser le corps humain, le bois, des pièces métalliques épaisses et d'autres objets opaques [57][58].

La diffraction des rayons X (DRX) sur des échantillons sous forme de poudre est une technique analytique utilisée pour identifier les phases cristallines des matériaux et pour déterminer leur structure cristalline par comparaison aux données présentes dans la littérature ou les bases de données.

Un fin broyage (**Figure 20**) est nécessaire pour l'analyse DRX sur poudre (DRXP) c'est une étape technique qui requiert précision et soin pour un échantillon bien préparé, ceci permet d'obtenir des données de diffraction fiables et reproductibles, cruciales pour l'identification des phases et la caractérisation structurale des matériaux [29].



Figure 20 : Processus de broyage manuel.

I.3.2.2 Principe :

Des rayons X percutent un cristal et interagissent avec ses atomes, provoquant la diffusion des rayons X dans toutes les directions. Cette diffusion est appelée diffraction [59]. Ces rayons sont caractérisés par des angles bien précis, appelés angles de diffraction des rayons X ou angles de Bragg.

Ces angles caractéristiques dépendent de la structure cristalline du matériau, c'est-à-dire de la disposition des atomes dans le cristal. En analysant les angles de diffraction des rayons X, il est possible de déterminer la distance entre les plans atomiques dans le cristal [60]. La technique de diffraction des rayons X obéit à la loi de Bragg, qui peut être exprimée par la relation :

$$n \lambda = 2 d \sin \theta$$

Où :

n est l'ordre de la diffraction.

λ est la longueur d'onde des rayons X.

d est la distance entre les plans atomiques du cristal.

θ est l'angle d'incidence (et de diffraction).

Le diffractomètre utilisé est Malvern PANalytical Empyrean (du centre de recherche CRAPC de Bejaïa) (**Figure 21**), le traitement des données a été réalisé à l'aide du logiciel OriginPro 9.6.



Figure 21: Diffractomètre des rayons X sur poudre.

I. 3.3 Analyse thermogravimétrique (ATG) :

I. 3.3.1 Définition :

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique d'analyse qui permet de suivre l'évolution de la variation de la masse d'un échantillon en fonction de la température (ou du temps) dans des conditions contrôlées [61].

I. 3.3.2 Principe :

Le principe de l'ATG repose sur la sensibilité de la balance sur laquelle l'échantillon est fixé, permettant ainsi de détecter les changements infimes de masse qui se produisent lors de processus thermiques comme la décomposition, la déshydratation ou d'autres réactions chimiques.

L'appareil d'analyse thermogravimétrique (ATG) repose sur un principe de mesure précis et minutieux. Au cœur de cet équipement se trouve un échantillon placé dans un porte échantillon spécialement conçu, suspendu à une balance de haute précision, un four capable de contrôler précisément la température, et d'un système de mesure de la température.

Pour les analyses thermiques effectuées au cours de ce travail nous avons utilisé l'appareil de marque Perkin-Elmer STA8000 (du centre de recherche CRAPC de Bejaïa et celui du laboratoire LPCMC de l'université de Bejaïa) (**Figure 22**).



Figure 22: Montage de l'appareil ATG utilisé (CRAPC).

I.4 Produits utilisés :

I.4.1 Choix de ligand :

I.4.1.1 L'acide isophtalique (H_{2ip}):

L'acide isophtalique ou l'acide benzène-1,3-dicarboxylique (**Figure 23**), appelé aussi acide m-phtalique de formule chimique $C_6H_4(COO)_2$ a une masse molaire de $M= 166,13$ g/mol, il est peu soluble dans l'eau et c'est un acide dicarboxylique rigide, Il est largement utilisé dans l'assemblage de polymères de coordination en raison de ses nombreux modes de coordination. L'acide isophtalique, en tant que dérivé de structure en position méta, agit comme un bon espaceur via le cycle benzénique ou il peut former des ponts courts via un groupement carboxylate [62].

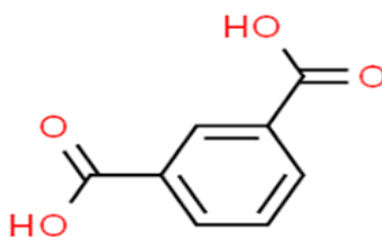


Figure 23: La structure de l'acide isophtalique.

Les structures résultantes avec cet acide démontrent une diversité de types de réseaux, y compris des réseaux 2D et 3D, selon les combinaisons de ligands et d'ions métalliques [63]. Son spectre IR et son diffractogramme DRX sont enregistrés au cours de ce travail pour nous permettre de démontrer sa coordination ou non dans les composés obtenus. Ils sont représentés dans les figures (**Figure 24** et **Figure 25**):

Le spectre IR de l'acide isophtalique est caractérisé par la présence de toutes les bandes de vibrations ou de déformations caractéristiques de ce ligand à savoir :

- La bande de vibration d'élongation ν (O-H) aromatique qui apparaît à 3062 cm^{-1} .
- La faible bande associée aux vibrations d'élongation ν (C-H) qui apparaît à 2872 cm^{-1} .
- Le pic intense caractéristique des vibrations ν (C=O) vers 1683 cm^{-1} .
- Le pic d'intensité moyenne typique de la vibration de déformation δ (O-H) à 1417 cm^{-1} .
- Le pic d'intensité moyenne vers 1610 cm^{-1} associé aux vibrations d'élongation ν (C=O) et ν (C=C).
- Le pic intense caractéristique de la vibration ν (C-C) vers 1267 cm^{-1} ainsi qu'un autre pic d'intensité moyenne typique de la vibration de déformation δ (C-C) à 919 cm^{-1} .
- Un pic fin et intense typique de la vibration de déformation δ (C-H) à 724 cm^{-1} [64][65].

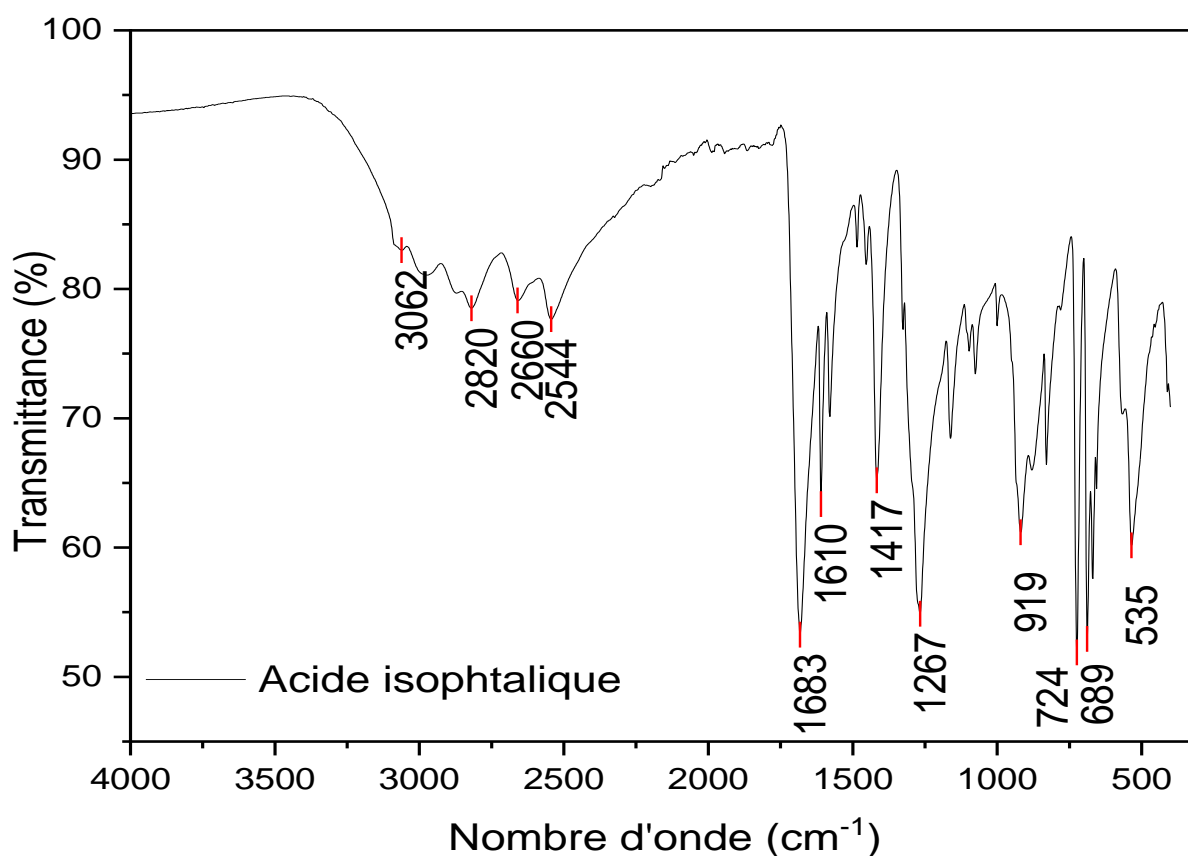


Figure 24: Spectre IR de l'acide isophtalique.

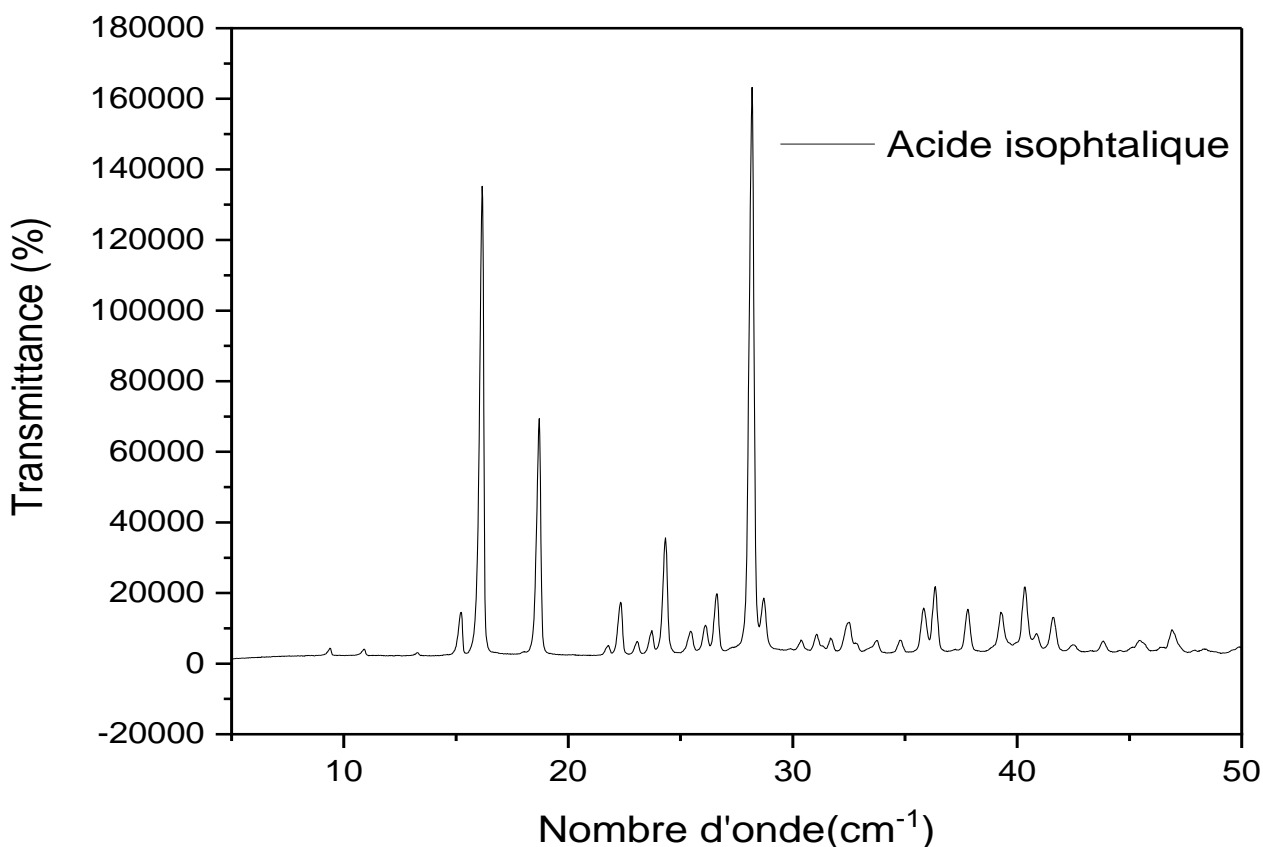


Figure 25: Diagramme DRXP de l'acide isophtalique.

I.4.1.2 L'acide pimélique (H_2pim) :

L'acide pimélique de formule $C_5H_{12}(COO)_2$ (**Figure 26**), poids moléculaire ($M=160,17$ g/mol), légèrement soluble dans l'eau et c'est un ligand carboxylate flexible [66], avec un nombre impair d'atomes de carbone. La flexibilité de ce ligand découle de sa chaîne carbonée linéaire, permettant une mobilité et rotation des liaisons C-C [67].

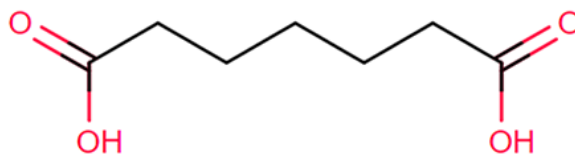


Figure 26 : La structure de l'acide pimélique.

Le spectre IR et le diffractogramme DRXP de l'acide pimélique sont représentés dans les figures suivantes (**Figure 27**) et (**Figure 28**):

Le spectre IR de l'acide pimélique est caractérisé par la présence de :

- Le spectre IR de l'acide pimélique exhibe aussi ses bandes caractéristique dont : La bande de vibration d'élongation ν (O-H) qui apparait vers 2936 cm^{-1} .
- Une bande faible associée aux vibrations d'élongation ν (C-H) qui se situé à 2872 cm^{-1} .
- Un pic intense caractéristique de la vibration ν (C=O) asymétrique vers 1687 cm^{-1} ainsi qu'une pic fine d'intensité moyenne typique de la vibration de déformation δ (O-H) à 1407 cm^{-1} .
- Les pics d'intensité moyenne présents vers 1300 et 1200 cm^{-1} sont propres aux vibrations des groupements ν (C=O).
- Un pic intense vers 911 cm^{-1} dû à la vibration δ (O-H) hors du plan et un pic de moyenne intensité vers 731 cm^{-1} dû aux vibrations ν (C-H) [65].

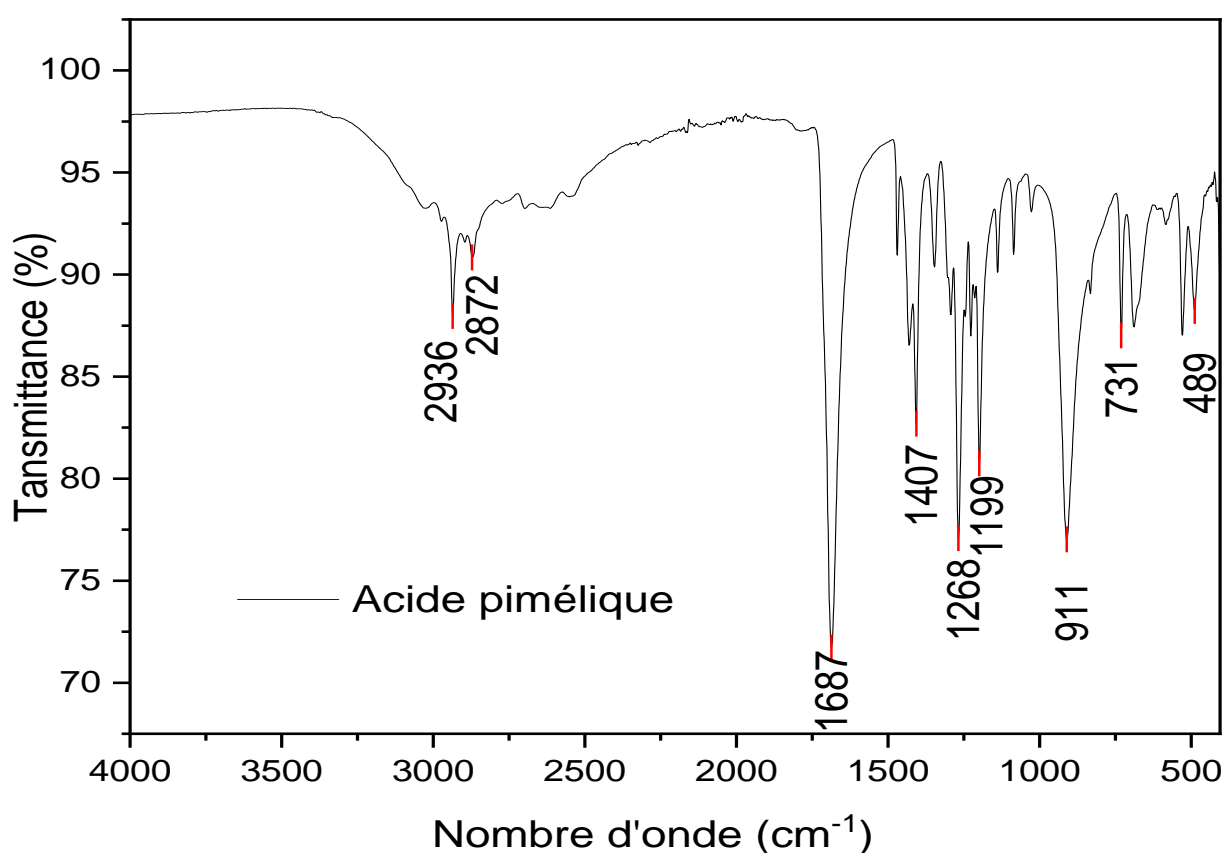


Figure 27: Spectre IR de l'acide pimélique.

Pareil pour cet acide, le diagramme DRXP nous permet de savoir si ce n'est pas l'acide qui se recristallise au cours des synthèses.

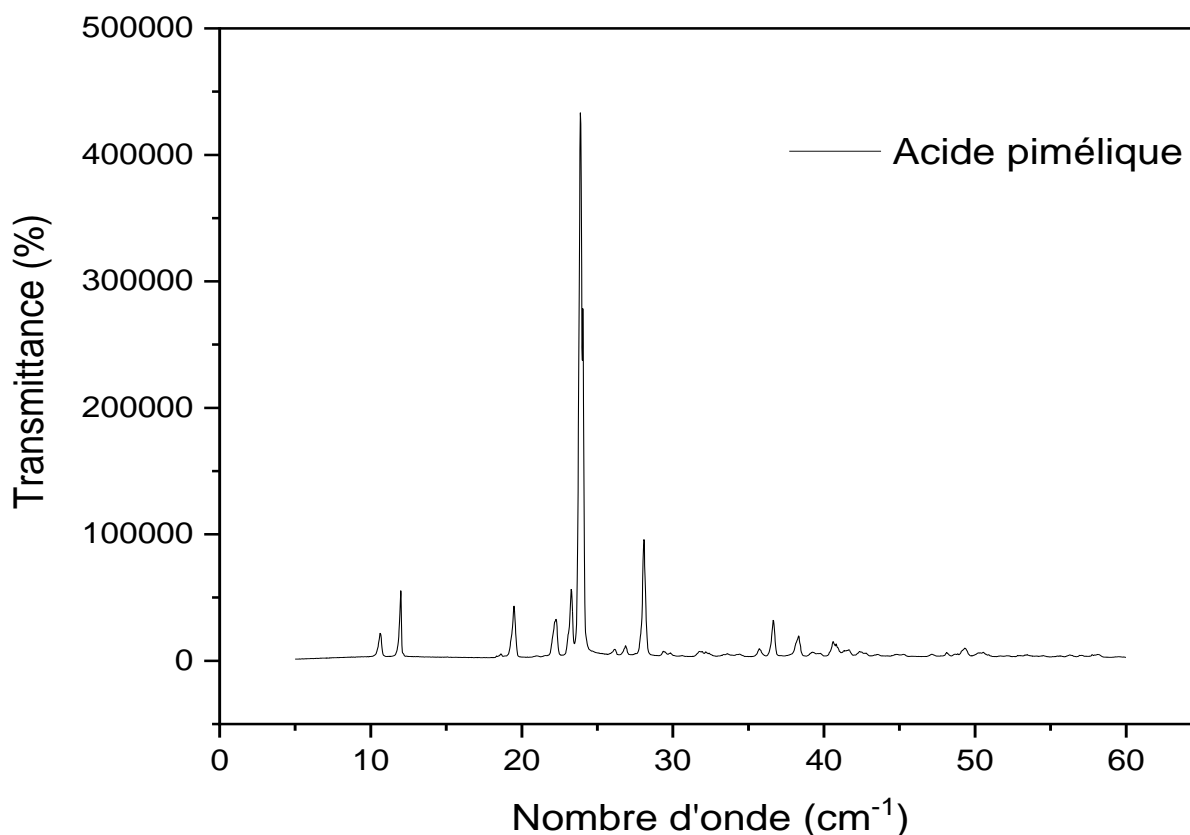


Figure 28: Diagramme DRXP de l'acide pimélique.

I.4.1.3 Le but et l'intérêt :

L'association de ligands rigides (R) et de ligands flexibles (F) conduit à une compétition entre les atomes d'oxygène entre ces deux catégories de ligands pour se lier aux ions lanthanides [68], l'acide pimélique, en tant que ligand flexible à longue chaîne va jouer le rôle d'espacer via sa longue chaîne carbonique et donc favoriser la formation des polymère de coordination, et l'acide isophthalique comme chromophore aromatique joue aussi le rôle d'espacer comme il pourra provoquer un effet d'antenne et donc des propriété luminescentes remarquables. l'association des deux pourrait former une nouvelle classe de polymères de coordination à base de lanthanides avec des caractéristiques très intéressantes [66].

I.4.2 Métaux utilisés :

I.4.2.1 Dysprosium :

Le dysprosium (**Tableau 6**) est un élément chimique appartenant à la série des lanthanides, il a été découvert par le chimiste français Paul-Émile Lecoq de Bois baudran en 1886. Le nom "dysprosium" vient du grec "dysprositos", qui signifie "difficile à obtenir", en référence à la difficulté rencontrée pour isoler l'élément pur [69]. L'intérêt de son utilisation dans ce travail

est d'avoir des polymères de coordinations originaux sous formes de monocristaux possédant des propriétés luminescentes dans les deux domaines d'émissions (proche IR et UV-Vis) [70].

Tableau 6 : Caractéristiques chimiques du dysprosium.

Symbole	Masse atomique	Masse molaire	Configuration électronique	Rayon atomique	Couleur
Dy	66	162,5g /mol	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²	175 pm	Argenté

I.4.2.2 Lanthane :

Le chimiste suédois Carl Gustaf Mosander a découvert le lanthane (**Tableau 7**) en 1839 lorsqu'il a analysé un minerai de cérium et a remarqué la présence d'un nouvel oxyde qu'il a isolé et nommé lanthana. Plus tard, il a réalisé que ce nouvel oxyde contenait en fait deux éléments différents, qu'il a nommés lanthane et didyme. Celui-ci tire son nom du mot grec "Lanthanein", qui signifie "être caché" en référence à sa difficulté à être séparé des autres éléments des terres rares lors de sa découverte [71]. Nous l'avons utilisé pour sa grande capacité à former des polymères de coordination sous formes de monocristaux.

Tableau 7: Caractéristiques chimiques du Lanthane.

Symbole	Masse atomique	Masse molaire	Configuration électronique	Rayon atomique	Couleur
La	57	138,91 g /mol	[Xe] 5d ¹ 6s ²	195 pm	Argenté

I.5 Techniques de synthèses :

I.5.1 Synthèses des chlorures de lanthanides :

Le début de la partie pratique a commencé par la synthèse des chlorures de lanthane (LaCl₃ 6H₂O) et de dysprosium (DyCl₃ 6H₂O) à partir des oxydes La₂O₃ et Dy₂O₃, respectivement. Ceci en raison de la difficulté de solubilité des oxydes de lanthanides dans les solutions aqueuses. Voici le mode de synthèse suivi pour la synthèse de LaCl₃·6H₂O :

- L'oxyde de La (2 g) est mis dans 25 ml d'eau dans un bécher de 50 ml qui doit être couvert par un verre de montre.
- Laisser agiter sous un chauffage de 60 °C jusqu'à ébullition.
- On rajoute de l'acide chlorhydrique concentré (HCl, 37%) goutte à goutte, on augmente un peu plus l'agitation jusqu'à ce que la solution soit limpide.
- En suite la solution est mise dans un rot à vapeur (**Figure 29**), celui-ci est mis en marche ainsi le chlorure de lanthane s'est formé et la solution s'est évaporée après environ 30 min.
- Le chlorure de lanthane formé est mis dans un ballon au quel on rajoute 20 ml d'éthanol pour un premier lavage.

f) On le met sous reflux pendant 1 heure à 80°C.

g) Puis afin d'éliminer les molécules d'eaux restantes dans le chlorure formé, on remet le mélange dans l'évaporateur rotatif.

h) Une fois que l'éthanol s'est totalement évaporé avec le reste des molécules d'eaux, on rajoute au chlorure formé 30 ml d'éther, on laisse reposer pendant une heure pour une bonne cristallisation.

i) Enfin, le chlorure formé est récupéré par une filtration sous vide. Ensuite, il est laissé sécher à la température ambiante dans un dessiccateur.

La synthèse du $\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a été réalisée suivant le même mode opératoire que celui de la synthèse du $\text{LaCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.



Figure 29: Évaporateur rotatif.

I.5.2 Synthèse des complexes de coordination via la technique hydrothermale :

La synthèse hydrothermale est une méthode de préparation des matériaux qui implique l'utilisation de l'eau comme solvant dans un récipient clos appelé autoclave, elle se déroule à haute température et haute pression pour faciliter les réactions chimiques. Ce procédé est particulièrement utile pour la synthèse de minéraux et de matériaux céramiques ainsi que pour les polymères de coordination à l'état cristallin [72].

I.5.2.1 Principe de la synthèse hydrothermale :

La synthèse hydrothermale implique généralement les étapes suivantes :

1. Préparation de la solution de départ.

2. Réaction sous haute température et pression : La solution est scellée dans un autoclave, l'intérieur de ce dernier est souvent revêtu de matériaux inertes comme le téflon pour éviter la corrosion par les solutions chimiques agressives. Cela garantit que les réactions

chimiques ne sont pas contaminées par des éléments provenant des parois de l'autoclave, le mélange est donc chauffé à une température supérieure à celle de l'ébullition de l'eau entre 100 et 300 °C à pression atmosphérique [45][46].

3. **Cristallisation** : Sous ces conditions, les réactifs se dissolvent, migrent et précipitent pour former des cristaux ou des particules fines.
4. **Refroidissement et récupération** : Une fois la réaction terminée, l'autoclave est refroidi lentement, les produits formés sont ainsi récupérés par filtration ou décantation.

I.5.2.2 Paramètres clés de la synthèse hydrothermale :

- **Température et pression** : Ce sont les paramètres les plus cruciaux. Ils déterminent le taux de dissolution des réactifs, la vitesse de réaction et la taille des cristaux.
- **Temps de réaction** : Le temps que les réactifs passent sous conditions hydrothermales influence la croissance des cristaux.
- **Concentration des réactifs** : La concentration initiale des réactifs dans la solution peut influencer la taille et la morphologie des cristaux.
- **pH de la solution** : Le pH peut être ajusté pour influencer la solubilité des réactifs et la nature des produits formés [72].

I.5.2.3 Avantages de la synthèse hydrothermale :

- Contrôle précis de la morphologie et de la taille des particules [74].
- Pureté et cristallinité élevées [75].
- Conditions de réaction relativement douces [76].
- Production de matériaux difficiles à synthétiser par d'autres méthodes [73].
- Économie d'énergie et respect de l'environnement [74].

I.6 Synthèses réalisées au laboratoire :

L'objectif de ce travail est de synthétiser des polymères de coordination PCs originaux contenant le ligand isophthalate et le ligand pimélate, Nous avons donc optimisé les conditions de cristallisation en faisant varier quelques paramètres tels que la température, le temps de séjour à l'étuve, les rapports molaires pour les différentes manipulations effectuées, Les composés ont été synthétisés à partir d'un mélange de sel de lanthanides ($\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ($\text{Ln} = \text{La}(1), \text{Dy}(2)$), d'acide isophthalique et de l'acide pimélique.

Les synthèses sont réalisées en adoptant pratiquement le même mode opératoire : les paramètres variés sont le temps de séjours à l'étuve, l'équivalence et la concentration ainsi que la température de chauffage.

1^{ère} étape de synthèse :

Dans un bécher de 25 ml, On introduit la quantité spécifiée de l'acide isophtalique dans 10 ml d'eau distillée et on agite pendant 1h (**Figure 30**), puis on rajoute le sel métallique ($\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ($\text{Ln} = \text{La}$ ou Dy) et on laisse agiter pendant 30 min de plus, puis on rajoute l'acide pimélique, la solution est encore maintenue sous agitation pendant 15 min, le pH du mélange est ensuite ajusté par l'ajout de quelques gouttes d'une solution aqueuse de NaOH (5M), jusqu'aux alentours de 4,5. On observe pratiquement pour toutes les synthèses une solution trouble avec formation d'un précipité blanc au fond du bécher.



Figure 30: Étape d'agitation.

Quelques mélanges préparés ont subi une filtration avant la 2^{ème} étape de synthèse afin de savoir s'il y avait une réaction de complexation à la température ambiante ou si les précipités du processus d'agitation empêchaient la réaction de complexation à l'intérieur des autoclaves.

2^{ème} étape de synthèse :

On verse la solution préparée dans un récipient en téflon de 25 ml, qui est ensuite inséré dans un autoclave métallique puis on met ce dernier dans l'étuve à une température et une durée déterminées, la partie synthèse se termine par un refroidissement long de $10^\circ/\text{h}$ jusqu'à la température ambiante. Ainsi les produits formés sont récupérés (**Figure 31**) par filtration et séchés à la température ambiante.

Le filtrat est placé dans l'étuve à 30°C jusqu'à recristallisation, cette dernière étape est répétée jusqu'à ce que ce filtrat soit totalement évaporé.



Figure 31 : Récupération des produits après le séjour à l'étuve.

Chapitre II :
Résultats et discussions

Différentes techniques de caractérisations ont été réalisées au cours de ce travail dont la spectroscopie IR, la diffraction des rayons X sur poudre et l'analyse thermogravimétrique. En s'appuyant sur les résultats obtenus, nous avons pu sélectionner **6** séries de composés.

Les tableaux présentés ci-dessus résument les conditions des synthèses effectuées pour les **6** séries ainsi que les observations retenues vers la fin des synthèses. Dans ce qui suit : **H₂ip** : acide isophtalique et **H₂pim** : acide pimélique.

Les diagrammes de diffraction des rayons X simulés des polymères de coordination existants en littérature ont été obtenus par simulation en utilisant le logiciel Mercury à partir de leurs fichiers CIF obtenus par leurs résolutions structurales.

II.1 Résultats et discussions sur la série 1 (La /ip /pim/H₂O) :

II.1.1 Conditions de synthèses (La/ip/pim/H₂O) :

La synthèse de cette série de composés est réalisée en utilisant le chlorure de lanthane comme précurseur de base avec le H₂pim et H₂ip tout en variant les équivalences molaires ainsi que la température et la durée de chauffage au four, voir le (Tableau 8).

Tableau 8 : Conditions de synthèses de la série 1 (La/ip/pim/H₂O) et observations.

Synthèses	Lanthanides	L'équivalence Ln /H ₂ ip/H ₂ pim	La quantité (mmol) Ln /H ₂ ip/H ₂ pim	pH de la solution	Séjour au four	Observations
ZC23F1	LaCl ₃ 6H ₂ O	1/1,5/1,5	0,5/0,75/0,75	4,5	180°C/5J	Poudre blanche brillante + cristaux sous forme d'aiguilles
ZC28F1		1/1,5/1,5	0,5/0,75/0,75	4,4	150°C/5J	
ZC31F1		1/2/1	0,5/1/0,5	4,57	180°C/2J	
ZC36F1		1/2/1	0,5/1/0,5	4,42	150°C/5J	
ZC38F1		1/1,5/1	0,5/0,75/0,5	4,53	150°C/5J	

II .1.2 Spectroscopie infrarouge :

Les spectres IR des composés classés dans la série 1 sont similaires (Figure 32), ils sont interprétés en comparaison à ceux de la littérature :

- Une bande centrée à 3291 cm⁻¹ correspondant à la bande de vibration d'élongation $\nu(\text{O-H})$ des molécules d'eau, de coordination [43][46][47].
- Une bande très faible apparaît vers 2923 cm⁻¹ (incluse dans la grande bande sous forme d'un petit épaulement) correspondant à la bande de vibration d'élongation de la liaison $\nu(\text{C-H})$ aromatique, la vibration de déformation hors du plan du même groupement $\gamma(\text{C-H})$

se manifeste par un pic intense et fin vers 737 cm^{-1} , indiquant la présence du ligand isophthalate.

- La présence des pics correspondant aux vibrations d'élongation caractéristiques du groupe carboxyle (COO^-) est confirmée par la vibration d'élongation asymétrique vers 1597 et 1498 cm^{-1} et vibration d'élongation symétrique vers 1372 et 1436 cm^{-1} .
- Le pic qui apparaît aussi à 1498 cm^{-1} peut être attribué aux vibrations d'élongation de double liaison $\text{C}=\text{C}$ aromatique [29].
- Un faible pic apparaît vers 1079 cm^{-1} , il est dû à la présence de la vibration de la simple liaison $\text{C}-\text{C}$ du ligand pimélate [29].
- La présence du pic vers 431 cm^{-1} correspond à la présence de la liaison $\text{Ln}-\text{O}$, confirmant la coordination métal/ligands.

L'absence de bandes fortes allant de 1690 à 1730 cm^{-1} attribuées au groupement carboxylique protonés indique que tous les groupements carboxylique des ligands H_2ip et H_2pim ont été complètement déprotonés [63]. Les bandes caractéristiques des ligands H_2ip et H_2pim montrent la coordination des deux ligands.

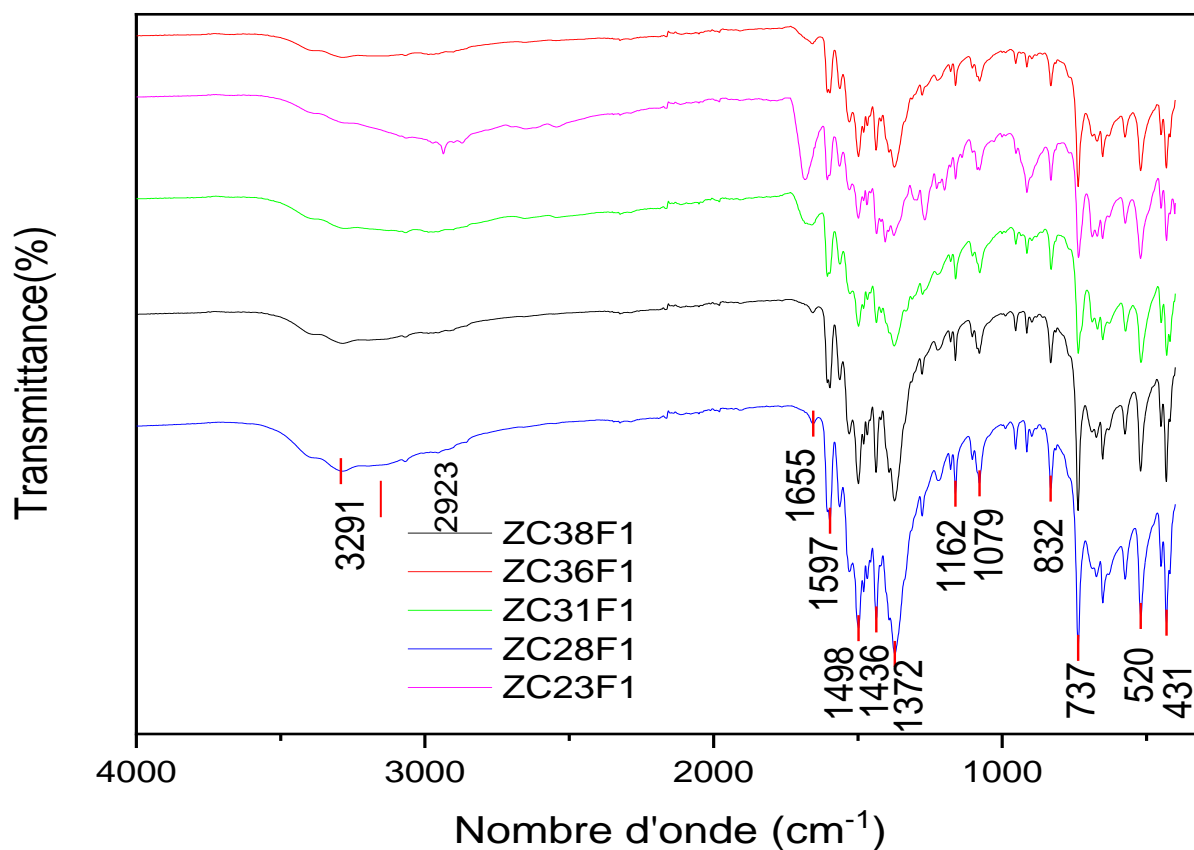


Figure 32 : Spectres IR des composés de la série 1.

II .1.3 Diffraction des rayons X sur poudre (PXRD) :

Les diffractogrammes des composés classés dans la **série 1** sont représentés sur la (**Figure 33**), l'analyse de ces diffractogrammes montre que les composés de la **série 1** sont isostructuraux, l'allure de ces diagrammes et l'apparition de pics fins et intenses montre que ces composés sont cristallins. En comparant leurs DRXP à ceux des deux acides utilisés, on constate que ce ne sont pas les acides qui se sont recristallisés (**Figure 34**)

La comparaison de ces diagrammes avec ceux des composés contenant le ligand pimélate ou l'isophthalate rapportés dans la littérature (**Figure 35**, **Figure 36**) montre que cette série de composés est originale.

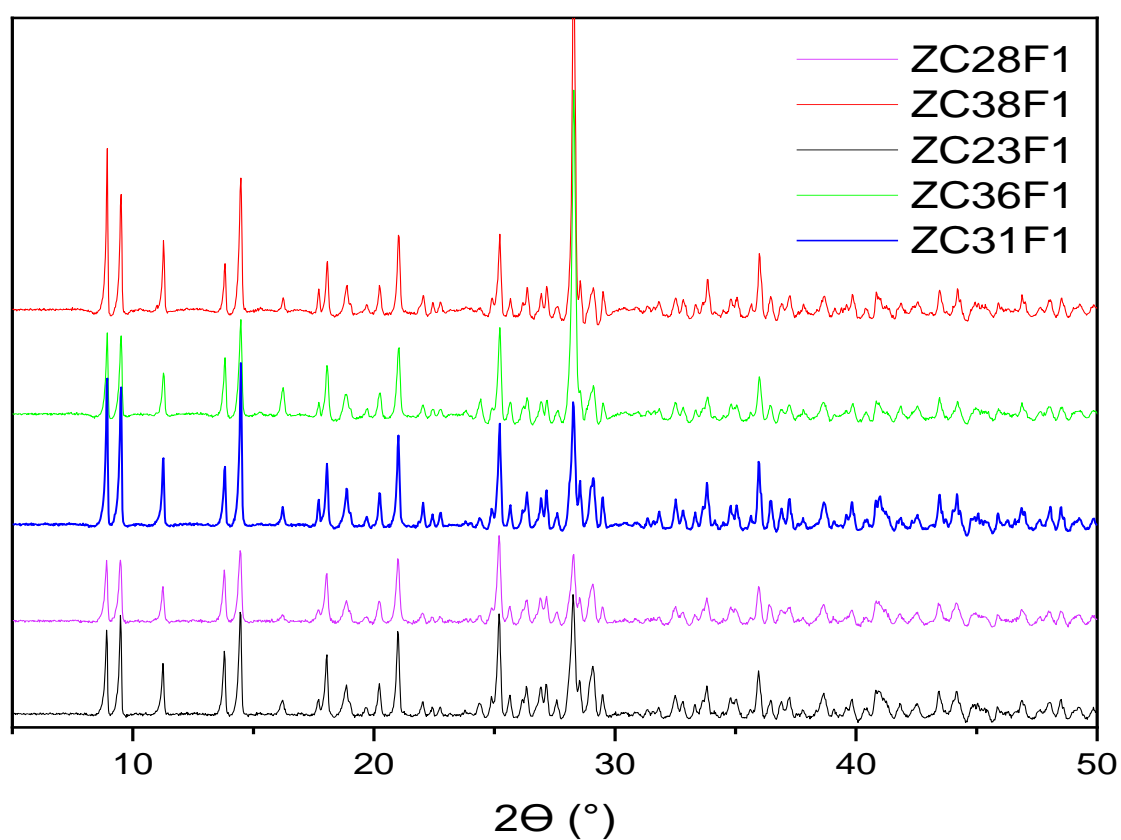


Figure 33 : Diffractogrammes des composés de la **série 1**.

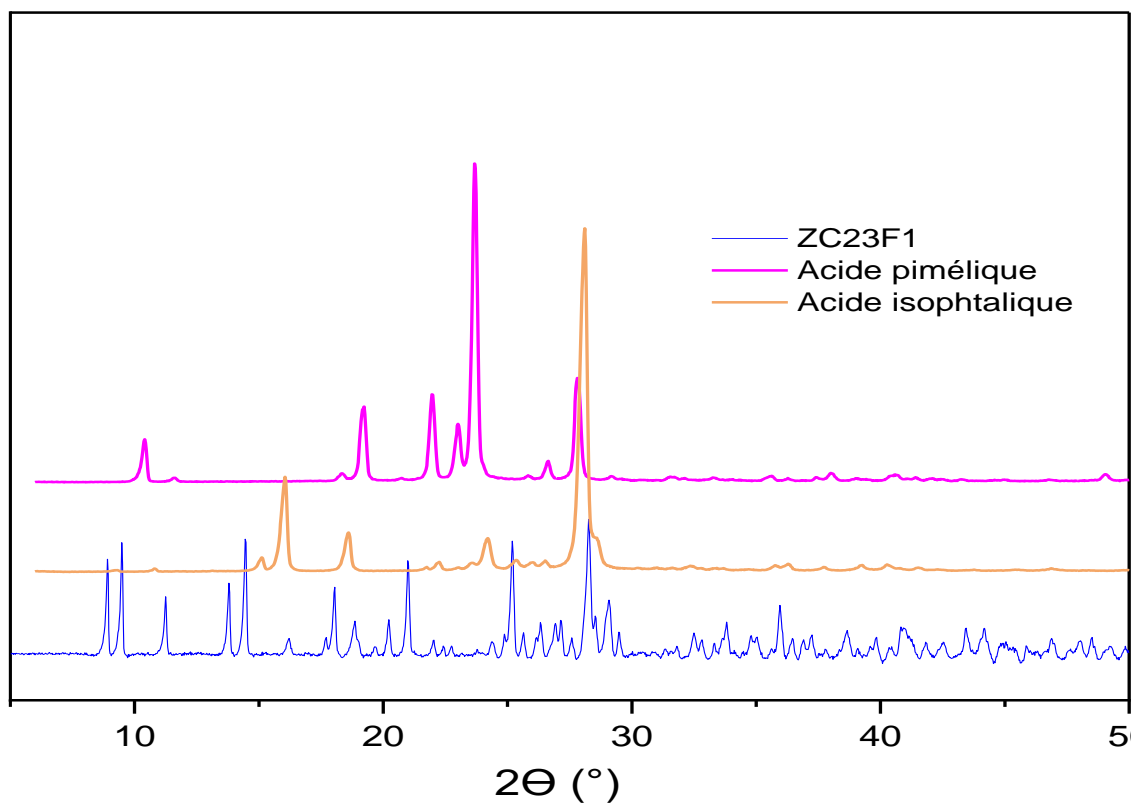


Figure 34 : Comparaison des diagrammes DRXP de la **série 1** avec les diagrammes DRXP des deux acides (H_2ip) et (H_2pim).

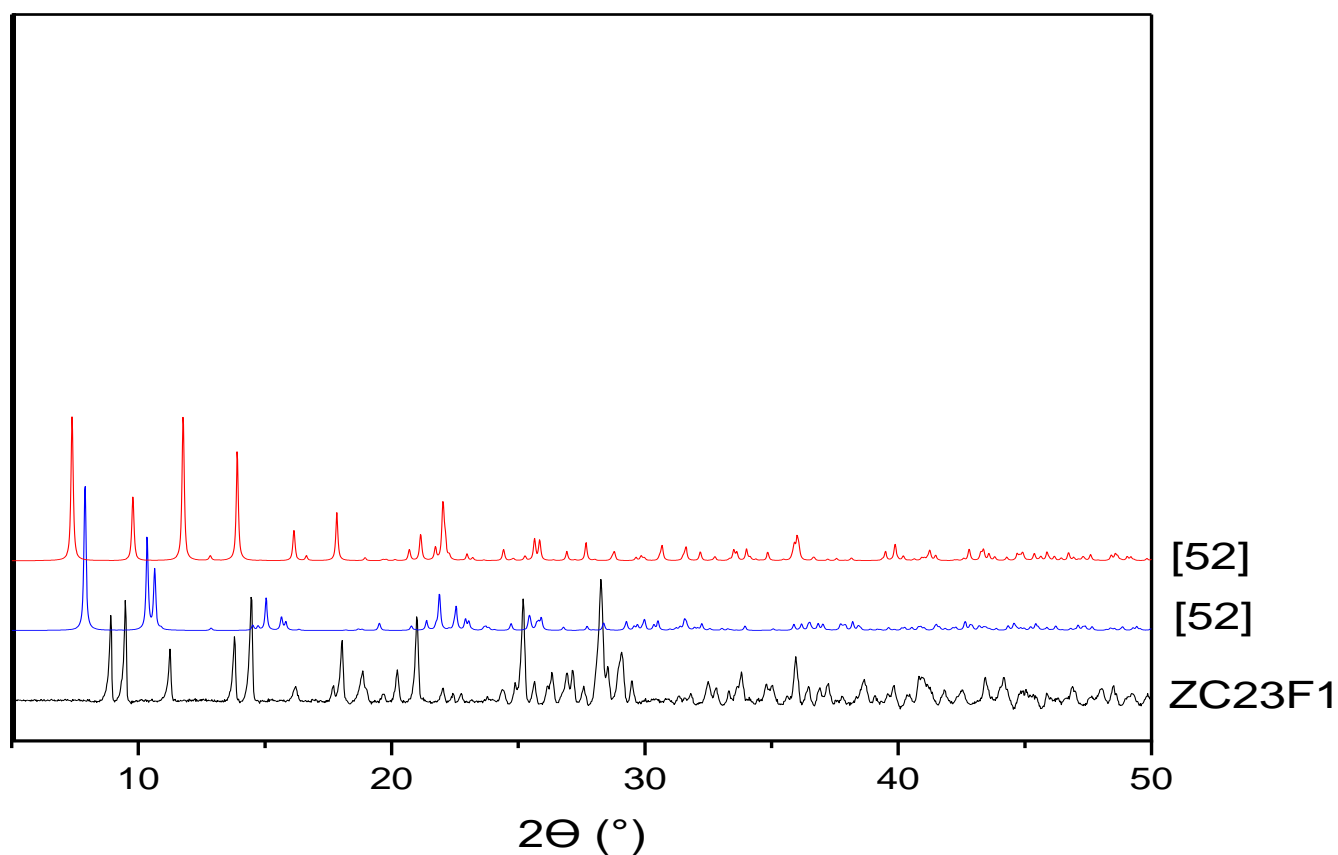


Figure 35 : Diagrammes DRXP présents dans la littérature des complexes contenant le ligand pimélate ($Ln\ pim$) comparés aux diagramme DRXP de la **série 1**.

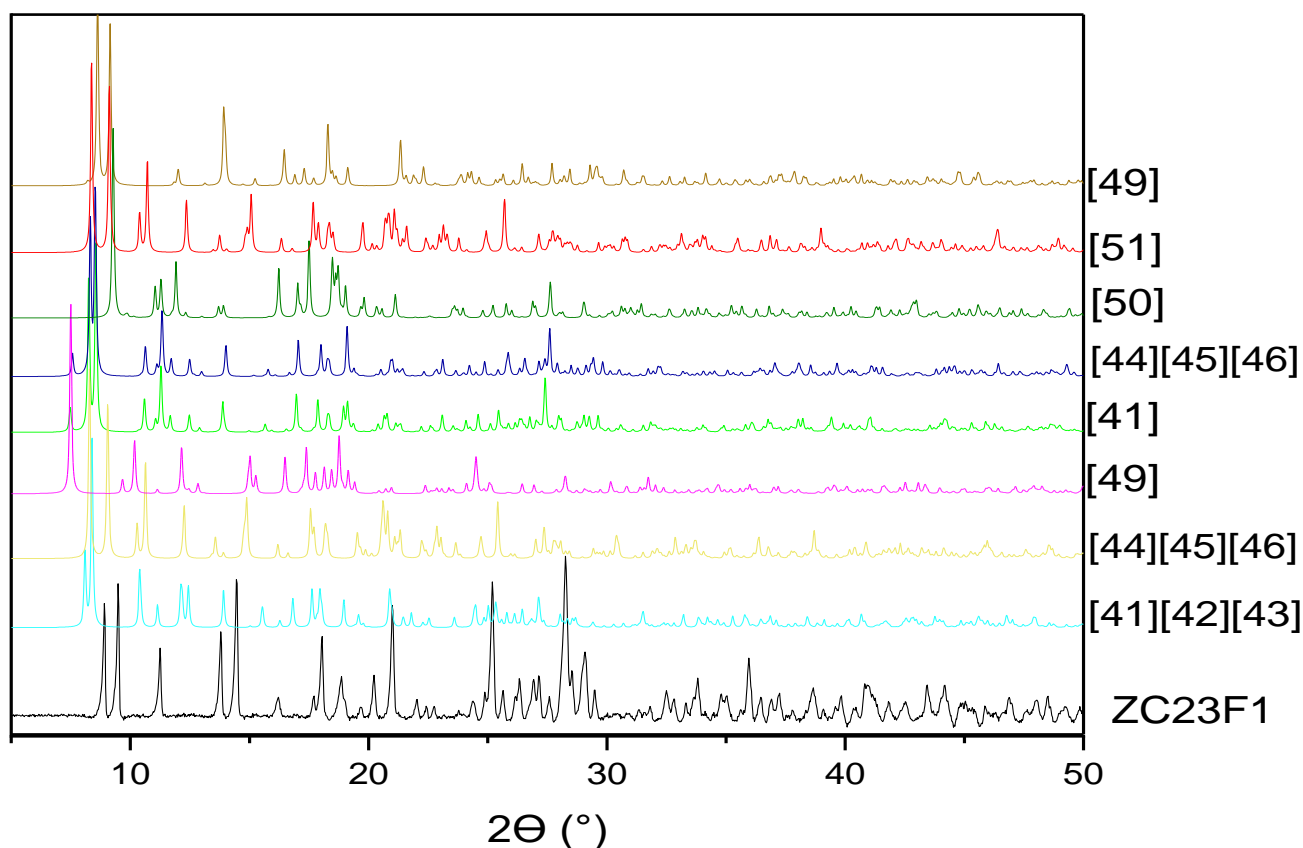


Figure 36: Diagrammes DRXP présents dans la littérature des complexes contenant le ligand isophthalate (Ln ip) comparés au diagramme DRXP de la **série 1 (ZC23F1)**.

II .1.4 Analyse thermogravimétrique (ATG) :

Étant donné que les composés de la **série 1** sont des isostructuraux, un seul sera analysé (**ZC23F1**) par ATG. Le comportement thermique de celui-ci (**Figure 37**) montre que ce composé se décompose en quatre étapes :

Une première perte de masse d'environ (5,1 %) qui commence vers 109°C, peut probablement être causé par une perte d'une molécule d'eau de coordination, ce qui explique la présence de la bande centré à 3291 cm^{-1} dans son spectres IR.

Une deuxième perte de masse d'environ (30,8 %) qui commence à partir de 249 °C peut s'expliquer par la dégradation du ligand flexible (pim) en premier lieu.

La troisième perte de masse est de (28,78 %), elle se fait à partir de 414°C, on suppose que c'est dû à la décomposition du ligand rigide (ip).

À partir de 620°C, le composé subi une dégradation complète (6,82%) jusqu'à l'obtention de l'oxyde de lanthane (La_2O_3) de 28,5% comme résidu final.

Cette analyse s'ajoute à l'analyse IR pour affirmer la présence des deux ligands dans la structure cristalline.

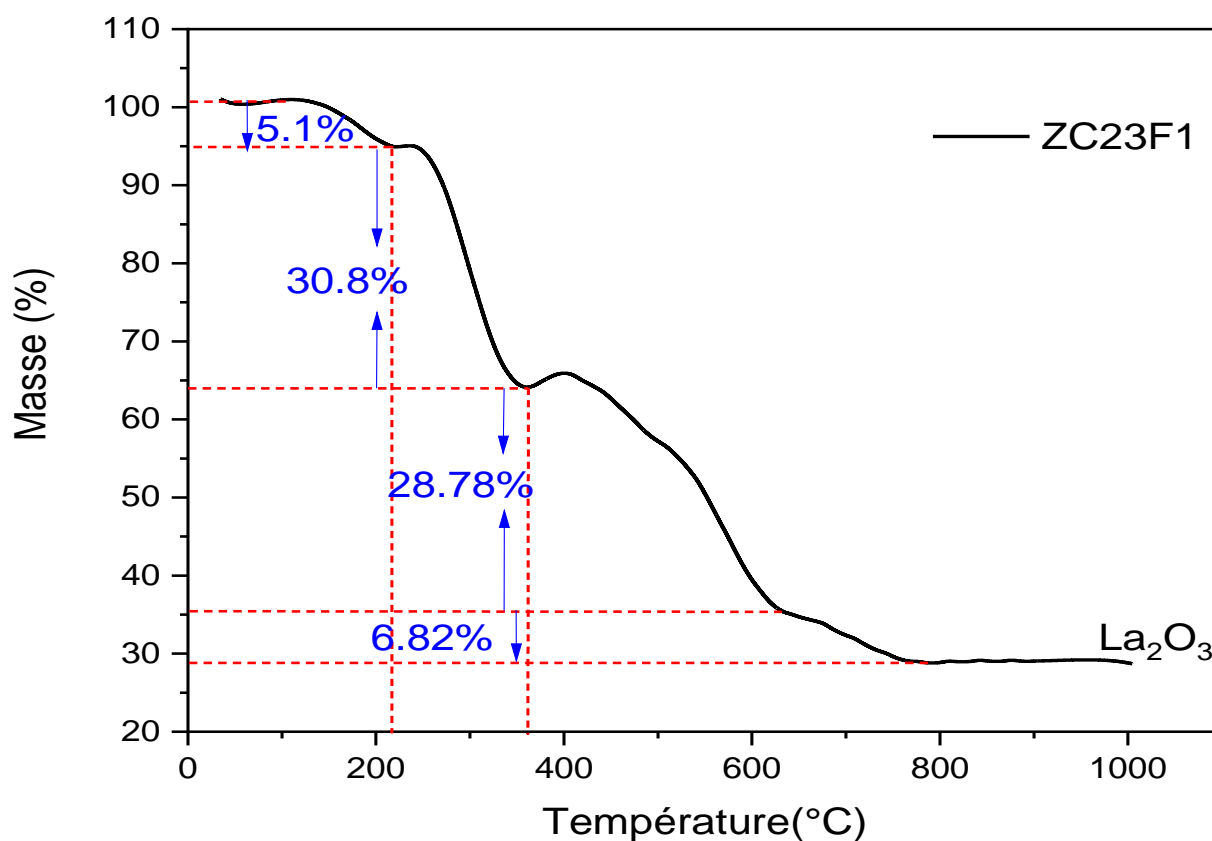


Figure 37 : Thermogramme du composé ZC23F1 appartenant à la série 1.

II .1.5 Conclusion :

Dans cette 1^{ère} série on remarque que le lanthane donne une structure stable malgré la variation des rapports molaires, la température et du séjour au four.

II.2 Résultats et discussions sur la série 2 (Ln /ip /pim/H₂O) (Ln = Dy, La):

II.2.1 Conditions de synthèses (Ln /ip /pim/H₂O) (Ln = Dy, La) :

La synthèse de cette série de composés est réalisée en utilisant le chlorure de lanthane et le chlorure de dysprosium comme précurseur de base avec le H₂pim et H₂ip tout en variant les équivalences molaires ainsi que la durée de chauffage au four, voir le (Tableau 9).

Tableau 9 : Conditions de synthèses de la série 2 (La /ip /pim/H₂O) / (Dy /ip /pim/H₂O) et observations.

Synthèses	Lanthanides	L'équivalence Ln /H ₂ ip/H ₂ pim	La quantité (mmol) Ln /H ₂ ip/H ₂ pim	pH de la solution	Séjour au four	Observations
ZC 39F1	DyCl ₃ 6H ₂ O	1/1,5/1	0,5/0,75/0,5	4,34	150°C/5J	Poudre blanche brillante + cristaux
ZC8F1	LaCl ₃ 6H ₂ O	1/1,5/1,5	0,5/0,75/0,75	4,37	150°C/3J	sous forme d'aiguilles

II.2.2 Spectroscopie infrarouge :

Les deux spectres de cette série de composés sont identiques (**Figure 38**), ils présentent :

- Une bande moyenne centrée à 3288 cm⁻¹ correspondant à la bande de vibration d'élongation $\nu(\text{O-H})$ des molécules d'eau de coordination.
- La présence du ligand isophthalate peut être confirmée par la présence d'une bande centrée à 3073 cm⁻¹ attribuée aux fréquences de vibration de la liaison $\nu(\text{C-H})$ aromatique [44], ainsi que par deux pics vers 737 et 832 cm⁻¹ correspond à la vibration de déformation hors du plan de la liaison $\gamma(\text{C-H})$, tandis que celles dans le plan sont observées aux environs de 1079 cm⁻¹, quant à la vibration d'élongation de la double liaison (C=C), elle est observée vers 1473 cm⁻¹.
- Les petits épaulements présents aux environs de 3069 et 2858 cm⁻¹ correspondent aux vibrations d'élongation symétrique et asymétrique de la liaison (C-H) du ligand pimélate.
- La présence des bandes de vibration d'élongation caractéristiques du groupe carboxyle COO⁻ est confirmée par la présence d'un pic vers 1606 cm⁻¹ qui correspond à la vibration d'élongation asymétrique et par la présence de deux pics vers 1498 et 1437 cm⁻¹ qui peuvent être attribués aux vibrations d'élongation symétrique [49].
- Un faible pic dû à la vibration de la simple liaison (C-C) du ligand pimélate est observé vers 1079 cm⁻¹.
- La présence de la liaison de coordination Ln-O est confirmée par la présence du pic vers les faibles nombres d'ondes à 431 cm⁻¹.

La présence des bandes caractéristiques montre que les deux ligands se sont coordonnés.

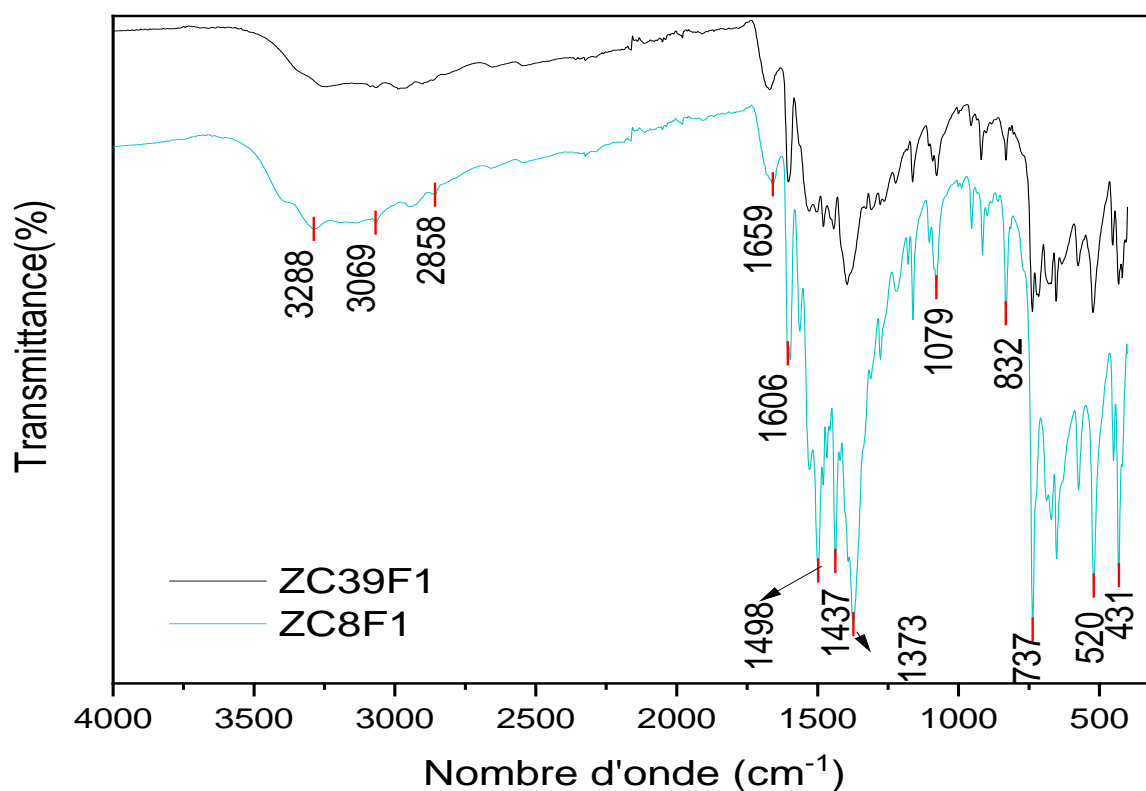


Figure 38 : Spectres IR des composés de la série 2.

II .2.3 Diffraction des rayons X sur poudre (PXRD) :

L'isostructuralité des composés de la série 2 a été vérifiée par DRX sur poudre :

Les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre représentés dans la (Figure 39) indiquent que les poudres microcristallines obtenues en utilisant les deux sels métalliques à base de Dy^{3+} et de La^{3+} sont isostructurales. La comparaison entre les diffractogrammes de cette série de composés à ceux des diacides utilisés confirme la coordination des ligands aux métaux (Figure 40) et à ceux des travaux antérieurs montre que ces composés sont originaux (Figure 41 et Figure 42).

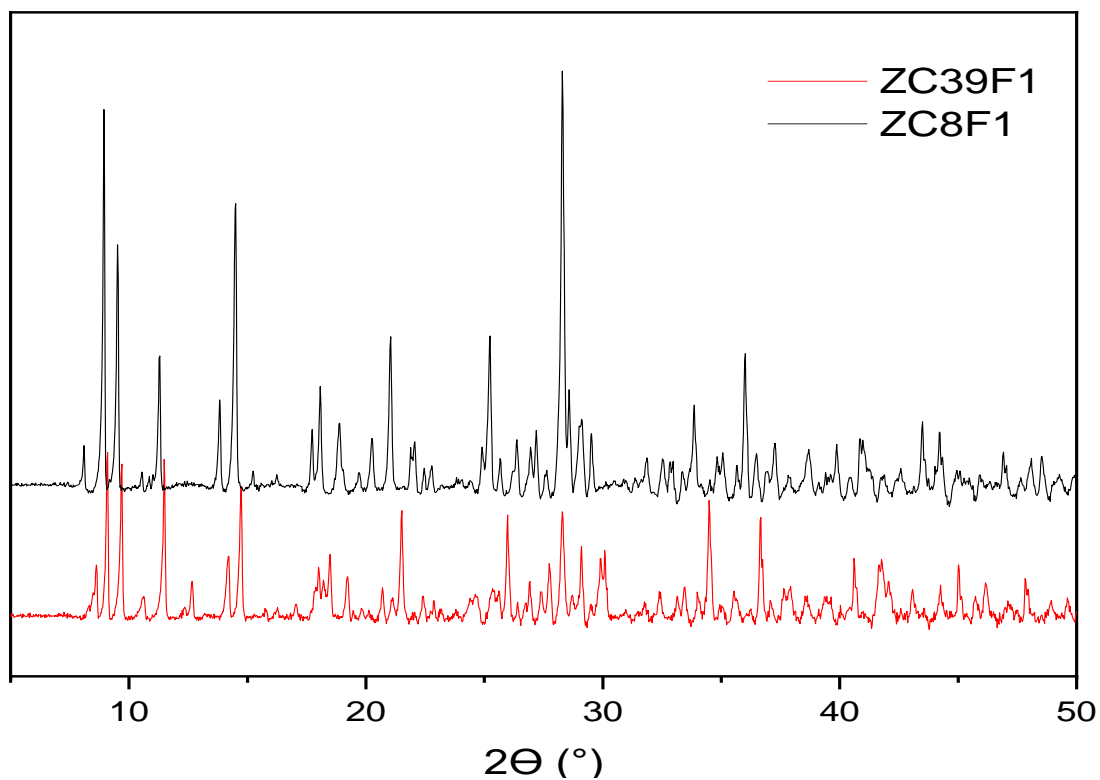


Figure 39 : Diffractogrammes des composés de la série 2.

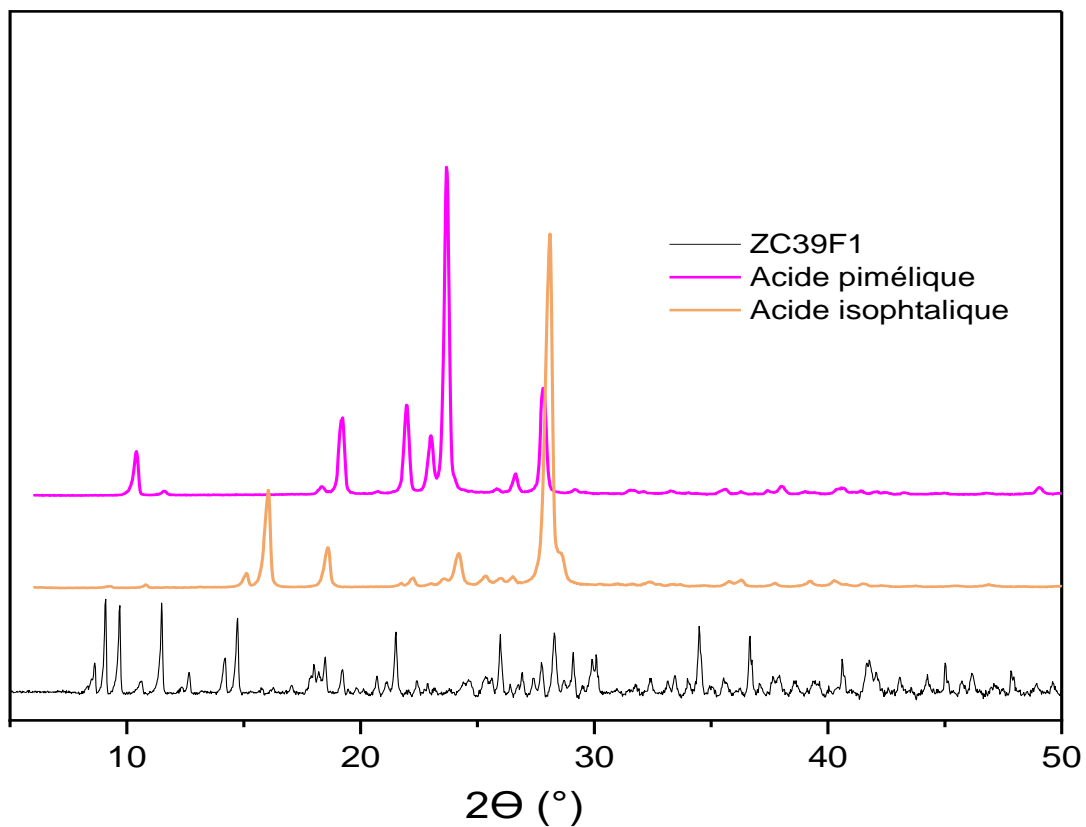


Figure 40 : Comparaison des diagrammes DRXP de la série 2 avec les diagrammes DRXP des acides (H_2ip) et (H_2pim).

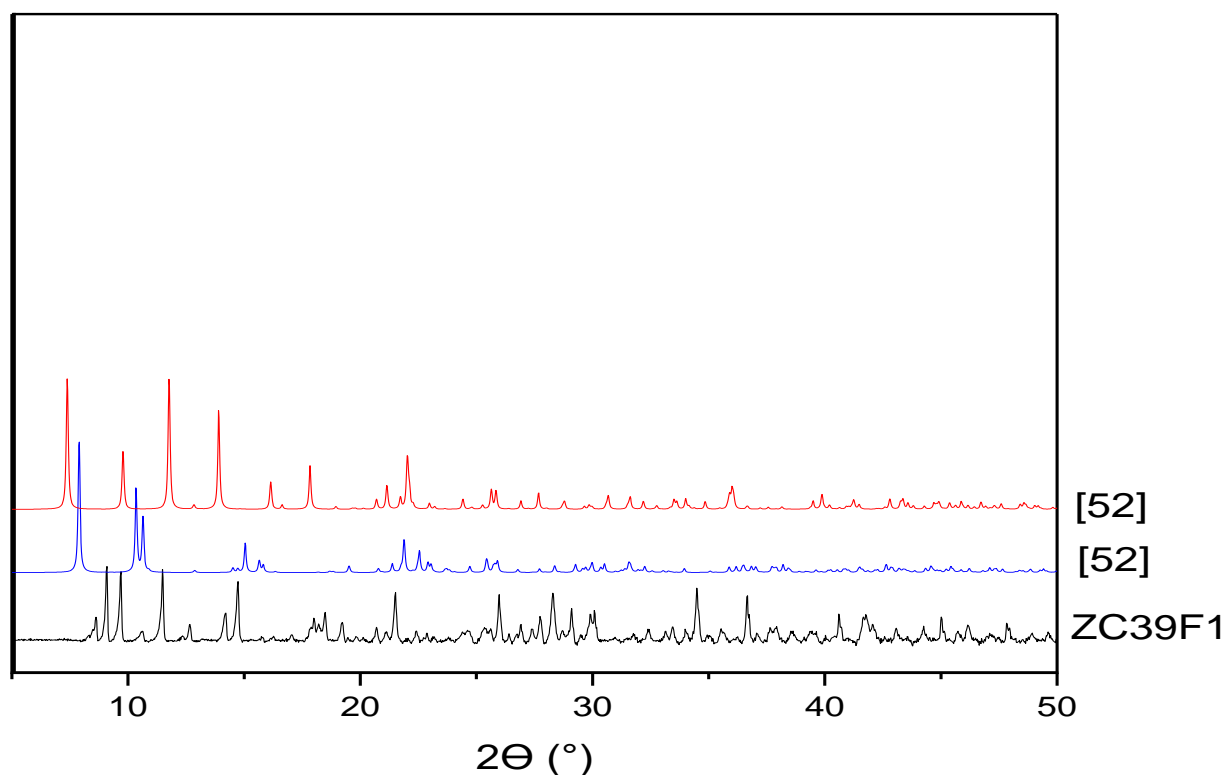


Figure 41 : Diagrammes DRXP présents dans la littérature des complexes contenant le ligand pimélate (Ln pim) comparés au diagramme DRXP de la série 2 (ZC39F1).

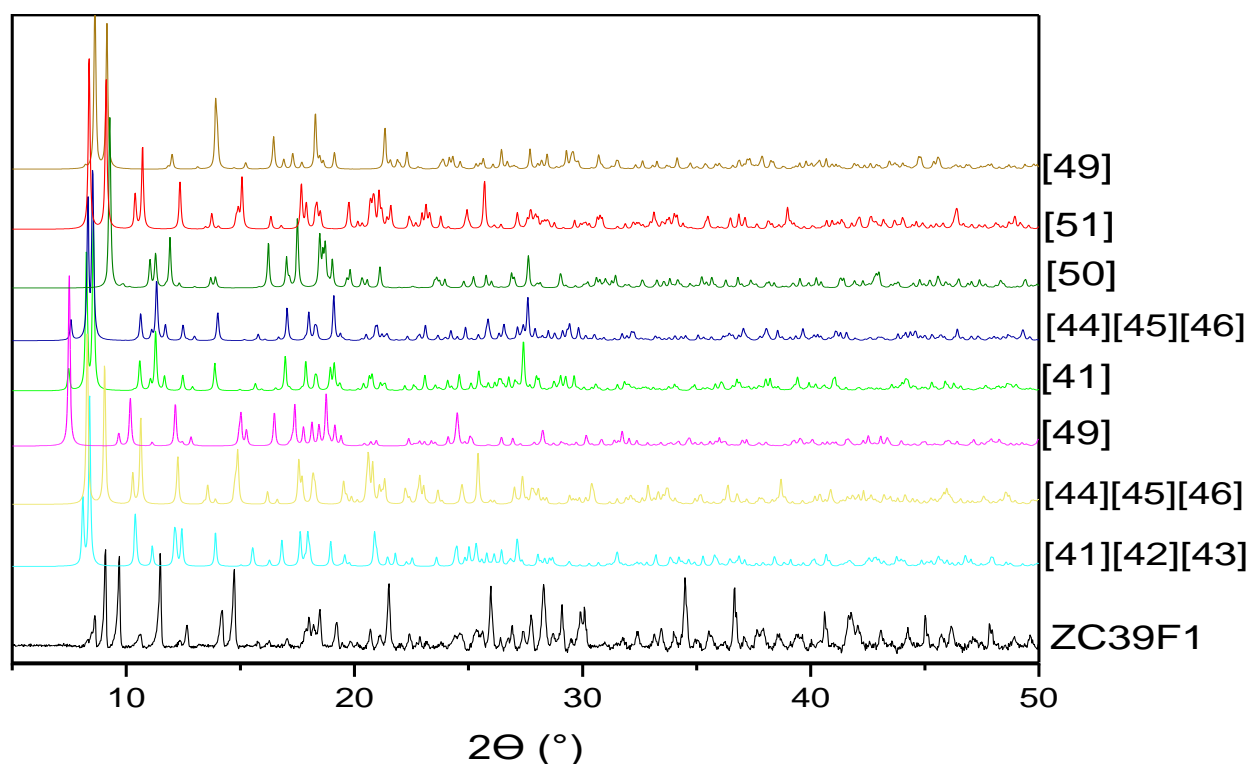


Figure 42: Diagrammes DRXP présents dans la littérature des complexes contenant le ligand isophthalate (Ln ip) comparés au diagramme DRXP de la série 2 (ZC39F1).

II.2.4 Analyse thermogravimétrique (ATG) :

Seul le thermogramme du composé **ZC8F1** sera présenté (**Figure 43**), celui-ci montre que les deux complexes de la **série 2** se décomposent en quatre étapes :

Le composé commence à perdre des molécules d'eau de coordination dans le domaine (137-209°C) avec une perte de masse de (6,11 %), ce qui confirme donc la présence de la large bande vers 3200 cm^{-1} sur le spectre IR.

La deuxième et la troisième perte de masse s'effectue entre (209-625°C), celles-ci correspondent la décomposition de la partie organique(ligands) du produit obtenu.

La quatrième étape une perte de masse de (10,8%) entre (625-770°C) peut être le résultat de la décomposition complète du reste de la partie organique, le résidu final de 31,4% qui correspond à l'oxyde de lanthane (La_2O_3) est obtenu à partir de 770 °C.

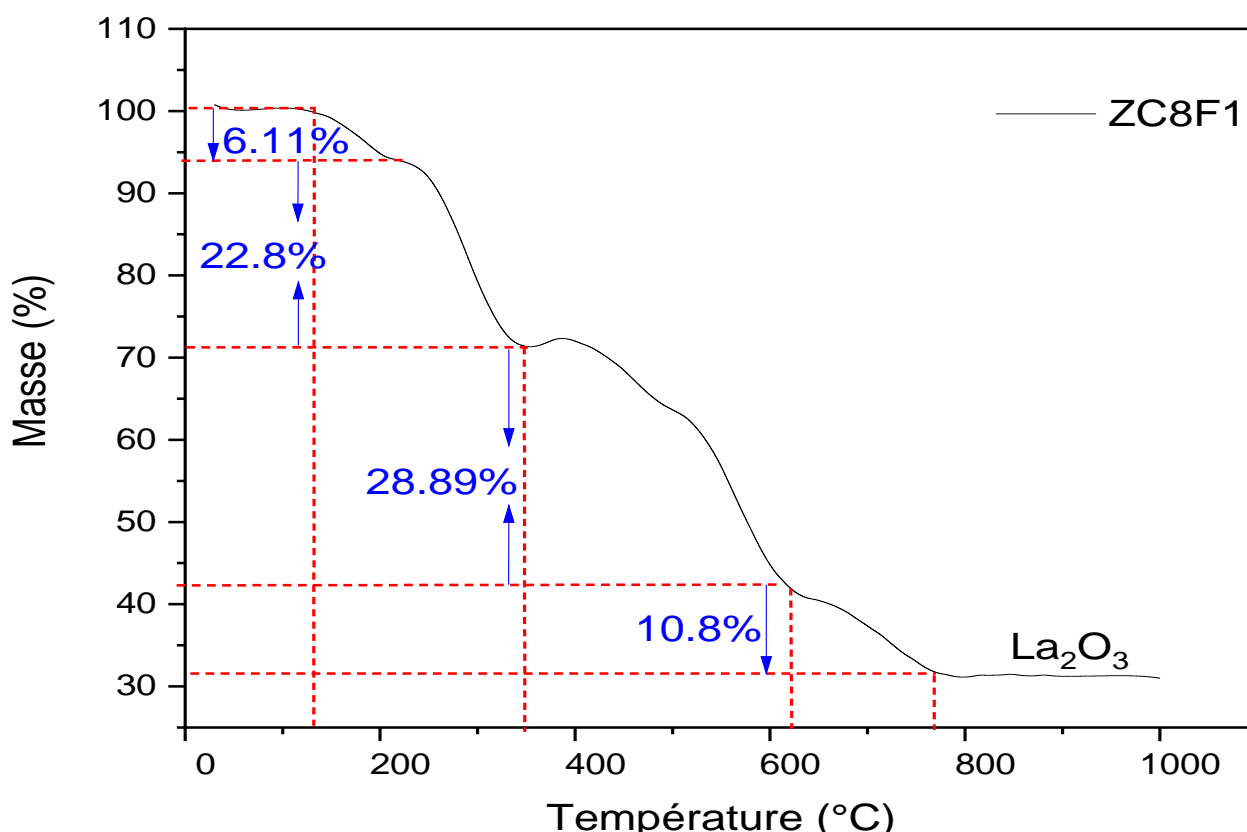


Figure 43 : Thermogramme du composé **ZC8F1**.

II.2.5 Conclusion :

La **série 2** comprend des composés à base de lanthane et de dysprosium, une comparaison par diffraction des rayons X et spectroscopie infrarouge montre que les deux composés ont une

structure cristalline similaire, ceci peut s'expliquer par l'utilisation des conditions de synthèse similaires (pH et la température).

II.3 Résultats et discussions de la série 3 (Dy /ip /pim):

II.3.1 Conditions de synthèses (Dy /ip /pim) :

La synthèse de cette série de composés est réalisée en utilisant le chlorure de dysprosium comme précurseur de base avec le H₂pim et H₂ip tout en variant les équivalences molaires, voir le (Tableau 10).

Tableau 10 : Conditions de synthèses de la série 3 (Dy/ip/pim) et observations.

Synthèses	Lanthanides	L'équivalence Ln /H ₂ ip/H ₂ pim	La quantité (mmol) Ln /H ₂ ip/H ₂ pim	pH de la solution	Séjour au four	Observations
ZC 7F1	DyCl ₃ 6H ₂ O	1/2/2	0,5/1/1	4,34	150°C/3J	Poudre blanche brillante + cristaux sous forme des aiguilles
ZC9F1		1/1,5/1,5	0,5/0,75/0,75	4,78	150°C/3J	

II.3.2 Spectroscopie infrarouge :

Les spectres IR (Figure 44) des deux composés de cette série de composés montrent :

- La présence d'une faible bande entre 3049 et 2200 cm⁻¹ correspondant à la bande de vibration d'élongation $\nu(\text{C-H})$ aromatique, un pic vers 724 cm⁻¹ correspondant ainsi à la vibration déformation hors de plan et vers 1453 cm⁻¹ dans le plan de la liaison γ (C-H) aromatique.
- La large bande entre 3049 et 2200 cm⁻¹ présente un petit pic à 2902 cm⁻¹ correspondant à la bande de vibration d'élongation $\nu(\text{C-H})$ du ligand pim.
- Les vibrations d'élongation caractéristiques du groupe carboxyle COO⁻ est affirmée par la présence de deux pics intenses à 1537 cm⁻¹ pour la vibration asymétrique à 1401 cm⁻¹ pour les vibrations d'élongation symétrique.
- Un pic intense apparaît vers 1453 cm⁻¹, due à la vibration de la double liaison (C=C) aromatique.

- La présence de pic Ln-O vers 437 cm^{-1} qui confirme la coordination entre les ligands et les métaux [29].

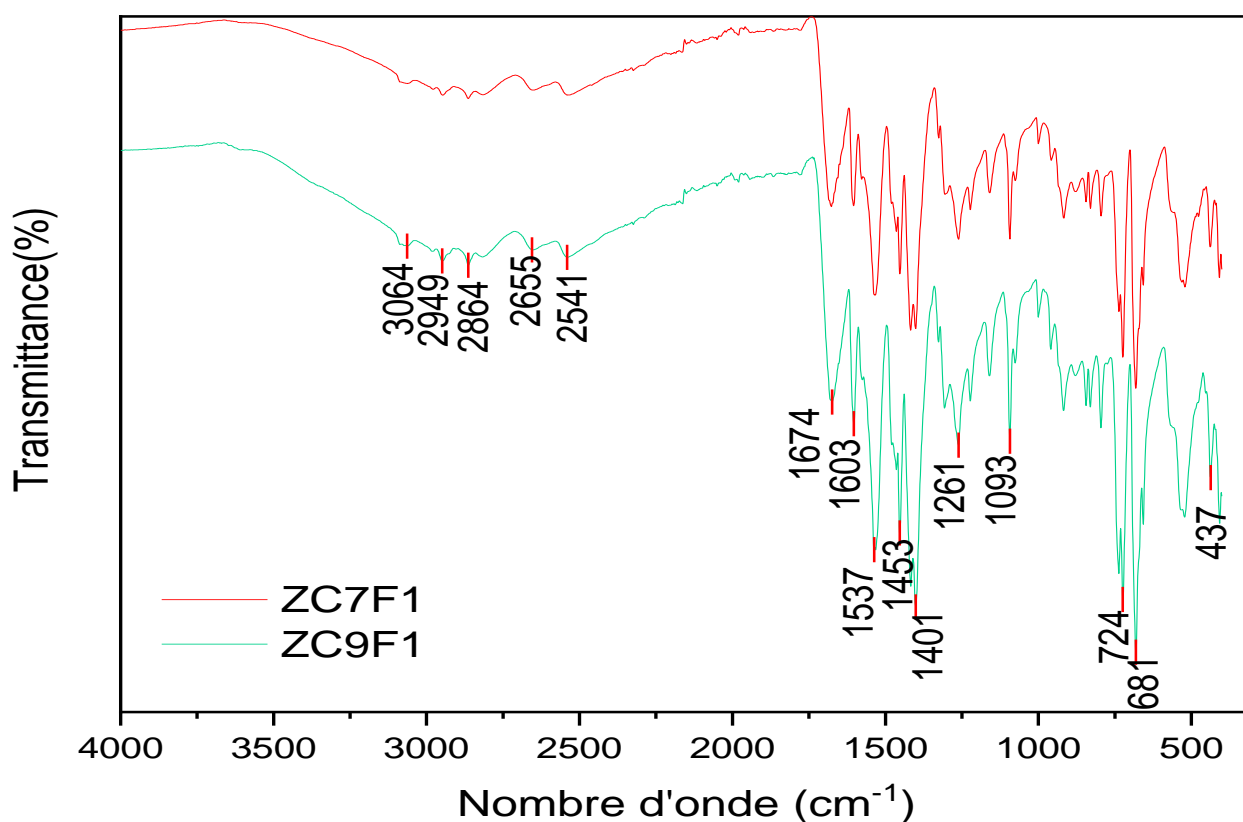


Figure 44 : Spectres IR des composés de la série 3.

II.3.3 Diffraction des rayons X sur poudre (PXRD) :

L'analyse des diffractogrammes de la série 3 montre que les deux diffractogrammes sont semblables (Figure 45), ce qui montre qu'il s'agit de la même structure (isostructuraux).

Également, la comparaison des diffractogrammes des deux acides utilisés (Figure 46) aussi à la littérature est nécessaire (Figure 47 et Figure 48), elle confirme donc la complexation et l'originalité.

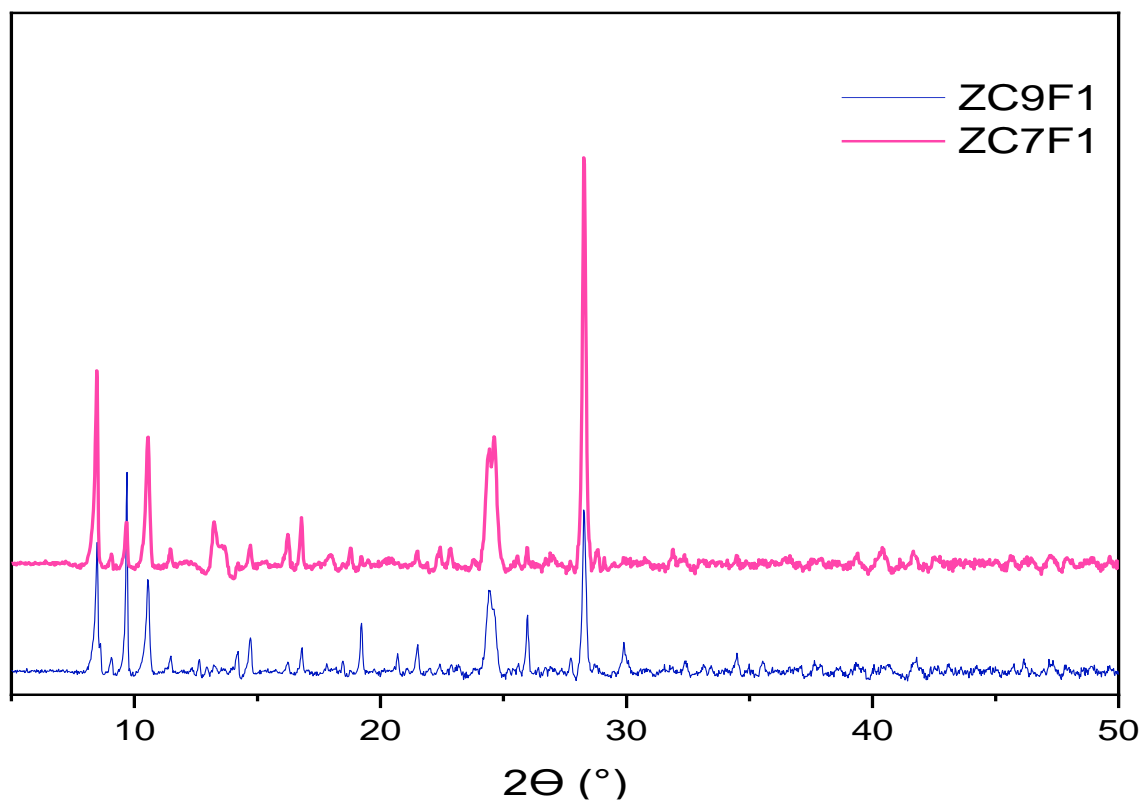


Figure 45: Diffractogrammes des composés de la série 3.

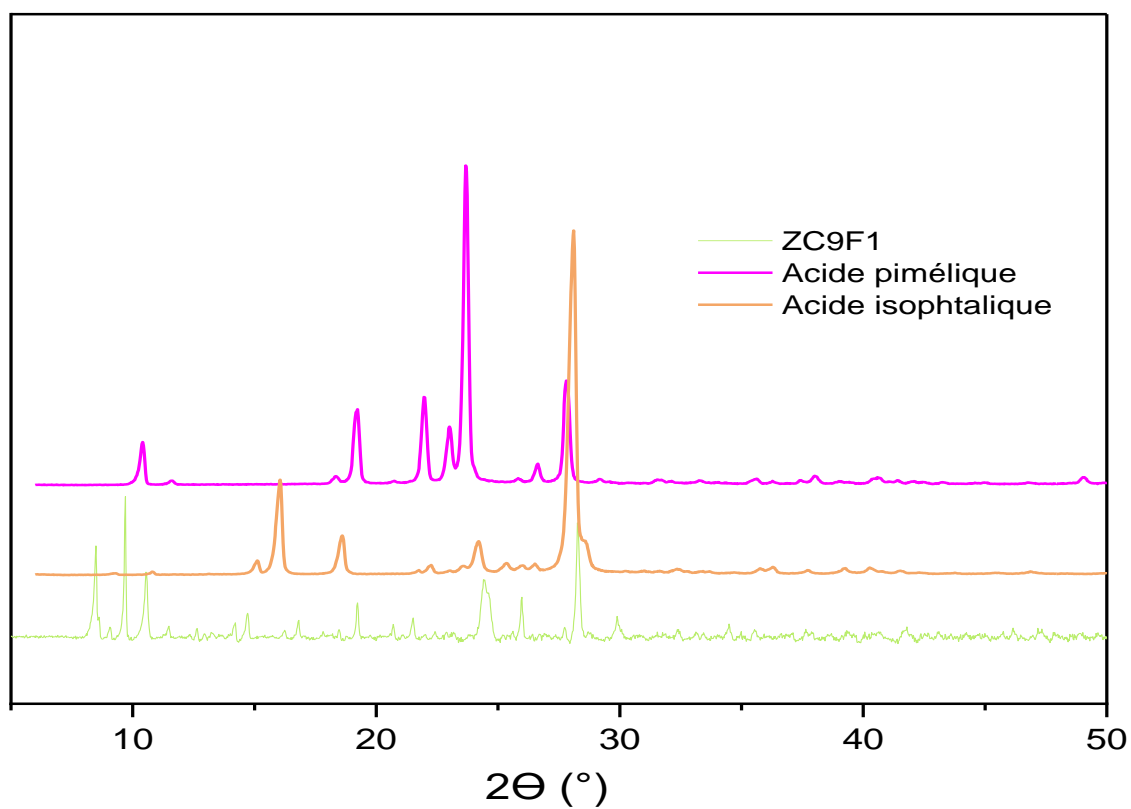


Figure 46 : Comparaison des diagrammes DRXP de la série 3 avec les diagrammes DRXP (H₂ip) et (H₂pim).

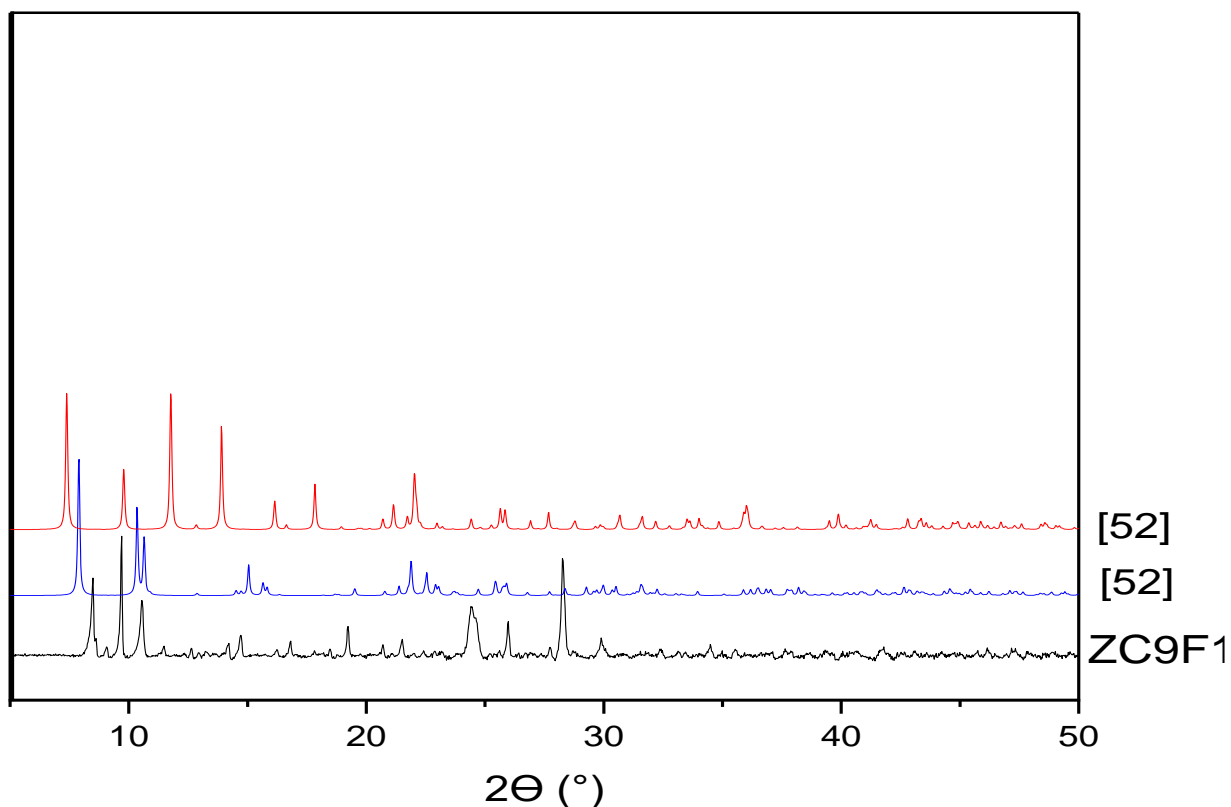


Figure 47 : Diagrammes DRXP présents dans la littérature des complexes contenant le ligand pimélate (Ln pim) comparais aux diagrammes DRXP de la **série 3**.

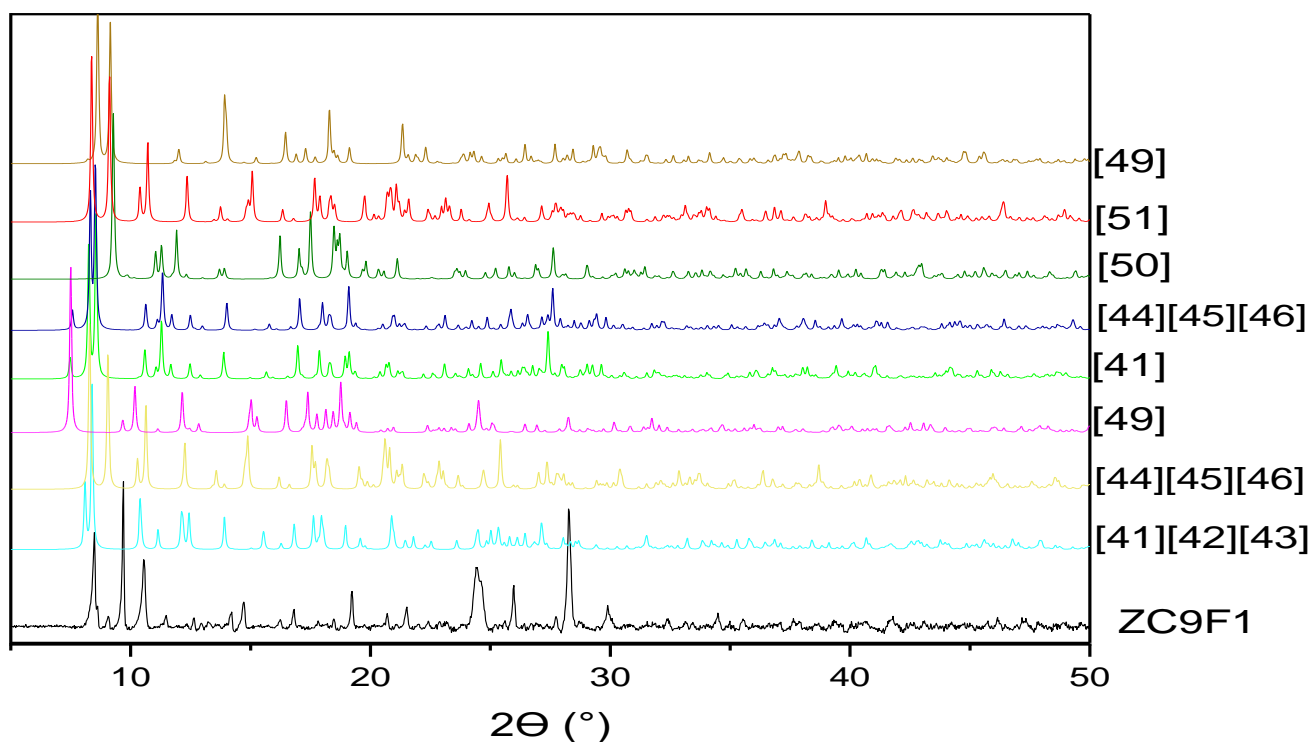


Figure 48: Diagrammes DRXP présents dans la littérature des complexes contenant le ligand isophthalate (Ln ip) comparais aux diagrammes DRXP de la **série 3 (ZC9F1)**.

II.3.4 Analyse thermogravimétrique (ATG) :

Étant donné que les composés de la **série 3** sont des isostructuraux, un seul est analysé (**ZC9F1**) par ATG.

Le comportement thermique de celui-ci (**Figure 49**) montre que ce composé se décompose en trois étapes :

Une première perte de masse d'environ (5,84 %) qui commence vers 6°C peut probablement être causée par le départ de des molécules de dioxyde de carbone (CO_2) appartenant aux groupements dicarboxyliques [84].

Une deuxième perte de masse d'environ (19,8%) qui commence à partir de 208°C peut s'expliquer par la dégradation complète du ligand flexible (pim) en premier lieu.

La troisième perte de masse est de (30,36 %), elle se fait à partir de 345°C, on suppose que c'est due à la décomposition du ligand rigide (ip) et de toute la partie organique.

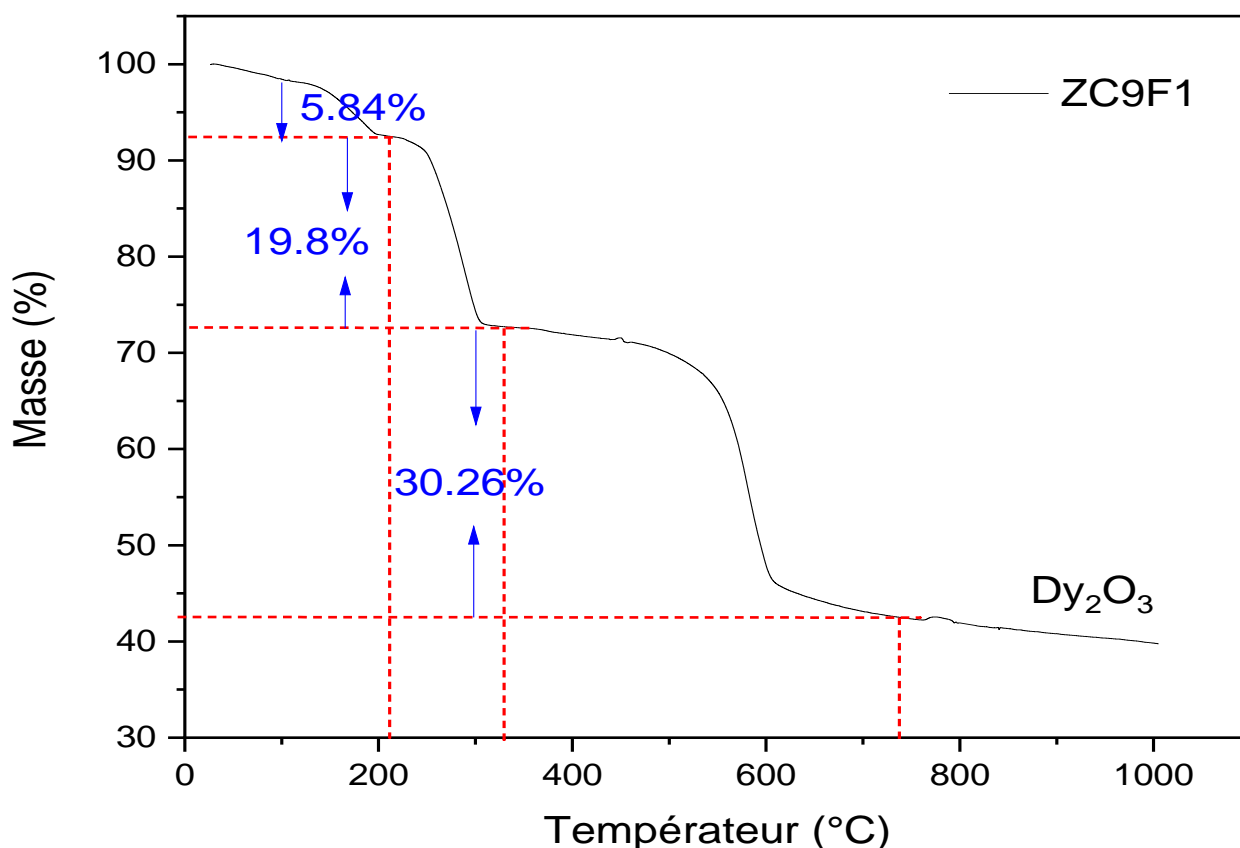


Figure 49 : Thermogramme d'un composé de la **série 3**.

II.3.5 Conclusion :

La **série 3** rassemble deux composés à base de dysprosium possédant une structure cristalline identique. Ces composés ont été synthétisés en maintenant la même température et le même temps de séjour au four.

II.4 Résultats et discussions de la série 4 (La/ip/pim/H₂O) :

Cette série contient un composé dont la structure est différente de celles des autres séries.

II.4.1 Conditions de synthèses (La /ip /pim/H₂O) :

La synthèse de ce composé est réalisée en utilisant le chlorure de lanthane comme précurseur de base avec le H₂pim et H₂ip, voir le (Tableau 11).

Tableau 11 : Conditions de synthèse de la **série 4** (La/ip/pim/H₂O) et observation.

Synthèse	Lanthanides	L'équivalence Ln /H ₂ ip/H ₂ pim	La quantité (mmol) Ln /H ₂ ip/H ₂ pim	pH de la solution	Séjour au four	Observations
ZC 25FA	LaCl ₃ 6H ₂ O	1/2/2	0,5/1/1	4,4	180°C/5J	Poudre blanche

II.4.2 Spectroscopie infrarouge :

L'analyse spectroscopique **ZC25FA** à donner un spectre(**Figure 50**) montrant :

- Une bande moyenne centrée à 3362 cm⁻¹ correspondant à la bande de vibration d'élongation ν(O-H) des molécules d'eau de cristallisation [77].
- La coordination du ligand isophthalate est confirmée par présence d'un pic vers 728 cm⁻¹ et un autre vers 2942 cm⁻¹ attribués aux fréquences de vibration de déformation hors du plan des groupements (C-H) aromatique, tandis que celles dans le plan elles sont observées aux environs de 1088 cm⁻¹ [78][79].
- La bande de vibration C=C aromatique à 1441 cm⁻¹ [80].
- Un faible pic apparaît vers 1079 cm⁻¹, dû à la vibration (C-C) du ligand pim.
- La présence des bandes de vibration d'élongation caractéristiques du groupe carboxyle COO⁻ asymétrique entre 1544 et 1521 cm⁻¹ et symétrique entre 1408 et 1384 cm⁻¹ [81][82].
- La liaison Ln-O se manifeste par le pic présent aux environs des faibles nombres d'ondes à 416 cm⁻¹ [83].

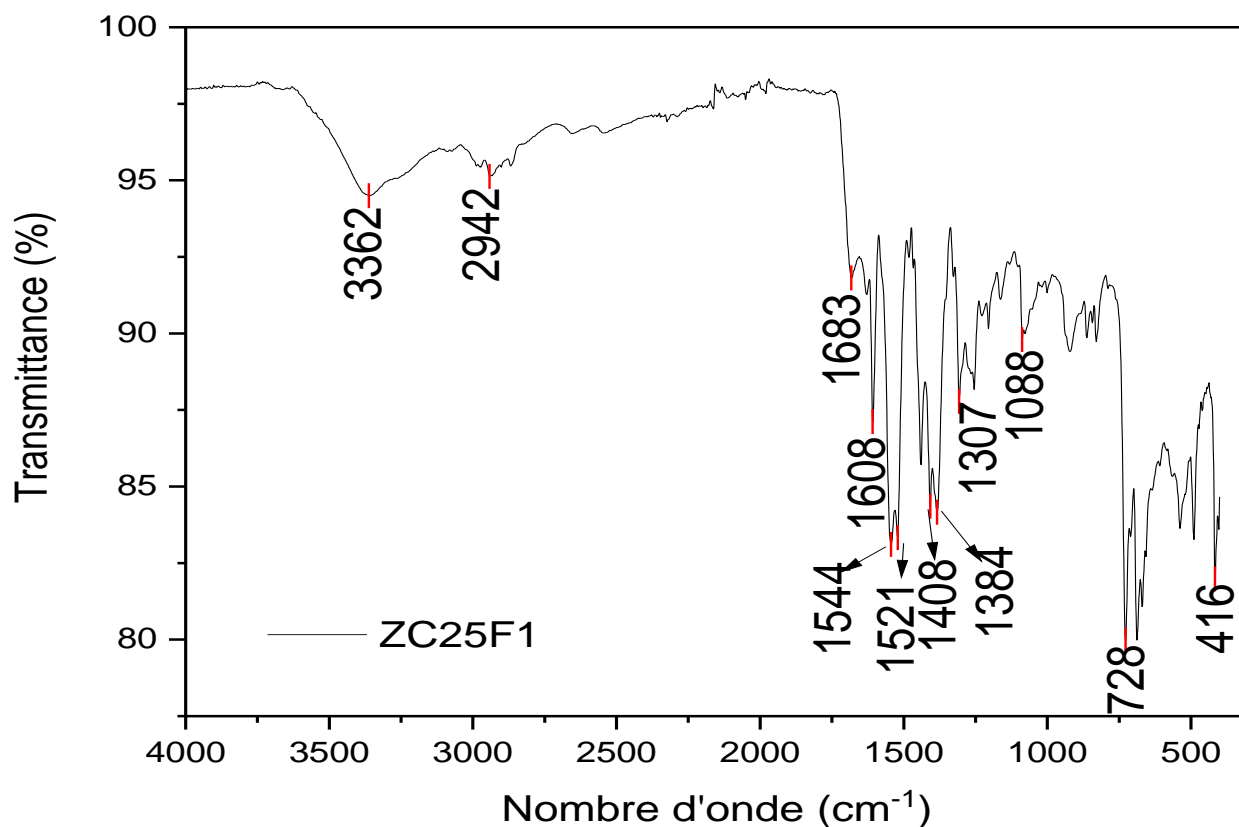


Figure 50: Spectre IR de ZC25F1.

II.4.3 Diffraction des rayons X sur poudre (PXRD) :

Le diffractogramme du composé classé dans la **série 4** avec les autres séries est représenté sur la (**Figure 51**), l'analyse de ces diffractogrammes montre que le composé **ZC25FA** n'est pas isostructural avec les autres séries précédentes. Également, la comparaison aux diffractogrammes des deux acides utilisés (**Figure 52**) aussi aux diffractogrammes présents dans la littérature (**Figure 53 et Figure 54**) confirme donc la complexation et l'originalité de celui-ci.

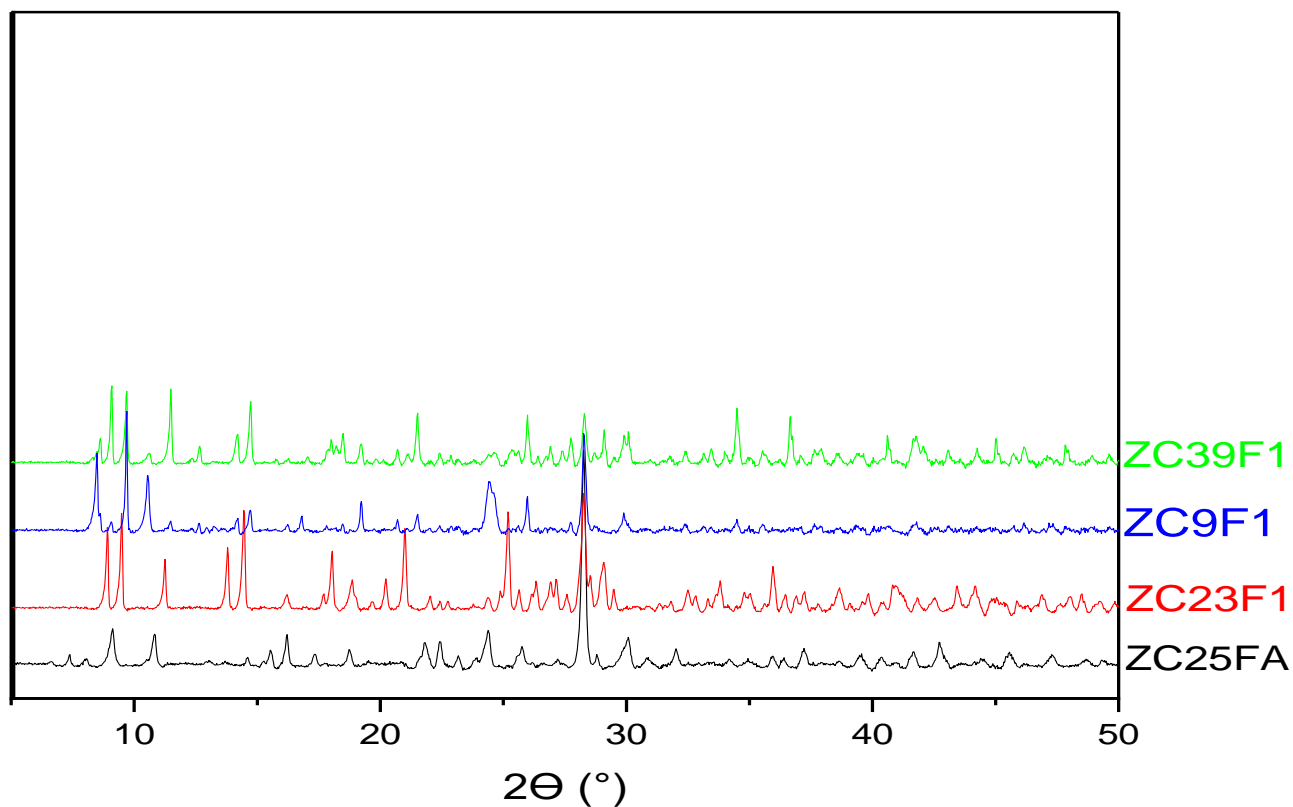


Figure 51 Comparaison des diagrammes DRXP des 3 séries précédentes avec celui du composé de la série 4.

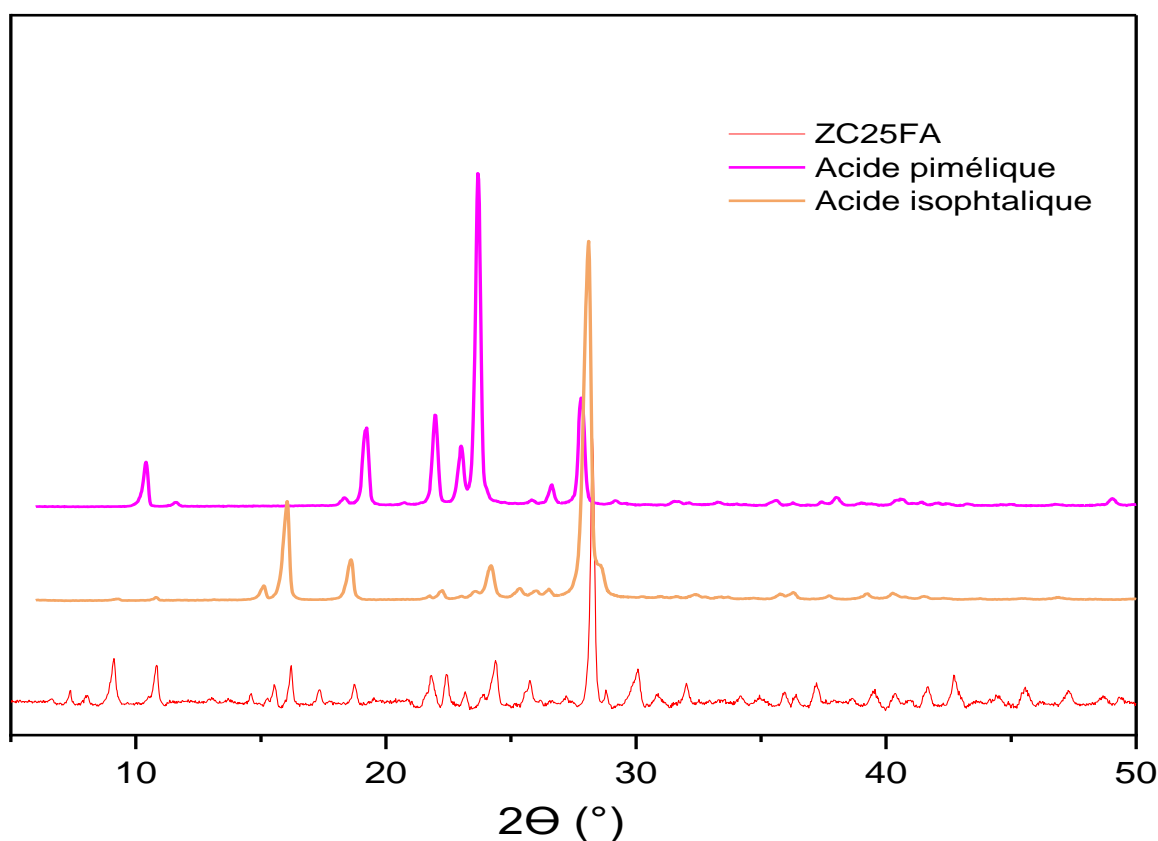


Figure 52 : Comparaison du diagramme DRXP de la série 4 avec les diagrammes DRXP des deux ligands (H_{2ip}) et (H_{2pim}).

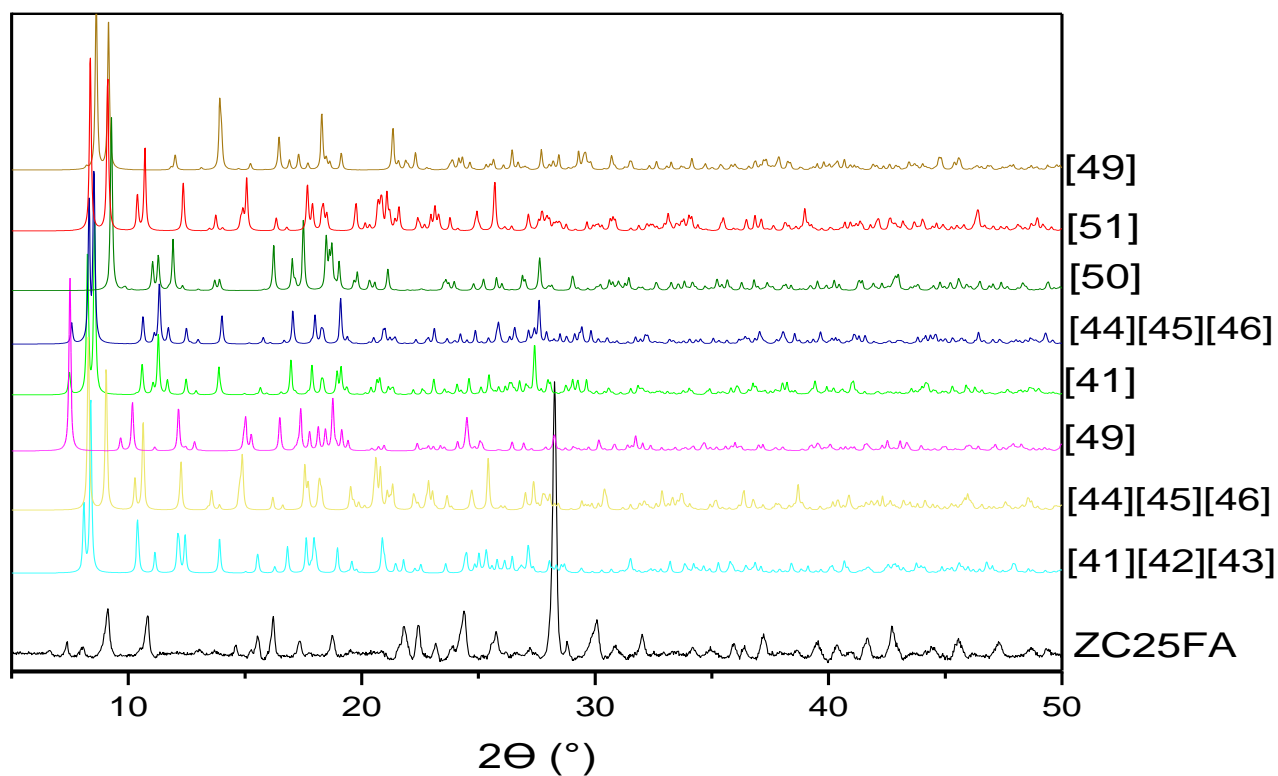


Figure 53 : Diagrammes DRXP présents dans la littérature des complexes contenant le ligand pimélate (Ln pim) comparés au diagramme DRXP de la **série 4**.

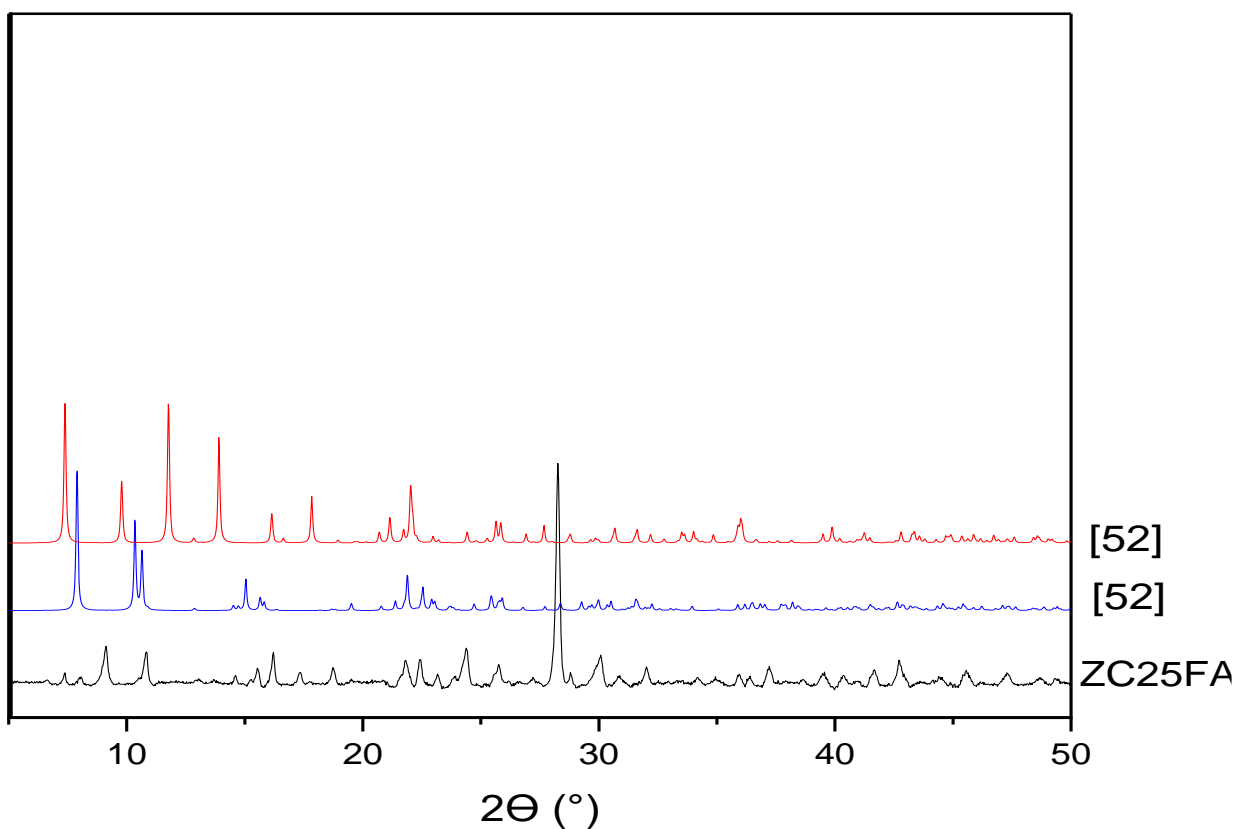


Figure 54: Diagrammes DRXP présents dans la littérature des composés contenant le ligand isophthalate (Ln ip) comparés au diagramme DRXP de la **série 4 (ZC25FA)**.

II.4.4 Analyse thermogravimétrique (ATG) :

L'analyse thermique de **ZC25F1** montre que celui-ci se décompose comme suit :

- La première perte de masse de 5,11 % commence à partir de 50°C, celle-ci est le résultat du départ des molécules d'eaux de cristallisation, ceci confirme donc la large bande du spectre IR vers 3362 cm⁻¹ [84].
- Le deuxième palier de perte de masse de 50 % commence vers 150°C peut s'expliquer par la dégradation du ligand flexible (pim).
- La troisième perte de masse de 24,04% commence vers 320°C peut être le résultat de la dégradation du ligand rigide (ip).
- À partir de 600°C, il y'a une perte de masse qui peut s'expliquer par la dégradation des restes de la partie organique pour aboutir à un résidu final d'oxyde de lanthane (22%).

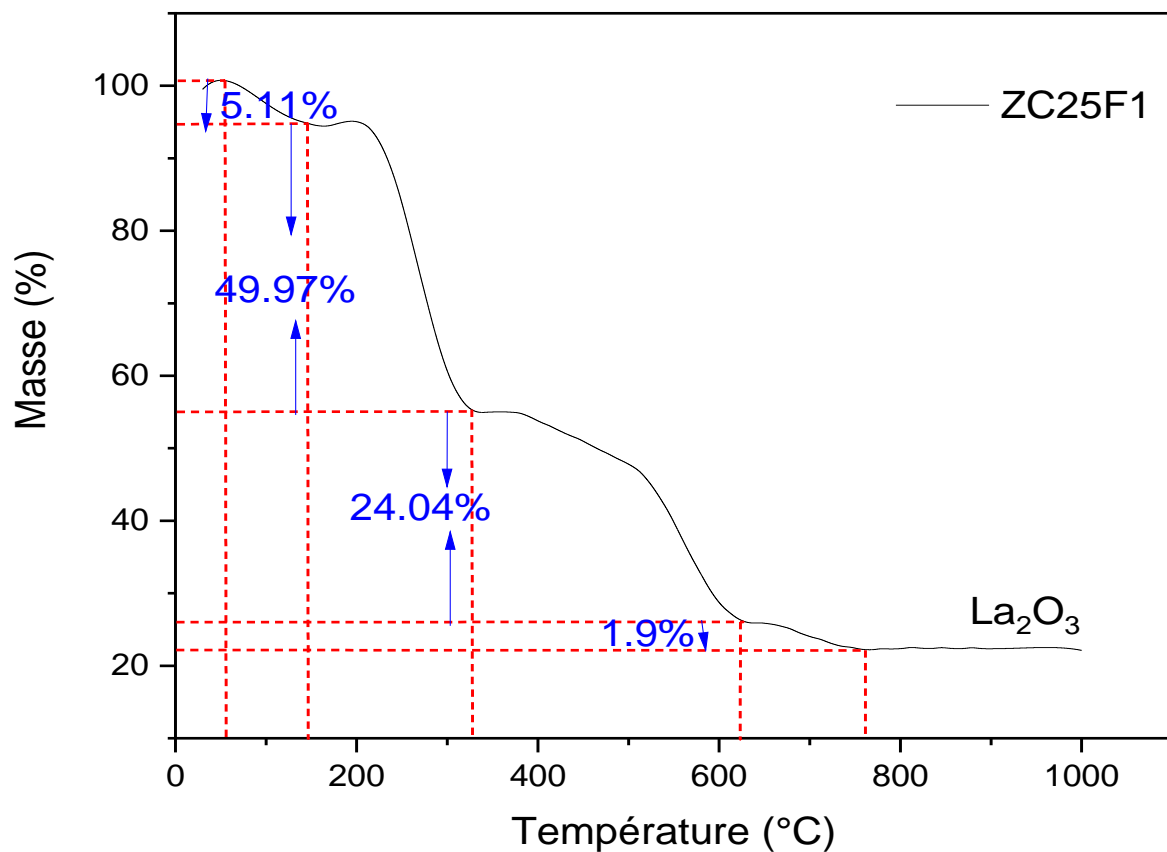


Figure 55: Thermogramme du composé **ZC25F1**.

II.5 Résultats et discussions de la série 5 (La /ip) :

Cette série contient un composé dont la structure est différente de celles des autres séries.

II.5.1 Conditions de synthèses (La /ip) :

La synthèse de ce composé est réalisée en utilisant le chlorure de lanthane comme précurseur de base avec le H₂pim et H₂ip, voir le (Tableau 12).

Tableau 12 : Conditions de synthèses de la série 5 (La /ip) et observations.

Synthèse	Lanthanides	Ln /H ₂ ip/H ₂ pim L'équivalence	La quantité (mmol) Ln /H ₂ ip/H ₂ pim	pH de la solution	Séjour au four	Observations
ZC30F1	LaCl ₃ 6H ₂ O	1/2/2	0,5/1/1	7	150°C/5J	Poudre blanche brillante +cristaux sous forme des aiguilles

II.5.2 Spectroscopie infrarouge :

Le spectre infrarouge (Figure 56) du composé ZC30F1 dévoile :

- Une bande moyenne qui apparaît à 2952 cm⁻¹ correspondant à la bande de vibration d'élongation ν(C-H) aromatique et un pic intense et fin vers 718 cm⁻¹ correspond à la vibration de déformation hors du plan de la même liaison confirmant la présence du ligand isophthalate.
- Un pic intense à 1545 cm⁻¹ et d'autres entre 1441-1301 cm⁻¹ qui sont attribués aux vibrations d'élongation du groupement carboxyle asymétriques et symétriques, respectivement.
- La bande de vibration C=C aromatique apparaît à 1441 cm⁻¹ [80].
- Un faible pic apparaît vers 1079 cm⁻¹, dû à la vibration (C-C).
- La présence du pic vers 427 cm⁻¹ correspond à la liaison Ln-O, ceci affirmant donc la coordination métal/ligands.
- L'absence des vibrations vers les fortes longueurs d'ondes signifie l'absence des molécules d'eau dans la structure cristalline.

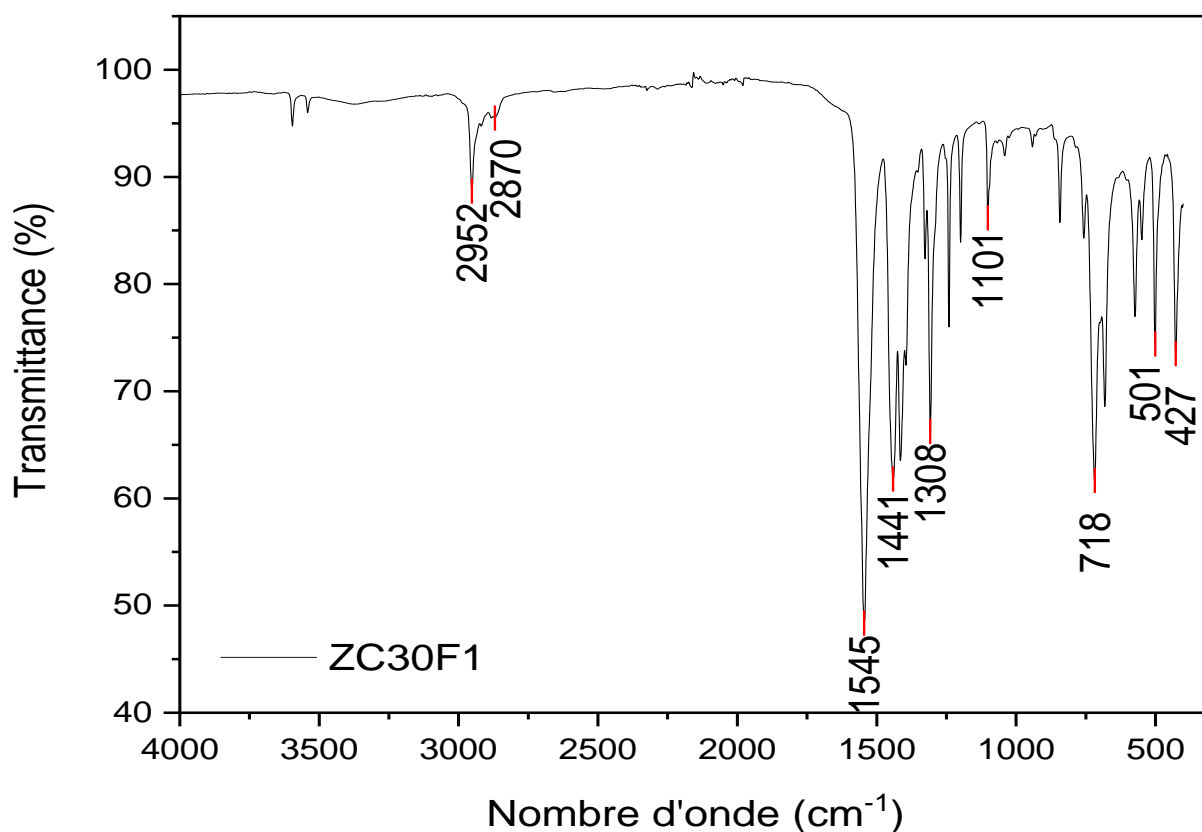


Figure 56: Spectre IR de ZC30F1.

II.5.3 Diffraction des rayons X sur poudre (PXRD) :

Les diffractogrammes du composé classé dans la **série 5** avec ceux des séries précédentes sont représentés sur la (**Figure 57**), l'analyse de ces diffractogrammes montre que le composé **ZC30F1** n'est pas isostructural avec celles-ci . Également, la comparaison avec les diffractogrammes des deux acides utilisés (**Figure 58**) ainsi à ceux présents dans la littérature (**Figure 59 et Figure 60**) confirme donc la complexation et l'originalité.

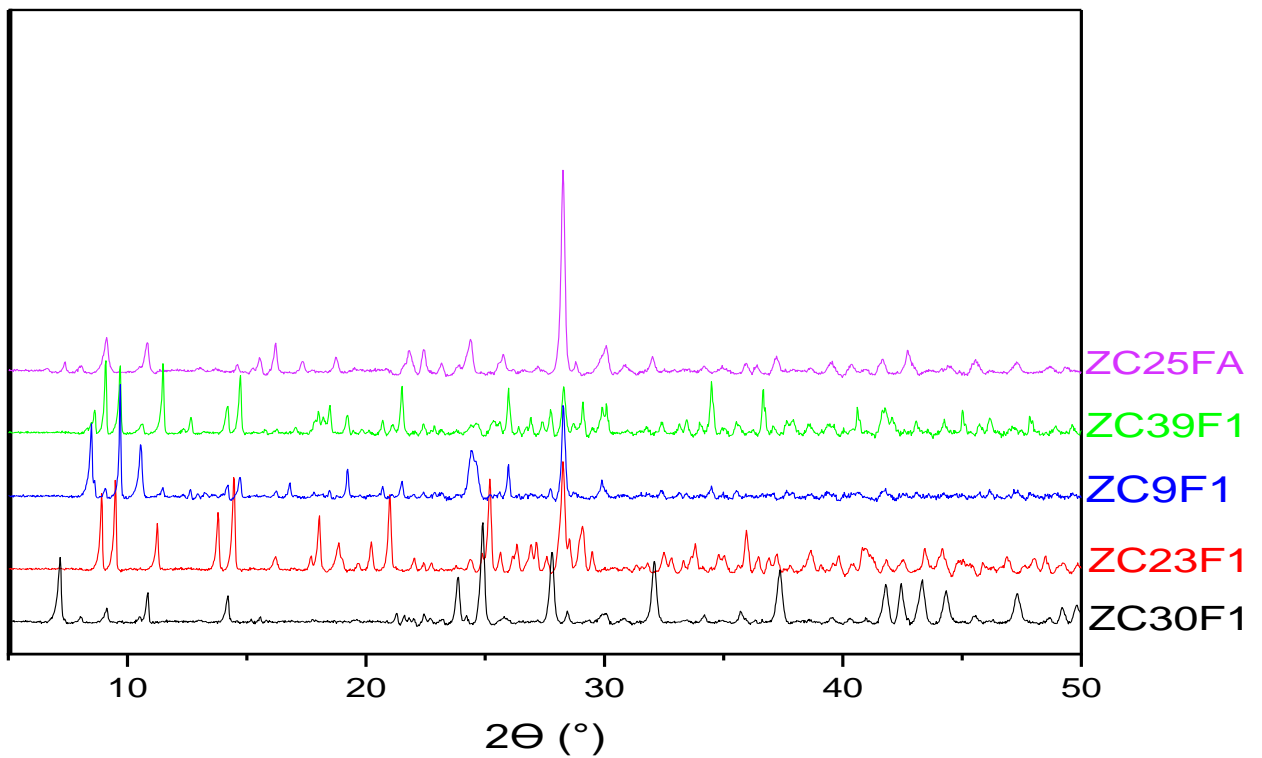
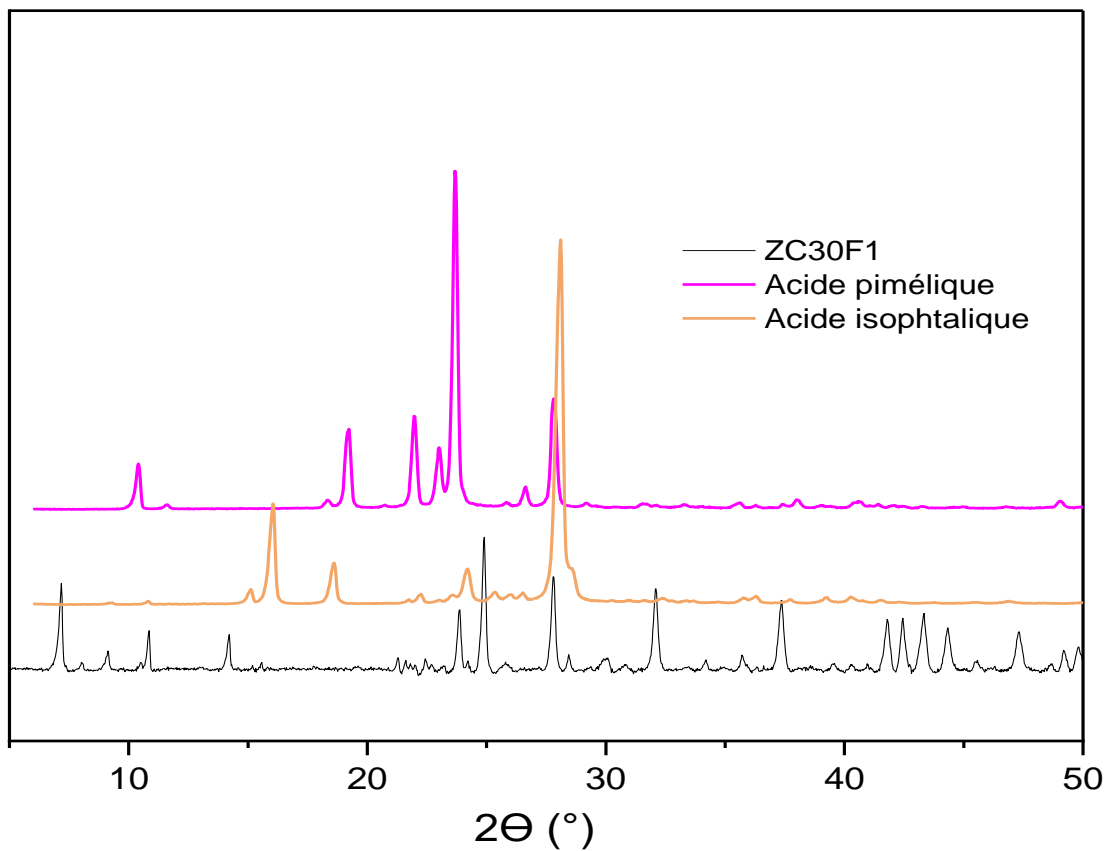


Figure 57 : Comparaison des diagrammes DRXP des 4 séries précédentes avec celui du composé de la **série 5**.



.Figure 58 : Comparaison des diagrammes DRXP de la **série 5** avec les diagrammes DRXP des acides (H₂ip) et (H₂pim).

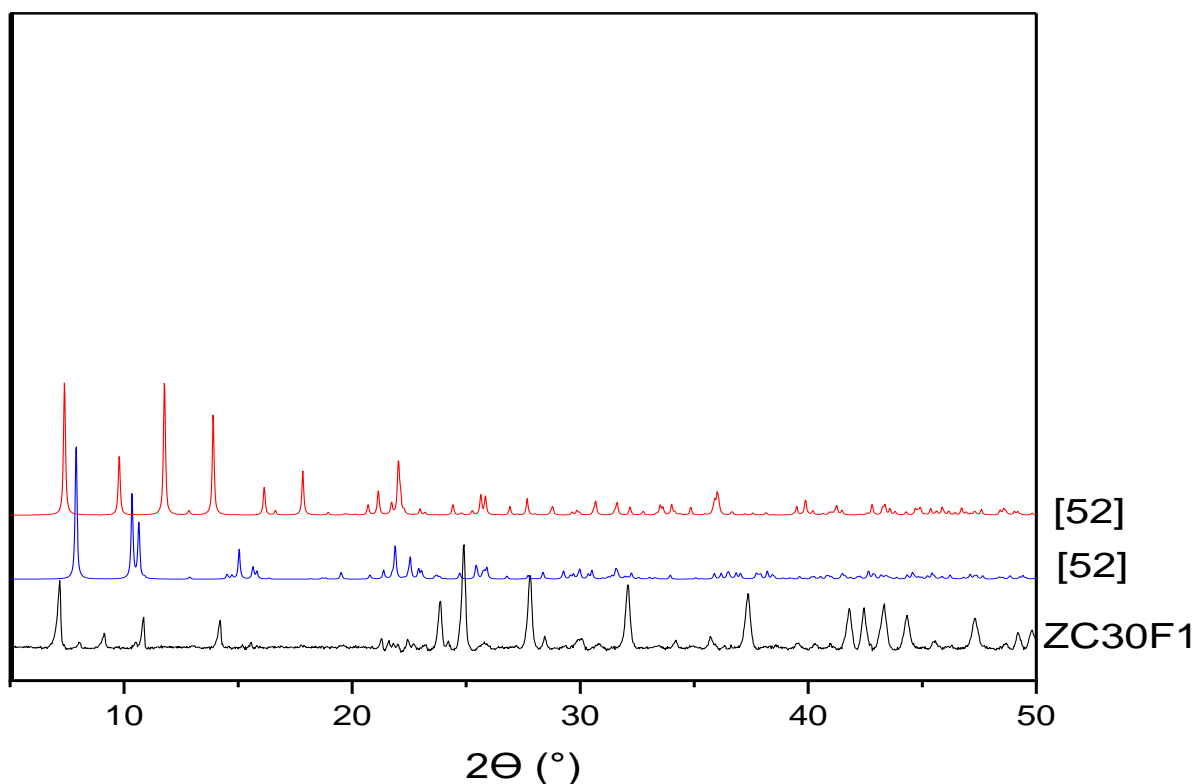


Figure 59 : Diagrammes DRXP présents dans la littérature des complexes contenant le ligand pimélate (Ln pim) comparés au diagramme DRXP de la **série 5**.

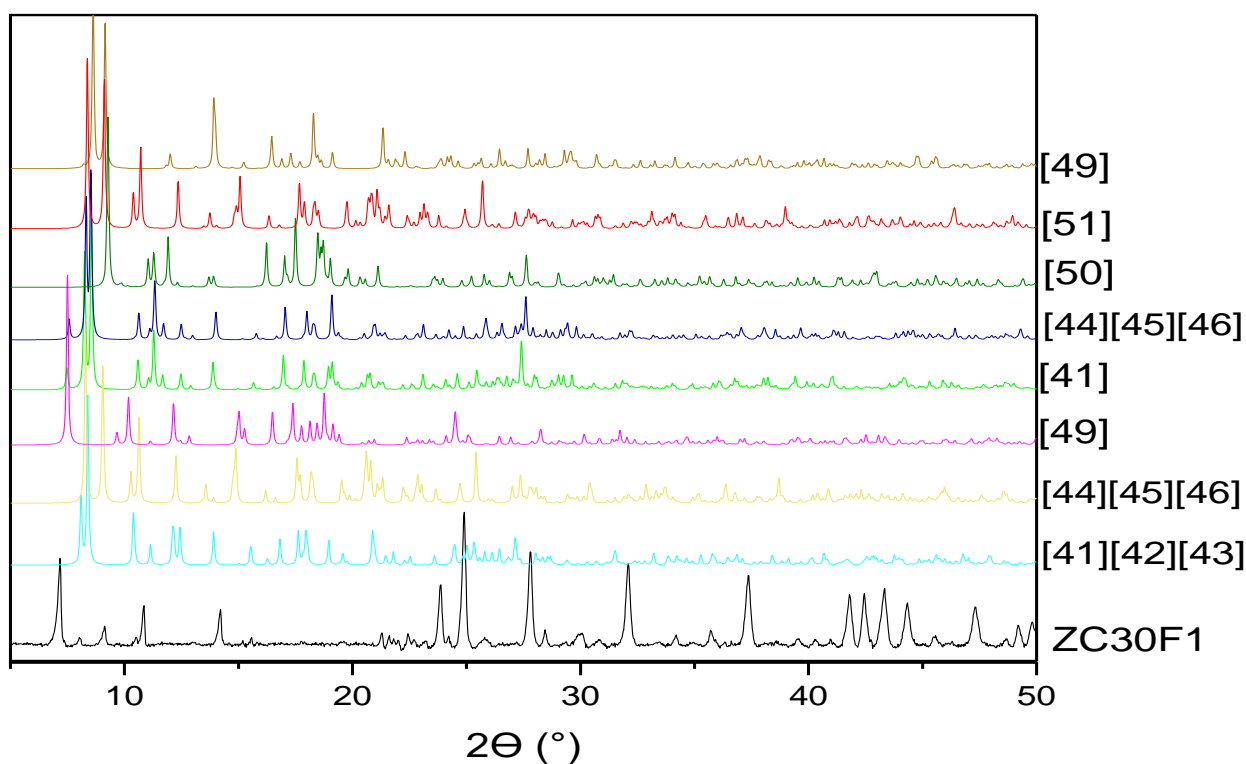


Figure 60: Diagrammes DRXP présents dans la littérature des complexes contenant le ligand isophthalate (Ln ip) comparés au diagramme DRXP de la **série 5 (ZC30F1)**.

II.5.4 Analyse thermogravimétrique (ATG) :

L'analyse thermique de **ZC30FA** montre que celui-ci se décompose comme suit (**Figure 61**):

- La première perte de masse de 44,39 % commence à partir de 303°C, celle-ci peut s'expliquer par la dégradation du ligand isophtalate étant donné que le spectre IR de **ZC30FA** présente les pics caractéristiques d'un composé aromatique.
- Le deuxième palier de perte de masse de 6,94 % commence vers 514°C, il peut être le résultat de la dégradation du reste de la partie organique.
- La dégradation s'achève à partir de 782°C pour aboutir à un résidu final d'oxyde de lanthane (48%).

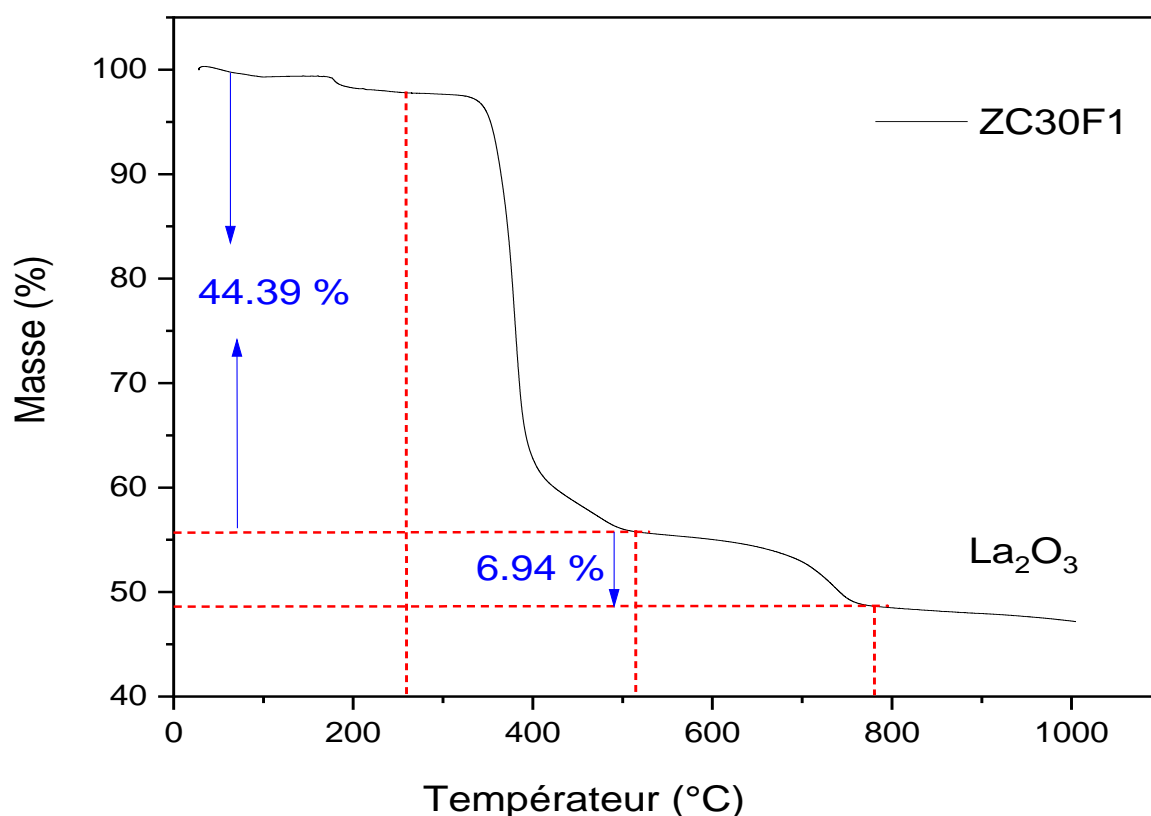


Figure 61 : Thermogramme du composé **ZC30F1**.

II.6 Résultats et discussions de la série 6 (Dy /ip /pim) :

Cette série contient un composé dont la structure est différente de celles des autres séries.

II.6.1 Conditions de synthèses (Dy /ip /pim) :

La synthèse de cette série de composés est réalisée en utilisant le chlorure de dysprosium comme précurseur de base avec le H₂pim et H₂ip, voir le (**Tableau 13**).

Tableau 13 : Conditions de synthèses de la série 6 (Dy /ip /pim) et observations.

Synthèses	Lanthanides	L'équivalence Ln /H ₂ ip/H ₂ pim	La quantité (mmol) Ln /H ₂ ip/H ₂ pim	pH de la solution	Séjour au four	Observations
ZC37F1	DyCl ₃ 6H ₂ O	1/2/1	0,5/1/0,5	4,48	150°C/5J	Poudre blanche brillante +cristaux sous forme des aiguilles

II.6.2 Spectroscopie infrarouge :

L'analyse spectroscopique ZC37FA à donner un spectre(**Figure 62**) montrant :

- La présence d'une bande faible aux environs de 3087 cm⁻¹ correspondant à la bande de vibration d'élongation ν (C-H) aromatique, ainsi qu'un pic vers 723 cm⁻¹ correspond à la vibration déformation hors de plan γ (C-H).
- Une bande moyenne apparait entre 2950 et 2865 cm⁻¹ correspondant à la bande de vibration d'élongation ν (C-H) du ligand pim .
- La présence des bandes de vibration d'élongation caractéristiques du groupe carboxyle COO⁻. Deux bandes vers 1530 cm⁻¹ qui correspond à la vibration d'élongation asymétrique, et une bande vers 1401 cm⁻¹ qui correspond à la vibration d'élongation symétrique.
- Un pic intense apparait vers 1453 cm⁻¹, due à la vibration (C=C).
- La présence du pic Ln-O vers 407 cm⁻¹ confirme la coordination des ligands.

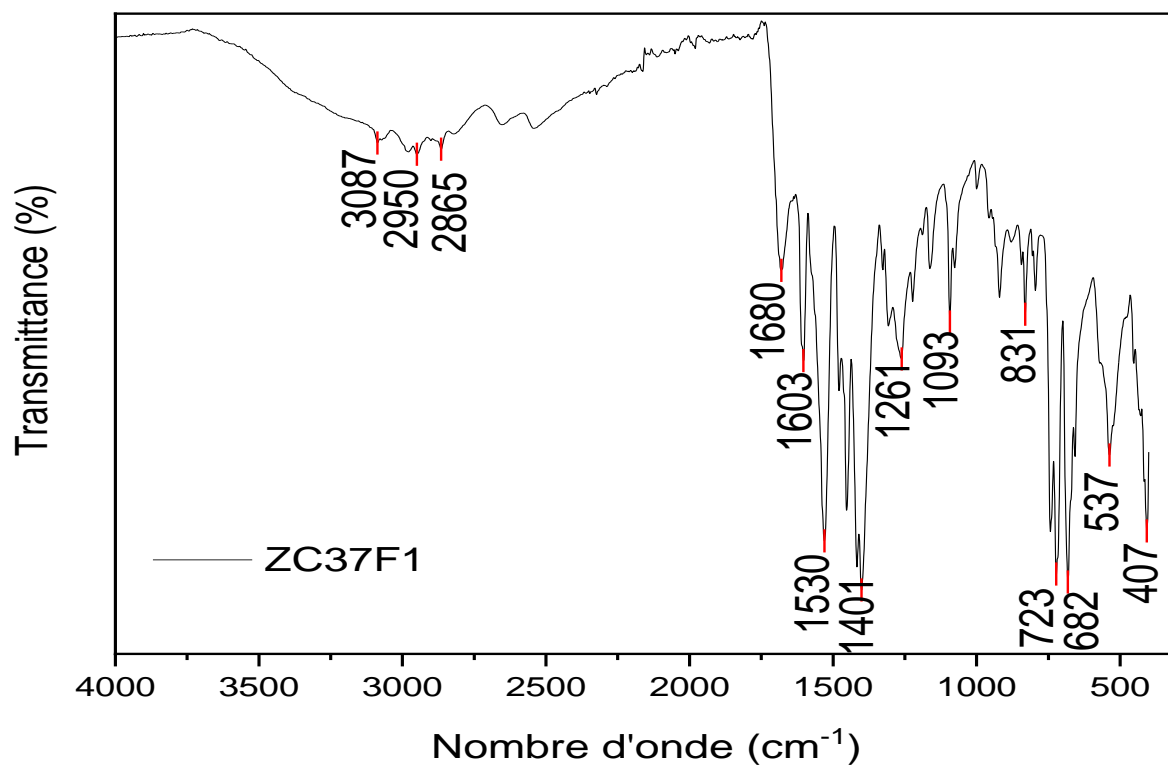


Figure 62 : Spectre IR de ZC37F1.

II .6.3 Diffraction des rayons X sur poudre (PXRD) :

Les diffractogrammes du composé classé dans la **série 6** avec ceux des séries précédentes sont représentés sur la (**Figure 63**), l'analyse de ces diffractogrammes montre que le composé **ZC37F1** n'est pas isostructural avec celles-ci. Également, la comparaison avec les diffractogrammes des deux acides utilisés (**Figure 64**) et à ceux des composés présents dans la littérature (**Figure 65 et Figure 66**) confirme donc la complexation et l'originalité.

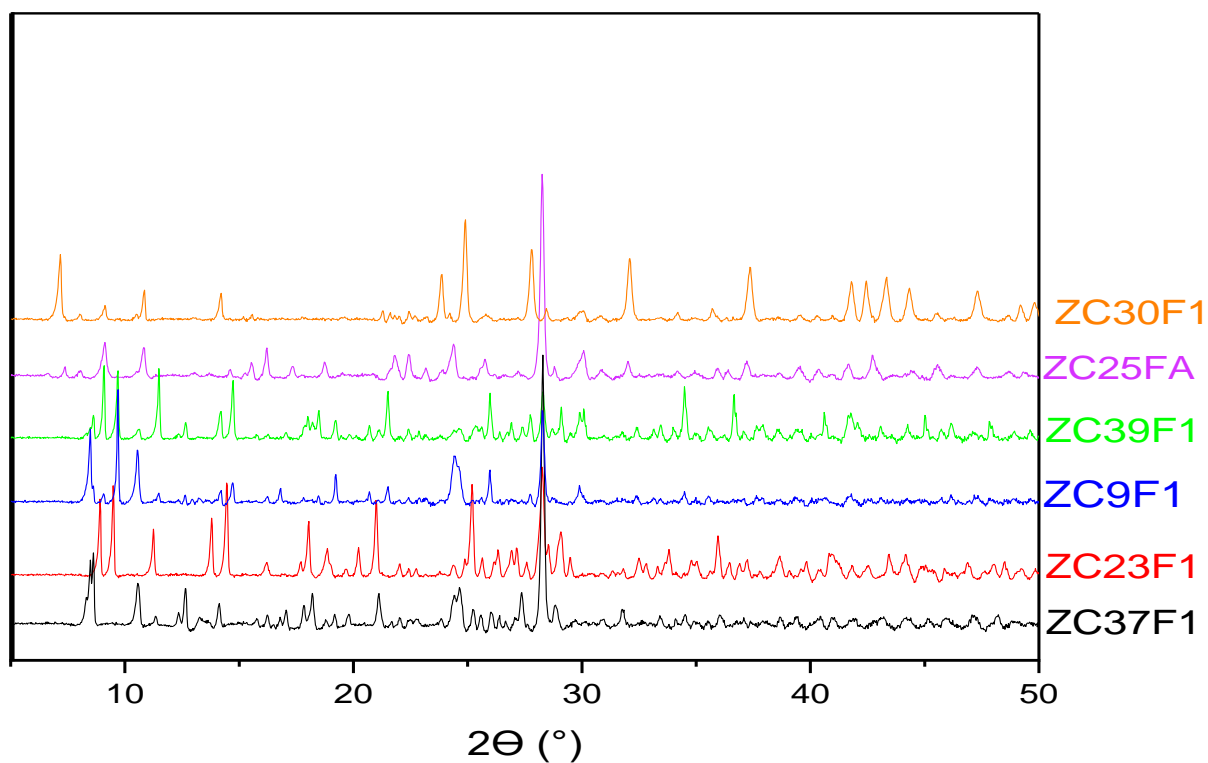


Figure 63: Comparaison des diagrammes DRXP des 5 séries précédentes avec le composé de la série 6.

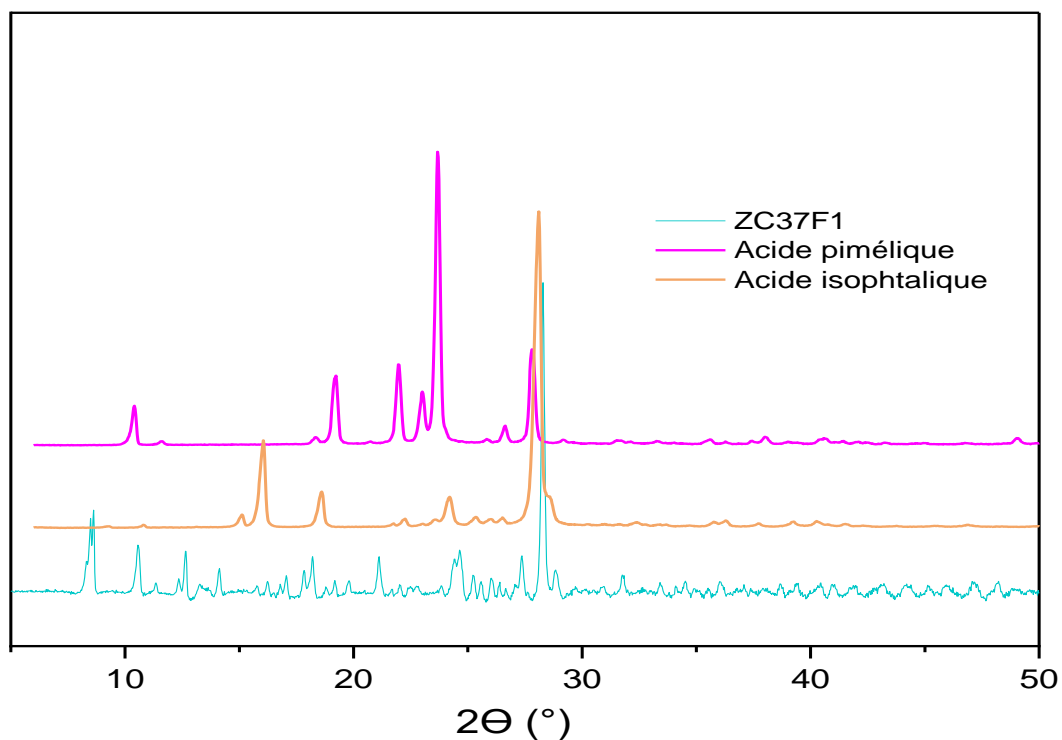


Figure 64 : Comparaison des diagrammes DRXP de la série 6 avec les diagrammes DRXP des deux acides (H_2ip) et (H_2pim).

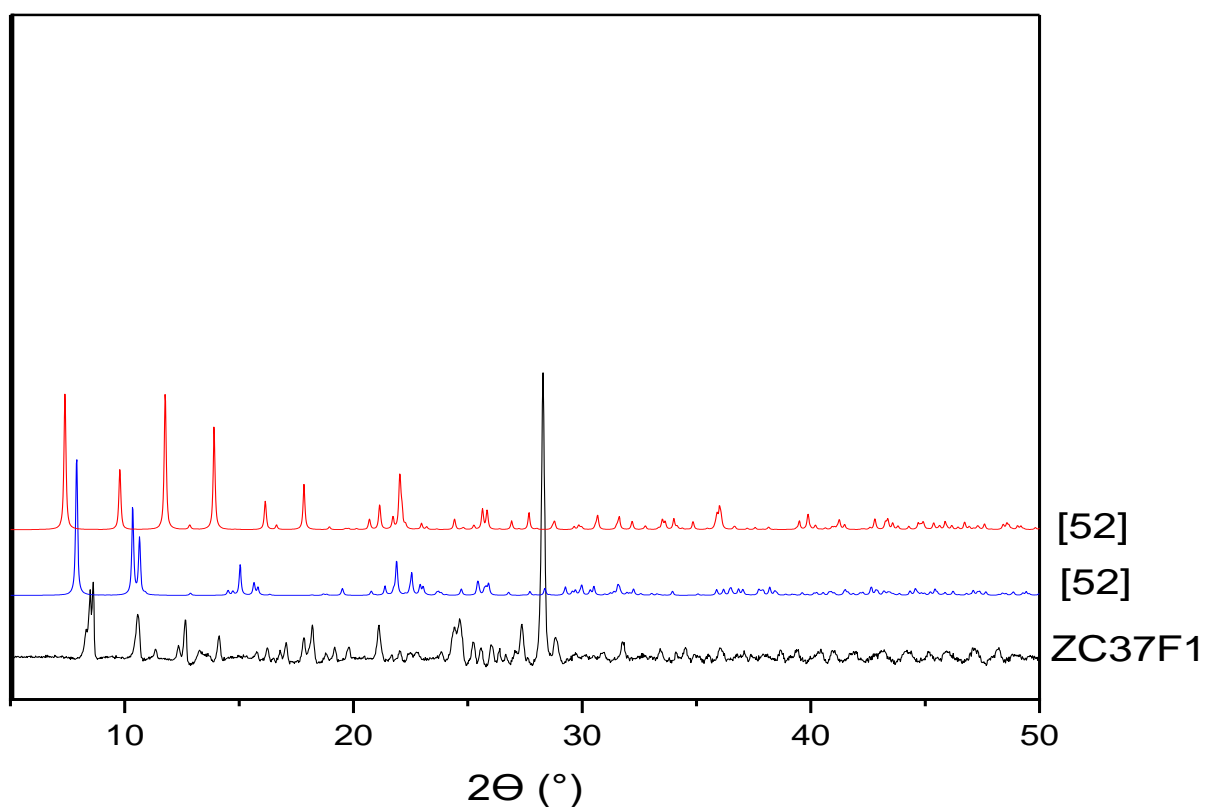


Figure 65 : Diagrammes DRXP présents dans la littérature des complexes contenant le ligand pimélate (Ln pim) comparés au diagramme DRXP de la **série 6**.

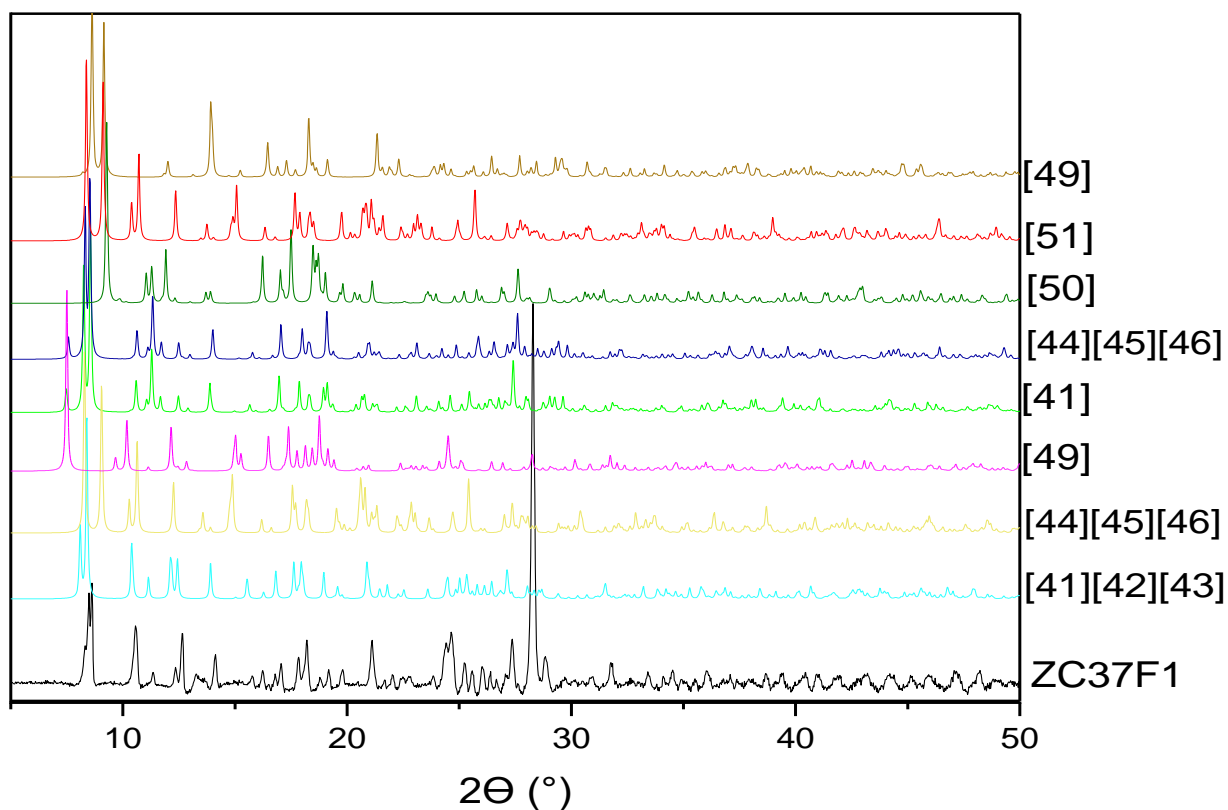


Figure 66: Diagrammes DRXP présents dans la littérature des complexes contenant le ligand isophthalate (Ln ip) comparés au diagramme DRXP de la **série 6 (ZC37F1)**.

II.6.4 Analyse thermogravimétrique (ATG) :

L'analyse thermique de **ZC37F1** montre que celui-ci se décompose comme suit (**Figure 67**) :

- La première perte de masse de 4,47% commence à partir de 115°C, celle-ci est le résultat du départ des molécules de CO₂ [84].
- Le deuxième palier de perte de masse de 25,47 % commence vers 192°C peut s'expliquer par la dégradation du ligand flexible (pim).
- La troisième perte de masse de 34,22% commence vers 443°C peut être le résultat de la dégradation du ligand rigide (ip).
- À partir de 600°C, il y'a une perte de masse qui peut s'expliquer par la dégradation des restes de la partie organique pour aboutir à l'oxyde de dysprosium (35,57%) comme un résidu final.

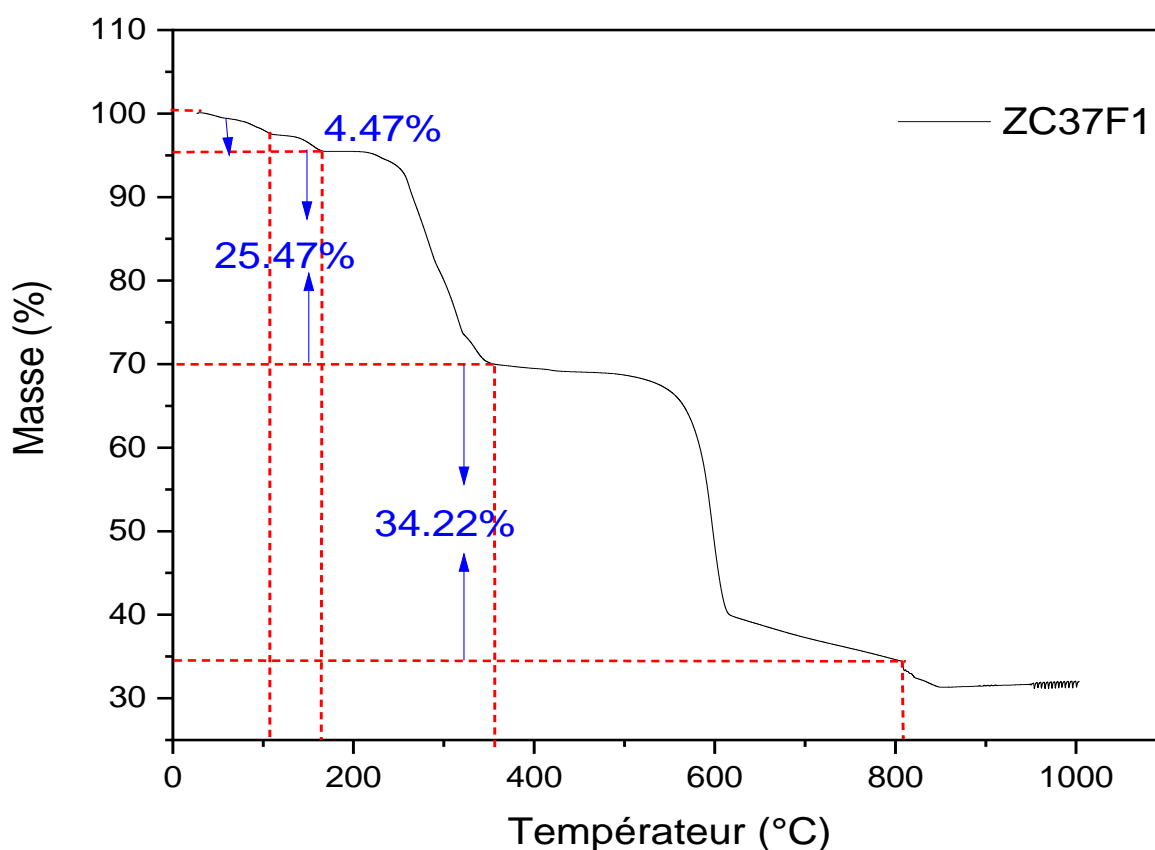


Figure 67: Thermogramme du composé **ZC37F1**.

Au terme de ce chapitre on peut dire que les différentes conditions expérimentales telles que la température et la durée de la réaction, la nature des précurseurs et leurs proportions utilisés influencent directement la structure finale des composés produits.

L'association des lanthanides (le lanthane et le dysprosium) avec les diacides isophtalique et pimélique offre une gamme variée de possibilités de composés.

Conclusion générale

Conclusion générale

Les travaux réalisés au cours de ce mémoire de fin d'études sont consacrés à la conception des polymères de coordination originaux à partir des sels de lanthanides en vue d'une application en photoluminescence.

Afin de produire des matériaux possédant des caractéristiques souhaitées, deux sortes de ligands ont été utilisés : un ligand rigide (l'acide isophtalique) et un ligand flexible (l'acide pimélique).

Les synthèses ont été réalisées en utilisant la méthode hydrothermale pour produire des polymères de coordination de qualité sous forme de monocristaux en prenant en compte diverses variables, notamment la température, le temps de séjour à l'étuve et les rapports molaire métal/ligand.

Nous avons obtenu six séries de composés : 1^{er}, 2^{ème} et 3^{ème} qui contiennent des composés isostructuraux. En revanche, la 4^{ème}, 5^{ème} et la 6^{ème} série, chacune d'elles renferme 1 composé différent.

Les résultats décrits dans ce manuscrit découlent de l'utilisation de différentes techniques de caractérisation, celles-ci nous ont permis d'identifier les matériaux obtenus et vérifier leurs originalités.

La **série 1**, renferme 5 composés contenant l'ion La (III) comme ion central :

La diffraction des rayons X sur poudre montre l'isotropicalité de ces 5 composés comme elle montre aussi l'originalité de leurs structure cristalline on comparant leurs diffractogrammes entre eux et à ceux rapporté précédemment en littérature.

L'analyse IR de ces 5 composés démontre qu'ils contiennent bien les deux ligands utilisés lors des synthèses, et ceci par la présence des bandes de vibrations et de déformations des groupements aromatiques et linéaires dans leurs spectres IR. Ces derniers confirment aussi la coordination de ces ligands aux centres métalliques par la présence des bandes de vibrations vers les faibles nombres d'ondes.

L'analyse thermogravimétrique confirme les résultats obtenus par la spectroscopie IR, où les thermogrammes présentes 4 pertes de masses : la 1^{ère} commence vers 109°C : pertes des molécules d'eaux de coordination, les autres correspondent aux dégradations des deux ligands qui se font en deux étapes suivant la stabilité des deux ligands, jusqu'à la dégradation complète des composés.

Conclusion générale

La 2^{ème} série comprend deux composés : l'un contient le lanthane et l'autre composé le dysprosium comme ion central.

La DRXP a montré que ces deux composés sont des isostructuraux de structure originale.

L'analyse IR ; elle a montré la présence des deux ligands dans la structure cristalline comme elle a confirmé la coordination des ligands aux ions centraux.

L'analyse thermogravimétrique a confirmé les résultats trouvés par la spectroscopie IR, le thermogramme obtenu contient 4 pertes de masse ; la 1^{ère} perte qui commence vers 137°C est attribuée à la perte des molécules d'eau de coordination suivies par la dégradation complète du matériau jusqu'à obtention de l'oxyde métallique.

La 3^{ème} série englobe 2 composés isostructuraux, leur isostructuralité est évidemment confirmée par la comparaison de leurs diffractogrammes.

L'analyse par spectroscopie IR a montré que ces composés contiennent les deux ligands qui sont liées aux centres métalliques.

Le suivi de leurs dégradations par thermogravimétrie révèle une dégradation par parties des ligands organiques en commençant par le départ des molécules des dioxydes de carbone suivi par la dégradation du pimélate et de l'isophtalate.

La 4^{ème}, 5^{ème} et la 6^{ème} série, chacune d'elles contient un seul composé qui semble original et différent des 3 premières structures obtenues au cours de ce travail.

La spectroscopie IR du premier matériau de cette série (ZC25FA) affiche les bandes caractéristiques de deux ligands, une large bande vers les forts nombres d'ondes indiquant la présence des molécules d'eaux de cristallisation ainsi que le pic caractéristique de la coordination métal-ligand. L'analyse thermogravimétrique affirme la présence des molécules d'eaux de cristallisation par le départ de celles-ci à partir de 50 °C suivi de la dégradation successive de la partie organique jusqu'à la dégradation complète et obtention de l'oxyde de lanthane.

La caractérisation par spectroscopie IR des deux autres composés : ZC30F1 affiche les bandes caractéristiques d'un seul ligand (isophtalate) et ZC37F1, il affiche les bandes caractéristiques des deux ligands. Leurs deux spectres montrent aussi les pics confirmant la liaison métal-

Conclusion générale

ligands. On a remarqué aussi l'absence des bandes caractéristiques des molécules d'eaux sur les spectres IR de ces deux composés.

Le thermogramme de ZC37F1 montre une première perte de masse à faible température (115°C), en s'appuyant sur la spectroscopie IR, on pourra expliquer cette perte par le départ de CO₂.

Le comportement thermique de ZC30F1 montre une stabilité thermique élevée, celui se dégrade en une seule étape par la décomposition du ligand isophtalate vers 303°C. Son thermogramme confirme l'interprétation de l'analyse par spectroscopie IR (absence du ligand flexible et les molécules d'eaux).

Enfin, On peut dire que c'est un début de recherche qui nécessite un affinement afin d'avoir des polymères de coordination sous formes de monocristaux pour faire la caractérisation par DRX sur monocristal pour connaître les structures exactes de ces composés et étudier leurs propriétés étant donné qu'ils connaissent un avenir prometteurs dans différents domaines d'applications.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] S. Cotton, Lanthanide and Actinide Chemistry, John Wiley.England: Hoboken, 2006.
- [2] W. Levason, Chemistry and applications of the lanthanides, *Coord. Chem. Rev.*, vol. 340, p. 1, 2017.
- [3] G. Frémy, Synthèse de sondes luminescentes pour la détection séquence spécifique d'ADN double brin, These de Doctorat, Université Grenoble Alpes, 2019.
- [4] J. Wang, Y. Suffren, C. Daiguebonne, S. Freslon, K. Bernot, G. Calvez, L. Le Pollès, C. Roiland, O. Guillou, Multi-Emissive Lanthanide-Based Coordination Polymers for Potential Application as Luminescent Bar-Codes, *Inorg. Chem.*, vol. 58, no. 4, pp. 2659–2668, 2019.
- [5] Prof F. Emmenegger, Les réactions de transfert de ligands, Université de Fribourg Département de Chimie.
- [6] D. N. Singh, Basic Concepts of Inorganic Chemistry. 2^{ème} ed, Pearson Education, Asie du sud, 2012.
- [7] K. Amira, Les complexes des ions Cu(II) et Zn(II) avec le diéthyl phényl (N-phénylsulfamoylamino) méthyl phosphonate : Synthèse, caractérisation, étude par DFT/M11 et docking moléculaire, These de Doctorat, Université 8 Mai 1945 Guelma, 2022.
- [8] B. Cornils and P. Lappe, Dicarboxylic Acids, Aliphatic, *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*, 2000.
- [9] H. Djilali, Etude physico-chimique des complexes de l'acide phtalique et ces dérivés avec les métaux de transition (Ni , Cu , et Zn), Thèse de Magister, Université des sciences de la technologie d'ORAN Mohamed Boudiaf, 2015.
- [10] B. Benmerad, Cristallogenese et etudes structurales de nouveaux dicarboxylates de lanthane (III), Université des sciences et de la technologie Houari Boumediene, 2000.
- [11] Z. Razmara, Sonochemical Synthesis, Thermal Behavior and Luminescent Properties of Copper(II) Supramolecular, a Precursor for Preparation of CuO Nanoparticles and the Study of their Photocatalytic Activity, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, vol. 28, no. 6, pp. 2407–2417, 2018.
- [12] Y. J. Kim, I. S. Chung, I. In, et S. Y. Kim, Soluble rigid rod-like polyimides and polyamides containing curable pendent groups, *Polymer (Guildf.)*, vol. 46, no. 12, pp. 3992–4004, 2005.
- [13] B. Chen, M. Yan, B. Tao, L. Yang, et W. Luo, Solubilities of Adipic Acid, Glutaric Acid, and Succinic Acid in Dimethyl Glutarate + Methanol Mixtures: Experimental Measurement and Thermodynamic Modeling, *J. Chem. Eng. Data*, vol. 65, no. 1, pp. 56–67, 2020.
- [14] G. Bonhomme and J. J. Juillard, Les acides dicarboxyliques aliphatiques en solvant hydroéthanolique, II. (*)Effets électrostatiques sur la dissociation, *J. Chim. Phys.*, Vol. 71, pp. 1097–1100, 1974.
- [15] P. Atkins and J. de Paula, Physical Chemistry. 9^{ème} ed , Oxford université press, 2010.

Références bibliographiques

- [16] S. F. A. Kettle, *Physico-chimie inorganique: Une approche basée sur la chimie de coordination*. De Boeck. Paris, Bruxelles, 1999.
- [17] D.F. Shriver and P.W. Atkins, *chimie inorganique*. 5^{ème} ed, Oxford université press, 2010.
- [18] F. A. Cotton, *Quadruple Bonds and other Multiple Metal to Metal Bonds*, *Chem. Soc. Rev.*, pp. 27–53, 1974.
- [19] R. Dobrawa and F. Würthner, *Metallosupramolecular approach toward functional coordination polymers*, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 43, no. 21, pp. 4981–4995, 2005.
- [20] R. Sanchis-Gual, M. Coronado-Puchau, T. Mallah, and E. Coronado, *Hybrid nanostructures based on gold nanoparticles and functional coordination polymers: Chemistry, physics and applications in biomedicine, catalysis and magnetism*, *Coord. Chem. Rev.*, vol. 480, no. 1 April, p. 215025, 2023.
- [21] J. R. Fried, *Polymer Science and Technology*, 3^{ème} ed, Pearson Education, Inc, 2014.
- [22] K. Zhao et Zhao, Kuangmin, S. Liu., X. Wei, G. Ye, Y. Su, Z. He, *Two-dimensional metal-organic frameworks and their derivatives for electrochemical energy storage and electrocatalysis*, *Nanoscale Adv.*, vol. 2, no. 2, pp. 536–562, 2020.
- [23] V. Shiljashree, *Synthesis of Two-dimensional Metal-Organic Frameworks and their Alloys*, Arizona State University, 2020.
- [24] R. L. Martin, L. C. Lin, K. Jariwala, B. Smit, and M. Haranczyk, *Mail-order metal-organic frameworks (MOFs): Designing isorecticular MOF-5 analogues comprising commercially available organic molecules*, *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 23, pp. 12159–12167, 2013.
- [25] M. Fontanille, Y. Gnanou, and J.-L. Six, *Chimie et physico-chimie des polymères*. 4^{ème} ed, Donod, 2021.
- [26] P. Larpent, *Tectonique moléculaire: Conception et formation de polymères de coordination chiraux*, These de Doctorat, Université de Strasbourg, 2013.
- [27] Charles E. Carraher, Jr, *Sepour/Carraher's Polymer chemistry*. 6^{ème} ed, Marcel Dekker, Inc, 2003.
- [28] S. V. Eliseeva and J. C. G. Bünzli, *Rare earths: Jewels for functional materials of the future*, *New J. Chem.*, vol. 35, pp. 1165–1176, 2011.
- [29] R. Maouche, *Cristallogénèse, caractérisation structurelle et propriété optique de complexes de terre rare à base de Ligands flexibles en présence de phenanthroline*, These de Doctorat, Université A.Mira-BEJAIA, 2021.
- [30] M. Halka and B. Nordstrom, *Periodic table of the elements, lanthanides and actinides*. New-york, 2011.
- [31] A. De Bettencourt-Dias, *Introduction to Lanthanide Ion Luminescence*, *Lumin. Lanthan. Ions Coord. Compd. Nanomater.* Elsevier, Amsterdam, pp. 1–48, 2014.
- [32] J.-C. G. Bünzli and S. V. Eliseeva, *Basics of Lanthanide Photophysics*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, pp. 1–45, 2010.

Références bibliographiques

- [33] T. MOELLER, the Lanthanides. Chap 44, pp. 1–101, 1973.
- [34] D. F. Shriver and P. W. Atkins, Chimie inorganique. De Boeck. Paris, Bruxelles, 2001.
- [35] A. Hervé, Chimie organométallique des éléments f: Vers de nouveaux développements Complexes cyanures des éléments f, These de Doctorat, Université Paris-Sud, 2014.
- [36] S. A. Cotton and P. R. Raithby, Systematics and surprises in lanthanide coordination chemistry, *Coord. Chem. Rev.*, vol. 340, pp. 220–231, 2017.
- [37] I. Zaamouchi, M. M. Kaci, Y. Zidane, S. Belaid, S. Bouacida, and B. Benmerad, The impressive photocatalytic performance of Zn-MOF as a novel photocatalyst for the effective purification of dyes under solar exposure, *J. Mol. Struct.*, vol. 1312, p. 137070, 2024.
- [38] A. Nonat, Complexes de lanthanides(III) pour le développement de nouvelles sondes magnétiques et luminescentes, These de Doctorat, Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2007.
- [39] S. SeethaLekshmi, A. R. Ramya, M. L. P. Reddy, and S. Varughese, Lanthanide complex-derived white-light emitting solids: A survey on design strategies, *J. Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Rev.*, vol. 33, pp. 109–131, 2017.
- [40] S. Kitagawa, R. Kitaura and S. I. Noro, Functional porous coordination polymers, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 43, no. 18, pp. 2334–2375, 2004.
- [41] R. Jouclas, Complexes de lanthanides destinés à l'IRM et à l'imagerie optique, et application à la détection d'une activité enzymatique, hal-01678924, 2018.
- [42] Y. Cheddani, O. Benslama, R. Maouche, R. Bouchene, S. Bouacida, M. Alain, B. Benmerad, S. Belaid, Synthesis, structural characterization, molecular docking analysis and carbonic anhydrase IX inhibitory evaluations of novel cerium(III)-based MOF constructed from 1,10-phenanthroline and fumaric acid, *J. Mol. Struct.*, vol. 1312, 2024.
- [43] P. Mahata, K. V. Ramya, and S. Natarajan, Synthesis, structure and optical properties of rare-earth benzene carboxylates, *Dalt. Trans.*, vol. 9226, no. 36, pp. 4017–4026, 2007.
- [44] R. S. Zhou, X. B. Cui, J. F. Song, X. Y. Xu, J. Q. Xu, and T. G. Wang, Syntheses, structures and luminescence properties of lanthanide coordination polymers with helical character, *J. Solid State Chem.*, vol. 181, no. 8, pp. 2099–2107, 2008.
- [45] P. Wang, R. Fan, Y. Yang, X. Liu, W. Cao, and B. Yang, Synthesis, crystal structures and properties of lanthanide-organic frameworks based benzene carboxylates with two/three-dimensional structure, *J. Solid State Chem.*, vol. 196, pp. 441–450, 2012.
- [46] Y. F. Zhou, F. L. Jiang, Y. Xu, R. Cao, and M. C. Hong, Two-dimensional lanthanide-isophthalate coordination polymers containing right- and left-handed helical chains, *J. Mol. Struct.*, vol. 691, no. 1–3, pp. 191–195, 2004.
- [47] Y. Qu, Y. Ke, S. Lu, R. Fan, G. Pan, and J. Li, Hydrothermal synthesis, structures and spectroscopy of 2D lanthanide coordination polymers built from helical chains: $[Ln_2(BDC)_3(H_2O)_2]_n$ ($Ln = Sm, 1; Ln = Eu, 2; BDC = 1,3$ -benzenedicarboxylate), *J. Mol. Struct.*, vol. 734, no. 1–3, pp. 7–13, 2005.

Références bibliographiques

- [48] L. Q. Fan and J. H. Wu, Poly[di aqua-tris (μ 4-isophthalato) dilanthanum(III)], *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online*, vol. 66, no. 2, 2010.
- [49] L. P. Zhang, Y. H. Wan, and L. P. Jin, Hydrothermal synthesis and crystal structure of neodymium (III) coordination polymers with isophthalic acid and 1,10-phenanthroline, *Polyhedron*, vol. 22, no. 7, pp. 981–987, 2003.
- [50] D. X. Hu, P. kuan Chen, F. Luo, Y. X. Che and J. M. Zheng, Hydrothermal synthesis, structure and properties of two lanthanide benzenedicarboxylates, $[\text{La}_2(\text{isophth})_2(\text{Hisophth})_2(\text{H}_2\text{O})\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$ and $[\text{Dy}_4(\text{isophth})_4(\text{Ac})_4(\text{H}_2\text{O})_8\cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$, possessing infinite Ln-O-Ln linkages, *J. Mol. Struct.*, vol. 837, no. 1–3, pp. 179–184, 2006.
- [51] A. De Betiencourt-Dias, Isophthalato-based 2D coordination polymers of Eu(III), Gd(III), and Tb(III): Enhancement of the terbium-centered luminescence through thiophene derivatization, *Inorg. Chem.*, vol. 44, no. 8, pp. 2734–2741, 2004.
- [52] C. Daugebonne, N. Kerbellec, Y. Gérault, and O. Guillou, A new family of luminescent lanthanide based coordination polymers, *J. Alloys Compd.*, vol. 451, no. 1–2, pp. 372–376, 2008.
- [53] R. H. Zeng, Poly[di aqua-tris (4-benzene-1,3-di-carboxyl-ato) diterbium(III)], *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online*, vol. 63, no. 12, pp. 981–987, 2007.
- [54] H. Flemig, I. Pantenburg and G. Meyer, “Selten-erd-metall-koordinationspolymere: Synthesen und kristallstrukturen von sechs neuen pimelinaten, $[\text{M}(\text{Pim})(\text{PimH})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$ ($\text{M} = \text{Ce}, \text{Pr}$) und $[\text{M}_2(\text{Pim})_3(\text{H}_2\text{O})_4]$ ($\text{M} = \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$), *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, vol. 632, no. 14, pp. 2205–2208, 2006.
- [55] A. Dimos, D. Tsaousis, A. Michaelides, S. Skoulika, S. Golhen, L. Ouahab, C. Didierjean, A. Aubry, Microporous rare earth coordination polymers: Effect of lanthanide contraction on crystal architecture and porosity, *Chem. Mater.*, vol. 14, no. 6, pp. 2616–2622, 2002.
- [56] B. H Stuart, *Infrared Spectroscopy Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons; Hoboken, NJ, USA, 2004.
- [57] J. Hurwic, *W.C. Röntgen et la découverte des rayons X*. 1980.
- [58] B. D. Cullity and S. R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*, 3^{ème} ed, Pearson Education Limited, USA, 2014.
- [59] W. H. Bragg and W. L. Bragg, The reflection of X-rays by crystals, *Proc. R. Soc. London. Ser. A, Contain. Pap. a Math. Phys. Character*, vol. 88, no. 605, pp. 428–438, 1913.
- [60] B. D. Cullity, *Elements of X-RAY Diffraction*. 2^{ème} ed, Addison-Wesley Publishing Company, Inc, 1978.
- [61] M. E. Brown, *Introduction to Thermal Analysis Techniques and Applications*. 2^{ème} ed, Kluwer Academic Publishers, 2001.
- [62] F. Krichen, S. Walha, J. Lhoste, F. Goutenoire and A. Kabadou, Design of lanthanide metal organic frameworks incorporating dicarboxylate ligands, *J. Porous Mater.*, vol. 26, no. 6, pp. 1679–1689, 2019.

Références bibliographiques

- [63] Q. F. Yang, Y. Yu, T. Y. Song, J. H. Yu, X. Zhang, J. Q. Xu, T. G. Wang, 2D and 3D networks of lanthanide with mixed dicarboxylate ligands: Syntheses, crystal structures and photoluminescent properties, *CrystEngComm*, vol. 11, no. 8, pp. 1642–1649, 2009.
- [64] A. Hidalgo and F. Gonzalez-sanchez, Spectres d'absorption infrarouge des acides benzénocarboxyliques Attribution des modes de vibration aux bandes enregistrées, *Journal de Physique et le Radium*, vol.19, pp.536-540, 1958.
- [65] R. Silverstein, G. Basler, T. Morill, Identification spectrométrique de composé organique. De Boeck. Paris, Bruxelles, 1998.
- [66] T. Jiang, J. Zhou, R. Li, H. H. Zou and L. Fu, The only examples of cationic lanthanide pimelate frameworks decorated by π -conjugated 1,10-phenanthrolines, *Inorganica Chim. Acta*, vol. 471, no. January, pp. 377–383, 2018.
- [67] H. T. Flakus and M. Chelmecki, Infrared spectra of the hydrogen bond in benzoic acid crystals: Temperature and polarization effects, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 58, no. 1, pp. 179–196, 2001.
- [68] D. X. Hu, F. Luo, Y. X. Che and J. M. Zheng, Construction of lanthanide metal-organic frameworks by flexible aliphatic dicarboxylate ligands plus a rigid m-phthalic acid ligand, *Cryst. Growth Des.*, vol. 7, no. 9, pp. 1733–1737, 2007.
- [69] C. H. Evans, Episodes from the History of the Rare Earth Elements (Chemists and Chemistry, 15th edition), Kluwer Academic Publishers, 1996.
- [70] S. Hussain, S. Ahmad, S. Sharif, S.S. Alarfaji, W. T. A. Harrison, X. Chen, Syntheses and crystal structures of lutetium(III) and dysprosium(III) coordination polymers with the 2,5-dihydroxybenzene-1,4-dicarboxylate anion: magnetic and photoluminescent properties of the dysprosium complex, Elsevier Ltd, 2020.
- [71] Britannica Encyclopædia, Lanthanum, Inc, 28 Nov. 2018.
- [72] K. Byrappa and M. Yoshimura, Handbook Of Hydrothermal Technology, Noyes Publications, USA, 2001.
- [73] S. Sōmiya and R. Roy, Hydrothermal synthesis of fine oxide powders, *Bull. Mater. Sci.*, vol. 23, no. 6, pp. 453–460, 2000.
- [74] K. Byrappa and M. Yoshimura, Handbook of Hydrothermal Technology, 2^{ème} ed, Noyes Publications, USA, 2013.
- [75] A. Rabenau, The Role of Hydrothermal Synthesis in Preparative Chemistry, *Angew. Chemie Int. Ed. English*, vol. 24, no. 12, pp. 1026–1040, 1985.
- [76] G. Demazeau, Solvothermal reactions: an original route for the synthesis of novel materials, *J. Mater. Sci.*, vol. 7, pp. 2104–2114, 2008.
- [77] B. H. Doreswamy, M. Mahendraa, M.A. Sridhara, J. Shashidhara Prasada, P.A. Varugheseb, G. Jacob, G.Varghese, A novel three-dimensional polymeric structure of crystalline neodymium malonate hydrate, *Mater. Lett.*, vol. 59, no. 10, pp. 1206–1213, 2005.
- [78] L. Huang and L. P. Zhang, Hydrothermal synthesis and structural characterization of

Références bibliographiques

- three novel lanthanide coordination polymers with fumarate and 1,10-phenanthroline, *J. Mol. Struct.*, vol. 692, no. 1–3, pp. 249–253, 2004.
- [79] M. Geraghty, M. McCann, M. T. Casey, M. Curran, M. Devereux, V. McKee, J. McCrea, Synthesis and catalytic activity of manganese (II) complexes of pentanedioic acid; X-ray crystal structure of $[\text{Mn}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Mn}(\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2)(\text{phen})_2\text{H}_2\text{O}](\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (phen=1, 10-phenanthroline), *Inorganica Chim. Acta*, vol. 277, no. 2, pp. 257–262, 1998.
- [80] R. Maouche, S. Belaid, B. Benmerad, S. Bouacida, S. Freslon, C. Daiguebonne, Y. Suffren, G. Calvez, K. Bernot, C. Roiland, L. Le Pollès, O. Guillou, Luminescence properties of lanthanide complexes-based molecular alloys,” *Inorganica Chim. Acta*, vol. 501, no. November 2019, p. 119309, 2020.
- [81] G. B. Deacon and R. J. Phillips, relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination, *Coord. Chem. Rev.*, vol. 33, pp. 227–250, 1980.
- [82] G. B. Deacon, F. Huber and R. J. Phillips, Diagnosis of the nature of carboxylate coordination from the direction of shifts of carbon-oxygen stretching frequencies, *Inorganica Chim. Acta*, vol. 104, no. 1, pp. 41–45, 1985.
- [83] X. Li, Y. Bin Zhang and Y. Q. Zou, Hydrothermal synthesis, crystal structure, and luminescence of lanthanide(III) coordination polymers with tetrafluorosuccinate and 1,10-phenanthroline, *J. Mol. Struct.*, vol. 919, no. 1–3, pp. 277–283, 2009.
- [84] R. Maouche, S. Belaid, B. Benmerad, S. Bouacida, Y. Suffren, O. Guillou, A new praseodymium-based coordination polymers with 1,10-phenanthroline and glutarate ligands: Synthesis, crystal structure and luminescent properties, *J. Mol. Struct.*, vol. 1225, p. 129164, 2021.