

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A.MIRA-BEJAIA



جامعة بجاية
Tasdawit n Bgayet
Université de Béjaïa

Faculté des Sciences Exactes
Département de Chimie
Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux et Catalyse

THÈSE
EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE
DOCTORAT LMD

Domaine : Sciences de la matière Filière : Chimie
Spécialité : Chimie des matériaux

Présentée par
M^{elle} **CHEDDANI Yasmine**

Thème

**Elaboration, caractérisation structurale et propriétés optiques et biologiques
de nouveaux polymères de coordination de terres rares**

La soutenance le : 01/02/2025 Devant le Jury composé de :

Nom et Prénom

Grade

Mr BERKANI Madjid

Professeur

Univ. de Béjaïa

Président

Mme BELAID Sabrina

Professeur

Univ. de Béjaïa

Rapporteur

Mr SAAL Amar

Professeur

Univ. de Tizi Ouzou

Examineur

Mme IKKOUR Kahina

MCA

Univ. de Béjaïa

Examineur

Année Universitaire :2024/2025

A mes chers parents

A mes frères et ma sœur...

Remerciement

Au terme de ce travail, je remercie Dieu, le tout puissant et miséricordieux de m'avoir accordé la santé, le courage et la volonté pour pouvoir achever cette thèse.

Je tiens tout particulièrement à exprimer ma gratitude envers ma directrice de thèse *Pr Sabrina BELAID* (LPCMC, université de Béjaia), pour son soutien constant, sa disponibilité permanente, ses conseils et suggestions pertinentes. Je vous remercie madame pour votre confiance, votre gentillesse et pour avoir toujours été derrière moi, c'était un honneur et une chance de travailler à vos côtés.

J'adresse aussi mes sincères remerciements au *Pr Belkacem BENMERAD* (LPCMC, université de Béjaia), merci monsieur pour votre temps, votre disponibilité, vos conseils et éclaircissements en tout ce qui concerne la cristallographie.

Je tiens également à témoigner toute ma reconnaissance envers *Dr Roza MAOUCHE* (LPCMC, université de Béjaia) pour son aide si précieuse tout au long de la réalisation de ce travail, pour ses conseils, sa disponibilité et sa générosité intellectuelle. Merci pour tout *Roza*.

Je remercie infiniment *Pr Madjid BERKANI* (université de Béjaia) de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ma soutenance. Je remercie également *Pr Amar SAAL* (université de Tizi Ouzou) et *Dr Kahina IKKOUR* (université de Béjaia) d'avoir accepté de faire partie du jury et pour le temps qu'ils ont accordé à examiner ce travail.

Mes vifs remerciements vont vers *Pr Sofiane BOUACIDA* (université d'Oum El Bouaghi), pour son aide dans le traitement des données de DRX sur monocristal et résolution des structures cristallines et sa précieuse contribution.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements envers *Pr Rafika BOUCHENE* (université d'Oum El Bouaghi) pour sa collaboration et sa contribution. J'exprime également toute ma gratitude envers *Pr Ouided BENSLAMA* (université d'Oum El Bouaghi) pour sa collaboration et pour m'avoir accordé de son temps et avoir accepté de me recevoir et de répondre à toutes mes questions concernant l'étude biologique.

Un grand merci à *Dr Magali ALLAIN* (université d'Anger, France) et *Dr Jinzeng WANG* (université normale de Shanxi, Chine) pour leur aide si précieuse dans les mesures de DRX sur monocristal.

Mes remerciements vont également vers *M. Mekki BOUHALI* (technicien du laboratoire LPCMC, université de Béjaïa) pour sa disponibilité, pour son efficacité sans faille, sa patience et tous les éclaircissements et conseils. Je remercie aussi l'ensemble des techniciennes des laboratoires du département de chimie pour leur aide, leur accueil et soutien.

Je tiens à exprimer ma plus profonde gratitude envers mes parents, pour leur confiance, leur soutien indéfectible, leur patience et encouragement. Les mots ne suffisent pas pour leur exprimer ma reconnaissance. Tout est grâce à eux!

Enfin, je remercie l'ensemble des doctorantes du laboratoire LPCMC et département de chimie pour leur gentillesse, leur bonne compagnie et leur soutien. Je leur souhaite tout le courage et beaucoup de succès. Je remercie tout particulièrement *Melle Imane ZAAMOUCHE* pour sa générosité, sa complicité dans les petites et grandes galères ainsi que dans les bons moments ; merci Imane, d'avoir toujours été présente !

Merci pour tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail, votre aide et soutien m'ont été très précieux.

[Sommaire]

Sommaire

Introduction	2
Références bibliographiques	6
Chapitre I: Polymères de coordination et Terres rares	
I. Historique de la chimie de coordination	14
II. Les complexes et polymères de coordination	16
II.1 Les complexes de coordination.....	16
II.1.1 Définition	16
II.1.2 Sphère de coordination.....	17
II.1.3 Les ligands.....	17
II.1.4 La liaison de coordination	19
II.1.5 Coordinence et géométrie.....	19
II.2 Les polymères de coordination	21
II.2.1 Historique	21
II.2.2 Définition	21
II.2.3 Les principaux types de polymères de coordination	22
III. Les terres rares	25
III.1 Historique et définition	25
III.2 Abondance des terres rares	26
III.3 Propriétés fondamentales des terres rares.....	26
IV. La luminescence	30
V. Luminescence des terres rares.....	31
V.1 Historique	31
V.2 La luminescence des ions Ln^{3+}	32
V.3 Durée de vie et rendement quantique	34
V.4 Phénomène de quenching	35
V.5 Sensibilisation de la luminescence par effet d'antenne	37

VI. Applications des polymères de coordination à base de Ln ³⁺	37
Références bibliographiques	39

**Chapitre II: Etude bibliographique des polymères de coordination à base de Ln³⁺,
phénantroline et d'acide fumarique ou succinique**

I. Structures à base de terres rares, de 1,10-phénantroline et d'acide fumarique.....	47
II. Structures à base de terres rares, de 1,10-phénantroline et d'acide succinique.....	49
III. Conclusion.....	51
Références bibliographiques	52

Chapitre III: Matériel et méthode

I. Méthodes de synthèse des polymères de coordination	56
I. 1 Synthèse Hydro/solvothermale	56
I.2 Diffusion lente sur gel	57
I.3 Diffusion lente sur tubes fins	58
II. Méthodes de caractérisation	59
II.1 Diffraction des Rayons X sur monocristal.....	59
II.2 Diffraction des Rayons X sur poudres	60
II.3 Spectroscopie Infra-Rouge.....	62
II.4 Analyse thermogravimétrique.....	63
II.5 Photoluminescence	64
III. Docking (amarrage) moléculaire.....	65
Références bibliographiques	66

Chapitre IV: Structures à base de Ln³⁺/phénantroline/fumarate

I. Série a : [Ln ₂ (fum) ₃ (phen) ₂ (H ₂ O) ₂] _n	72
I. 1 Synthèse	72
I. 2 Résolution et affinement de la structure.....	73
I. 2. 1 Choix du monocristal.....	73
I. 2. 2 Résolution structurale et description de la structure [Ce ₂ (fum) ₃ (phen) ₂ (H ₂ O) ₂] _n ...	74
I. 3 Caractérisation des composés [Ln ₂ (fum) ₃ (phen) ₂ (H ₂ O) ₂] _n	82

I. 3. 1	Diffraction des rayons X sur poudre.....	82
I. 3. 2	Spectroscopie infra-rouge.....	83
I. 3. 3	Analyse thermique.....	84
I. 3. 4	Propriétés optiques.....	85
I. 3. 4. 1	Propriétés luminescentes du composé $[\text{Pr}_2(\text{phen})_2(\text{fum})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ dans le visible.....	85
II.	Série b : $[\text{Ln}_2(\text{fum})_3(\text{phen})_2]_n$	86
II. 1	Synthèse.....	86
II. 2	Résolution et affinement de la structure.....	87
II. 2. 1	Choix du monocristal.....	87
II. 2. 2	Résolution structurale et description de la structure $[\text{Yb}_2(\text{fum})_3(\text{phen})_2]_n$	88
II. 3	Caractérisation des composés $[\text{Ln}_2(\text{fum})_3(\text{phen})_2]_n$	96
II. 3. 1	Diffraction des rayons X sur poudre.....	96
II. 3. 2	Spectroscopie infra-rouge.....	96
II. 3. 3	Analyse thermique.....	97
II. 3. 4. 1	Propriétés optiques.....	98
II. 3. 4. 1	Propriétés luminescentes du composé $[\text{Er}_2(\text{fum})_3(\text{phen})_2]_n$ dans le visible.....	98
III.	Série c.....	99
III. 1	Synthèse.....	99
III. 2	Caractérisation des composés de la série c.....	100
III. 2. 1	Diffraction des rayons X sur poudre.....	100
III. 2. 2	Spectroscopie infra-rouge.....	102
III. 2. 4	Propriétés optiques.....	103
III. 2. 4. 1	Propriétés luminescentes du composé 1c dans le visible.....	103
III. 2. 4. 2	Propriétés luminescentes du composé 2c dans le visible.....	104
III. 2. 4. 3	Propriétés luminescentes du composé 3c dans le visible.....	105
III. 2. 4. 4	Propriétés luminescentes du composé 4c dans le visible.....	106

IV. Conclusion	107
Références bibliographiques	109

Chapitre V: Structure de formule [Ln₂(suc)₃(phen)₂]_n

I. Synthèse	115
II. Résolution et affinement de la structure	116
II. 1 Choix du monocristal	116
II. 2 Résolution structurale et description de la structure [Ho ₂ (suc) ₃ (phen) ₂] _n	117
III. Caractérisation des composés [Ln ₂ (suc) ₃ (phen) ₂] _n	124
III. 1 Diffraction des rayons X sur poudre.....	124
III. 2 Spectroscopie infra-rouge	124
III. 3 Analyse thermique	125
III.4 Propriétés optiques	126
III. 4. 1 Propriétés luminescentes du composé [Dy ₂ (suc) ₃ (phen) ₂] _n dans le visible	126
III. 4.2 Propriétés luminescentes du composé [Er ₂ (suc) ₃ (phen) ₂] _n dans le visible	127
IV. Conclusion	128
Références bibliographiques	129

Chapitre VI: Etude de l'activité biologique du nouveau MOF [Ce₂(fum)₃(phen)₂(H₂O)₂]_n

I. Introduction.....	134
II. Analyse de docking moléculaire.....	135
II. 1 Préparation de la protéine et du Ce-MOF	135
II. 2 Docking du Ce-MOF	135
II. 2 Interprétation des résultats	136
III. Propriétés de ressemblance aux médicaments et analyse ADMET	139
IV. Conclusion	141
Références bibliographiques	142
Conclusion générale	146

(Introduction)

Introduction

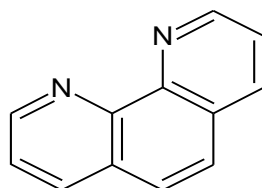
Les polymères de coordination (PCs) ou MOFs (Metal-Organic Frameworks en anglais) sont une famille de composés hybrides constitués principalement d'entités inorganiques métalliques et d'entités organiques appelées ligands, qui forment par auto-assemblage des structures étendues sur des réseaux monodimensionnels (1D), bidimensionnels (2D) et tridimensionnels (3D) [1,2]. Ce qui conduit à la formation de matériaux multifonctionnels très répandus actuellement dans le domaine de la chimie des matériaux et le développement de nouveaux composés avec des structures fascinantes et des propriétés exceptionnelles. Ces dernières ouvrent aux polymères de coordination un large éventail d'applications qui touchent à plusieurs domaines, tels que l'optique [3-6], le magnétisme [7-9], le stockage de gaz [10-12], la catalyse et photocatalyse [13-15], la biologie [16,17],...etc.

L'avantage avec les polymères de coordination c'est la possibilité de moduler leurs structures et leurs propriétés selon les applications visées. De plus, la disponibilité d'un large choix d'ions métalliques et de molécules organiques permet de concevoir d'innombrables architectures avec des propriétés différentes et distinctes.

Dans ce contexte, nous avons orienté notre travail vers l'élaboration de polymères de coordination avec des propriétés optiques, très recherchés actuellement dans le développement de matériaux fonctionnels dédiés pour des applications en affichage [18], en lutte contre la contrefaçon [19,20], en détection de biomolécules [21,22], en télécommunication [23],...etc. Pour ce faire, nous avons choisi les ions terres rares (Ln^{3+}) (configuration électronique : $[\text{Xe}] 4f^n$ ($n = 0-14$)) comme centre métallique, en raison de leurs propriétés luminescentes exceptionnelles résultant des transitions électroniques f-f [24]. Sauf que cette luminescence n'est possible que si l'excitation est centrée sur les ligands organiques et non pas sur l'ion Ln^{3+} [25-27], car les coefficients d'absorption des ions Ln^{3+} sont très faibles à cause de l'interdiction des transitions électroniques f-f par les règles de sélection de Laporte [23,25]. Dans ce cas, le choix des ligands est un paramètre très important lors de la conception de Ln-PCs luminescents.

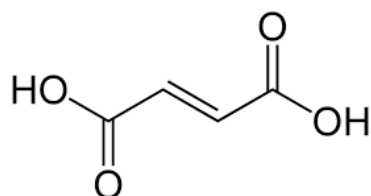
Dans ce travail, nous avons sélectionné la 1,10-phénantroline comme ligand chélate aromatique à système π -conjugué, qui est une molécule rigide parmi les plus utilisées en chimie de coordination, son caractère rigide lui permet de former des complexes stables avec la plupart des métaux. Elle est aussi utilisée comme ligand antenne pour améliorer la fluorescence des ions

métalliques faiblement absorbants, par transfert d'énergie, et ce grâce à sa forte absorption des irradiations UV résultant du système π -conjugué [28-30].

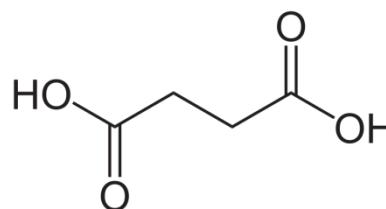


1,10-phénantroline

Cependant, l'un des défis majeurs dans la conception de composés luminescents contenant les ions Ln^{3+} , est de réduire ou d'éviter complètement l'effet de quenching qui se produit lorsque les ions métalliques sont très proches les uns des autres et que leur concentration est très élevée dans la structures. Pour cette raison, nous avons choisis d'associer à la phénantroline deux acides dicarboxyliques, l'acide fumarique et l'acide succinique qui sont connus être des ligands de pontage appropriés à la formation de polymères de coordination [31-34] et qui vont jouer le rôle d'espaceurs entre les centres métalliques et créer la distance intermétallique nécessaire Ln-Ln qui va réduire l'effet de quenching qui pourrai agir négativement sur la luminescence de nos composés.



Acide fumarique



Acide succinique

A ce jour, seules deux études sont réalisées avec ces deux associations de ligands (phénantroline-acide fumarique [35], phénantroline-acide succinique [36]).

Récemment, les polymères de coordination suscitent un intérêt considérable dans le domaine de la biologie, notamment comme agents anticancéreux [37], antibactériens [38], anti-inflammatoires [39],...etc. Dans ce contexte, nous avons entamé une étude par docking moléculaire sur l'un de nos polymères de coordination à base de cérium, par l'évaluation de son pouvoir inhibiteur vis-à-vis de l'enzyme Anhydrase Carbonique IX humaine (hCA IX). Cette enzyme contribue à la survie et à l'invasion des métastases cancéreuses. En effet, son inhibition

est une stratégie prometteuse pour ralentir la croissance des cellules cancéreuses et les sensibiliser aux traitements existants. Nous avons également déterminé ses caractéristiques ADMET (absorption, distribution, métabolisme, excrétion et toxicité) pour évaluer son pouvoir en tant qu'agent thérapeutique.

Ce manuscrit se compose de six chapitres :

Chapitre I : Polymères de coordination et Terres rares

Ce chapitre présente les notions de base de la chimie de coordination et polymères de coordination, il décrit aussi les caractéristiques principales des terres rares en se focalisant sur leurs propriétés optiques. Il présente aussi l'intérêt des polymères de coordination à base de terres rares et leurs applications.

Chapitre II : Etude bibliographique des polymères de coordination à base de Ln^{3+} , phénantroline, d'acide fumarique ou succinique

Ce chapitre met le point sur les travaux antérieurs ainsi que les structures de polymères de coordination à base de terres rares synthétisés à partir des ligands que nous avons utilisé dans notre travail.

Chapitre III : Matériel et méthodes

Ce chapitre décrit les différentes méthodes de synthèse utilisées lors de la conception des polymères de coordination présentés dans ce manuscrit. Il présente aussi les méthodes de caractérisation et techniques employées pour l'étude de nos composés.

Chapitre IV : Structures à base de Ln^{3+} / phénantroline/ fumarate

Nous présentons dans ce chapitre trois séries de polymères de coordination, synthétisés à partir d'ions Ln^{3+} , de phénantroline et d'acide fumarique, les modes opératoires de synthèse, la description structurale, l'étude du comportement thermique ainsi que les propriétés optiques dans le domaine du visible des composés des trois séries.

Chapitre V : Structure à base de Ln^{3+} / phénantroline/ succinate

Ce chapitre rapporte la synthèse, la description de la structure, le comportement thermique d'une série de polymères de coordination de formule chimique : $[\text{Ln}_2(\text{suc})_3(\text{phen})_2]_n$ ($\text{Ln} = \text{Dy}$)

(1), Ho (2), Er (3) et Yb (4)). Il présente aussi les propriétés optiques des composés à base de Dy et Yb dans le visible.

Chapitre VI : Etude de l'activité biologique du nouveau MOF $[\text{Ce}_2(\text{fum})_3(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$

Ce chapitre est consacré à l'étude par docking moléculaire de l'efficacité du nouveau MOF $[\text{Ce}_2(\text{fum})_3(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ en tant qu'inhibiteur de l'Anhydrase Carbonique IX humaine. Nous présentons aussi l'analyse de ses propriétés ADMET (Absorption, Distribution, Métabolisme, Excrétion et Toxicité) effectuée pour tester la viabilité de ce nouveau MOF en tant que candidat thérapeutique.

Ce manuscrit se termine par une conclusion générale qui englobe tous les travaux et résultats de ce projet de thèse ainsi que les perspectives.

Références bibliographiques

- [1] S. Kitagawa and S. Noro, "Coordination Polymers: Infinite Systems", *Compr. Coord. Chem. II*, pp. 231–261, 2003.
- [2] J. L. C. Rowsell and O. M. Yaghi, "Metal-organic frameworks: A new class of porous materials", *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 73, no. 1-2, pp. 3–14, 2004.
- [3] J. Wang, Y. Suffren, C. Daiguebonne, S. Freslon, K. Bernot, G. Calvez, L. Le Pollès, C. Roiland, and O. Guillou, "Multi-Emissive Lanthanide-Based Coordination Polymers for Potential Application as Luminescent Bar-Codes", *Inorg. Chem.* vol. 58, pp. 2659–2668, 2019.
- [4] R. Maouche, S. Belaid, B. Benmerad, S. Bouacida, C. Daiguebonne, Y. Suffren, S. Freslon, K. Bernot, and O. Guillou, "Highly Luminescent Europium-Based Heteroleptic Coordination Polymers with Phenantroline and Glutarate Ligands", *Inorg. Chem.*, vol. 60, pp. 3707–3711, 2021.
- [5] W. P. Lustig and J. Li, "Luminescent metal–organic frameworks and coordination polymers as alternative phosphors for energy efficient lighting devices," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 373, pp. 116–147, 2018.
- [6] Y. Chen, S. Liu, R. Gao, Y. Wang, W. Zhang, and Z. Ju, "Synthesis, structures and luminescence of two lanthanide coordination polymers based on 2,4-pyridinedicarboxylic acid," *J. Solid State Chem.*, vol. 279, no. August, pp. 120931, 2019.
- [7] B. Benmerad, K. Aliouane, N. Rahahlia, A. Guehria-Laïdoudi, S. Dahaoui, and C. Lecomte, "Structures, thermal behaviors and magnetic properties of two fumarato-bridged lanthanides," *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.*, vol. 67, no. a1, pp. C233–C233, 2011.
- [8] M. Kumar, C. Q. Qiu, J. K. Zaręba, A. Frontera, A. K. Jassal, S. C. Sahoo, S. J. Liu, and H. N. Sheikh, "Magnetic, luminescence, topological and theoretical studies of structurally diverse supramolecular lanthanide coordination polymers with flexible glutaric acid as a linker", *New J. Chem.*, vol. 43, no. 36, pp. 14546–14564, 2019.
- [9] P. Mani, K. M. Ranjith, S. Mandal, and A. K. Paul, "Comparative Studies on Optical

- and Electronic Behavior of Lanthanide-based Coordination Polymers: Synthesis, Structure, Absorption-Emission and Magnetic Properties", *J. Chem. Sci.*, vol. 130, no. 6, 2018.
- [10] M. Mohan, M. Essalhi, D. Durette, L. K. Rana, F. K. Ayevide, T. Maris, and A. Duong, "A Rational Design of Microporous Nitrogen-Rich Lanthanide Metal-Organic Frameworks for CO₂/CH₄ Separation", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 12, no. 45, pp. 50619–50627, 2020.
- [11] Y. Chen, Q. Zhu, K. Fan, Y. Gu, M. Sun, Z. Li, C. Zhang, Y. Wu, Q. Wang, S. Xu, J. Ma, C. Wang, and W. Hu, "Successive Storage of Cations and Anions by Ligands of π -d-Conjugated Coordination Polymers Enabling Robust Sodium-Ion Batteries", *Angew. Chemie*, vol. 133, no. 34, pp. 18917–18924, 2021.
- [12] J. Ren, N. M. Musyoka, H. W. Langmi, B. C. North, M. Mathe, X. Kang, and S. Liao, "Hydrogen storage in Zr-fumarate MOF", *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 33, pp. 10542–10546, 2015.
- [13] N. Wei, M. Y. Zhang, X. N. Zhang, G. M. Li, X. D. Zhang, and Z. B. Han, "Two series of solvent-dependent lanthanide coordination polymers demonstrating tunable luminescence and catalysis properties", *Cryst. Growth Des.*, vol. 14, no. 6, pp. 3002–3009, 2014.
- [14] E. Loukopoulos and G. E. Kostakis, "Review: Recent advances of one-dimensional coordination polymers as catalysts", *J. Coord. Chem.*, vol. 71, no. 3, pp. 371–410, 2018.
- [15] 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. 1299, pp. 137070, 2024.
- [16] N. Rabiee, M. Atarod, M. Tavakolizadeh, S. Asgari, M. Rezaei, O. Akhavan, A. Pourjavadi, M. Jouyandeh, E. C. Lima, A. H. Mashhadzadeh, A. Ehsani, S. Ahmadi, and M. R. Saeb, "Green Metal-Organic Frameworks (MOFs) for Biomedical Applications", *Microporous Mesoporous Materials*, vol. 335, pp. 111670, 2022.

- [17] M. Wu and Y. Yang, "Metal–Organic Framework (MOF)-Based Drug/Cargo Delivery and Cancer Therapy", *Adv. Mater.*, vol. 29, no. 23, pp. 1606134, 2017.
- [18] K. Binnemans, "Lanthanide-based luminescent hybrid materials", *Chem. Rev.*, vol. 109, no. 9, pp. 4283–4374, 2009.
- [19] O. Guillou, C. Daiguebonne, G. Calvez, and K. Bernot, "A Long Journey in Lanthanide Chemistry: From Fundamental Crystallogeneses Studies to Commercial Anticounterfeiting Taggants", *Acc. Chem. Res.*, vol. 49, no. 5, pp. 844–856, 2016.
- [20] Z. Gao, B. Xu, T. Zhang, Z. Liu, W. Zhang, X. Sun, Y. Liu, X. Wang, Z. Wang, Y. Yan, F. Hu, X. Meng and Y. S. Zhao, "Spatially Responsive Multicolor Lanthanide-MOF Heterostructures for Covert Photonic Barcodes", *Angew. Chemie*, vol. 132, no. 43, pp. 19222–19226, 2020.
- [21] Y. Ning, M. Zhu, and J. L. Zhang, "Near-infrared (NIR) lanthanide molecular probes for bioimaging and biosensing", *Coord. Chem. Rev.*, vol. 399, pp. 213028, 2019.
- [22] H. Xu, X. Rao, J. Gao, J. Yu, Z. Wang, Z. Dou, Y. Cui, Y. Yang, B. Chen and G. Qian, "A luminescent nanoscale metal–organic framework with controllable morphologies for spore detection," *Chem. Commun.*, vol. 48, no. 59, pp. 7377, 2012.
- [23] J. C. G. Bünzli, "Rising Stars in Science and Technology: Luminescent Lanthanide Materials", *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2017, no. 44, pp. 5058–5063, 2017.
- [24] A. De Bettencourt-Dias, "Introduction to Lanthanide Ion Luminescence", *In Luminescence of Lanthanide Ions Coordination Compounds and Nanomaterials*, pp. 1–48, 2014.
- [25] J. C. G. Bünzli, "On the design of highly luminescent lanthanide complexes", *Coord. Chem. Rev.*, vol. 293–294, pp. 19–47, 2015.
- [26] J. Rong, W. Zhang, and J. Bai, "Synthesis and structure of color tunable and white-light emitting lanthanide metal-organic framework materials constructed from conjugated 1,1'-butadiynebenzene-3,3',5,5'-tetracarboxylate ligand", *RSC Adv.*, vol. 6, no. 105, pp. 103714–103723, 2016.
- [27] M. B. Coban, A. Amjad, M. Aygun, and H. Kara, "Sensitization of Ho^{III} and Sm^{III}

- luminescence by efficient energy transfer from antenna ligands: Magnetic, visible and NIR photoluminescence properties of Gd^{III}, Ho^{III} and Sm^{III} coordination polymers", *Inorganica Chim. Acta*, vol. 455, pp. 25–33, 2017.
- [28] 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, pp. 119309, 2020.
- [29] H-L. Wang, X-F. Ma, H-H. Zou, K. Wang, B. Li, Z-L. Chen, and F-P. Liang, "Mixed chelating ligands used to regulate the luminescence of Ln(III) complexes and single-ion magnet behavior in Dy-based analogues", *Dalt. Trans.*, vol. 47, no. 44, pp. 15929–15940, 2018.
- [30] R. An, H. Zhao, H. M. Hu, X. Wang, M. L. Yang, and G. Xue, "Synthesis, Structure, White-Light Emission, and Temperature Recognition Properties of Eu/Tb Mixed Coordination Polymers", *Inorg. Chem.*, vol. 55, no. 2, pp. 871–876, 2016.
- [31] K. Chainok, N. Ponjan, C. Theppitak, P. Khemthong, F. Kielar, W. Dungkaew, Y. Zhou and S. R. Batten, "Temperature-dependent 3D structures of lanthanide coordination polymers based on dicarboxylate mixed ligands", *CrystEngComm*, vol. 20, no. 46, pp. 7446–7457, 2018.
- [32] S-L. Yao, C. Cao, X-M. Tian, T-F. Zheng, S-J. Liu, X-L. Tong, J-S. Liao, J-L. Chen, and H-R. Wen, "Three Gd-Based Metal-Organic Frameworks Constructed from Similar Dicarboxylate Ligands with Large Magnetic Entropy Changes", *ChemistrySelect*, vol. 2, no. 33, pp. 10673–10677, 2017.
- [33] B. Benmerad, K. Aliouane, N. Rahahlia, A. Guehria-Laïdoudi, S. Dahaoui, and C. Lecomte, "Studies of two lanthanide coordination polymers built up from dinuclear units", *J. Rare Earths*, vol. 31, no. 1, pp. 85–93, 2013.
- [34] N. Rahahlia, B. Benmerad, A. Guehria-Laïdoudi, S. Dahaoui, and C. Lecomte, "Three-dimensional ionic frameworks built up from La (III) and Ce (III) succinates", *J. Mol. Struct.*, vol. 833, no. 1–3, pp. 42–48, 2007.
- [35] L. Huang and L. P. Zhang, "Hydrothermal synthesis and structural characterization of

- three novel lanthanide coordination polymers with fumarate and 1,10-phenanthroline", *J. Mol. Struct.*, vol. 692, no. 1–3, pp. 249–253, 2004.
- [36] C. Liu, H. Wen, and S. Tan, "First examples of ternary lanthanide succinate complexes: hydro-solvothermal syntheses and structures of lanthanide coordination polymers of succinic acid and 1,10-phenanthroline", *J. Mol. Struct.*, vol. 794, no. 1–3, pp. 190–195, 2006.
- [37] G. Nie, Y. Mao, Z. Lva, M. Lv, W. Cao, Y. Song, Y. Hong, H. Wang, and J. Yi, "Mixed-ligand Cu(II)-containing coordination polymer based on V-shape carboxylate and pyridinyl co-linkers: structural insights, molecular docking and anti-breast cancer activity evolution," *J. Exp. Nanosci.*, vol. 14, no. 1, pp. 160–170, 2019.
- [38] M. Aghaee, K. Mohammadi, P. Hayati, P. Sharafi-Badr, F. Yazdian, A. G. Alonso, S. Rostamnia, F. Eshghi "A novel 3D Ag (I) metal-organic coordination polymer (Ag-MOCP): Crystallography, Hirshfeld surface analysis, antibacterial effect and molecular docking studies," *J. Solid State Chem.*, vol. 310, pp. 123013, 2022.
- [39] L. Xu, L. Huang, Y. Lu, and X. Chen, "Retracted: Luminescent In(III)-based coordination polymer for selectively sensing $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, antibacterial and anti-inflammatory effect on the infectious abortion," *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 52, no. 3, pp. 178–187, 2020.

Etude bibliographique

Chapitre I

Polymères de coordination et Terres rares

Sommaire

Chapitre I : Polymères de coordination et Terres rares

I.	Historique de la chimie de coordination	14
II.	Les complexes et polymères de coordination	16
II.1	Les complexes de coordination.....	16
II.1.1	Définition	16
II.1.2	Sphère de coordination.....	17
II.1.3	Les ligands.....	17
II.1.4	La liaison de coordination	19
II.1.5	Coordinance et géométrie.....	19
II.2	Les polymères de coordination	21
II.2.1	Historique	21
II.2.2	Définition	21
II.2.3	Les principaux types de polymères de coordination	22
III.	Les terres rares	25
III.1	Historique et définition	25
III.2	Abondance des terres rares	26
III.3	Propriétés fondamentales des terres rares.....	26
IV.	La luminescence	30
V.	Luminescence des terres rares.....	31
V.1	Historique	31
V.2	La luminescence des ions Ln^{3+}	32
V.3	Durée de vie et rendement quantique	34
V.4	Phénomène de quenching	35
V.5	Sensibilisation de la luminescence par effet d'antenne	37
VI.	Applications des polymères de coordination à base de Ln^{3+}	37
	Références bibliographiques	39

I. Historique de la chimie de coordination

C'est au XIX^{ème} siècle, que les premières lueurs de la chimie de coordination sont apparues, lorsque Wolcott Gibbs (chimiste américain) et Frederick Genth (chimiste germano-américain) avaient synthétisé les composés qu'ils ont appelé « les bases ammoniac-cobalt ». Ces composés étaient d'une très grande stabilité et clairement différents des composés organiques ou inorganiques usuels, ce qui a suscité l'attention des chercheurs à trouver des explications et une structure convaincante pour ces composés [1].

En 1893, Alfred Werner (chimiste suisse) constata que le nombre de groupements liés à un atome n'est pas nécessairement égal à son état d'oxydation. Ce qu'il lui a permis de décrire le complexe formé entre le Co(III) et six molécules d'ammoniaque (NH₃), comme étant constitué d'un centre métallique Co(III) entouré de six molécules d'ammoniaque disposées aux sommets d'un octaèdre (**Figure I. 1**). Ce qui a été prouvé par la suite par plusieurs expériences et a valu à Werner le prix Nobel de chimie en 1913, premier prix Nobel dans le domaine de la chimie inorganique [1,2].



Alfred Werner, prix Nobel de chimie 1913

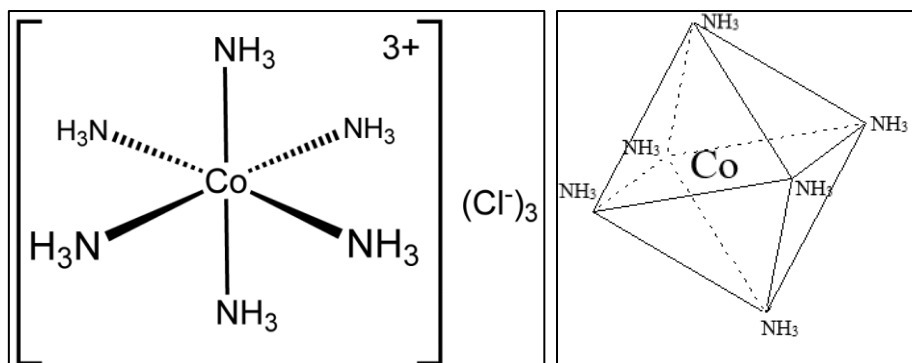


Figure I. 1: (A gauche) la structure proposée par Alfred Werner pour le composé cobalt-ammoniaque. (A droite) l'octaèdre formé par les six molécules d'ammoniaque autour du cobalt.

La chimie de coordination occupe une place primordiale dans la "science fondamentale". Elle étudie les propriétés physiques et physico-chimiques, la structure ainsi que la réactivité des composés de coordination. Ce domaine est donc très vaste et d'une grande complexité ! [3,4].

Geoffrey Alan Lawrance (Professeur à l'université de Newcastle, Callaghan, Australie) a résumé ce domaine en une phrase : « La chimie de coordination est exigeante et frustrante, mais elle récompense l'étudiant en révélant une diversité qui peut être à la fois intrigante, attrayante et gratifiante. Bienvenue dans le monde mystérieux et merveilleux de la chimie de coordination - explorons-le ! » [4].

Après la publication des premiers travaux de Werner concernant la chimie de coordination, ce domaine de recherche a connu une grande évolution et a suscité l'attention des chercheurs à le découvrir davantage. D'innombrables travaux ont été effectués au cours des années, allant du complexe métallique de Werner jusqu'aux MOFs (Metal-Organic Frameworks) [5].

La **Figure I. 2** montre l'évolution des composés de coordination au cours du temps.

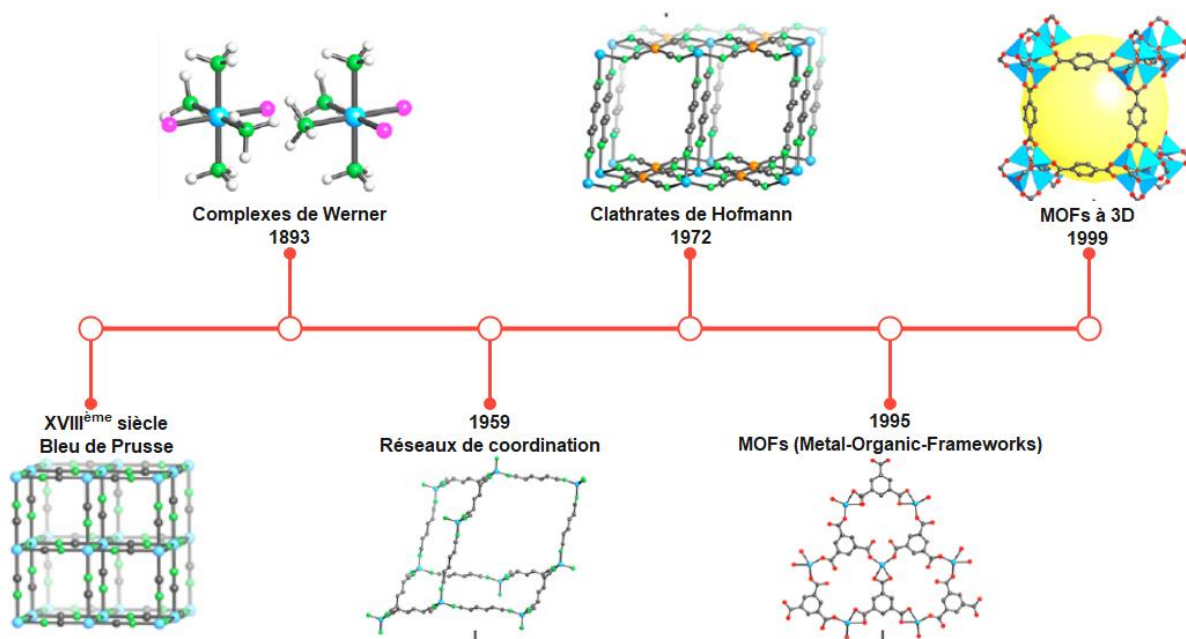


Figure I. 2: L'évolution des composés de coordination au cours du temps.

II. Les complexes et polymères de coordination

II.1 Les complexes de coordination

II.1.1 Définition

Un complexe de coordination est un composé résultant de l'association entre un ou plusieurs élément(s) du bloc d ou f du tableau périodique appelé centre métallique et d'entités atomiques ou moléculaires neutres ou chargés négativement, de type donneurs d'électrons appelés ligands. Les complexes sont des composés neutres ou chargé positivement ou négativement [6].

Un complexe peut être mononucléaire, s'il contient un seul centre métallique, s'il contient deux il est dit binucléaire, s'il possède trois ou plus, on dit qu'il est polynucléaire ou bien polymétallique [3].

La **Figure I. 3** montre un exemple de complexe mononucléaire.

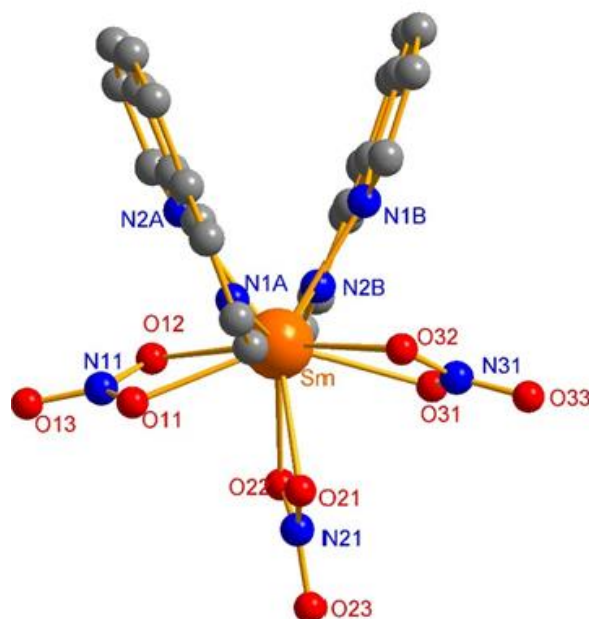


Figure I. 3: Exemple de complexe mononucléaire à base de Sm^{3+} [7].

II.1.2 Sphère de coordination

Lorsque l'ion métallique est en solution, trois zones distinctes se manifestent autour de lui :

La 1^{ère} sphère de coordination : c'est le réseau formé par les ligands et les molécules de solvant directement coordonnées à l'ion métallique.

La 2^{ème} sphère de coordination : cette région inclue également les molécules de solvant ainsi que les ions liés indirectement (par des forces d'interactions) à l'ion métallique.

La 3^{ème} sphère de coordination : Le solvant, n'est pas influencé par le métal et ne forme aucune liaison avec lui [6].

II.1.3 Les ligands

Le terme ligand ou coordinat désigne l'ion chargé négativement (exp : Cl^-), la molécule neutre (exp : H_2O) ou l'ion moléculaire (exp : CH_3COO^-), coordonné à l'atome central (cation) et qui possède au moins un doublet d'électrons libre [6,8].

Le ligand est dit mono-denté s'il forme une seule liaison avec l'ion central (exp : NH_3), poly-denté s'il forme deux liaisons ou plus, dans ce cas on peut aussi dire qu'il est bidenté, tridenté, tétra-denté,...selon le nombre de liaisons qu'il crée avec le métal [6].

Le ligand peut être aussi :

- Ligand chélatant : c'est un ligand qui possède plusieurs atomes donneurs d'électrons, ces atomes sont disposés de manière à ce qu'ils puissent se lier à plusieurs sites de coordination du même ion central et former un cycle chélate [9] (**Figure I. 4**).

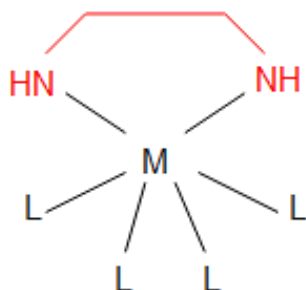


Figure I. 4: Ligand chélatant représenté en rouge.

- Ligand pontant : c'est un ligand qui contient plusieurs doublets d'électrons libres qui lui permettent de se coordiner à plusieurs cations métalliques en formant des ponts [9] (**Figure I. 5**).

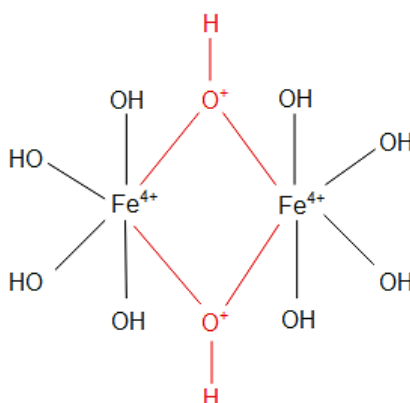


Figure I. 5: Ligand pontant représenté en rouge.

- Ligand ambidenté : c'est un ligand possédant deux atomes donneurs d'électrons différents et qui une fois lié au métal il ne forme pas un cycle chélate en raison de l'arrangement stérique [9] (**Figure I. 6**).

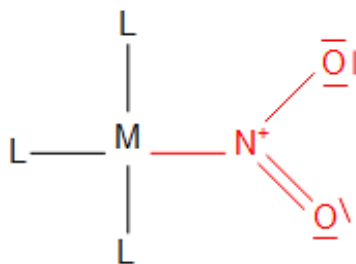


Figure I. 6: Ligand ambidenté représenté en rouge.

II.1.4 La liaison de coordination

La liaison établie entre le centre métallique et les ligands est une liaison covalente dative, appelée aussi liaison de coordination, où la paire d'électrons qui forme la liaison provient de l'atome donneur du ligand [10].

La **Figure I. 7** montre un schéma explicatif de la liaison de coordination.

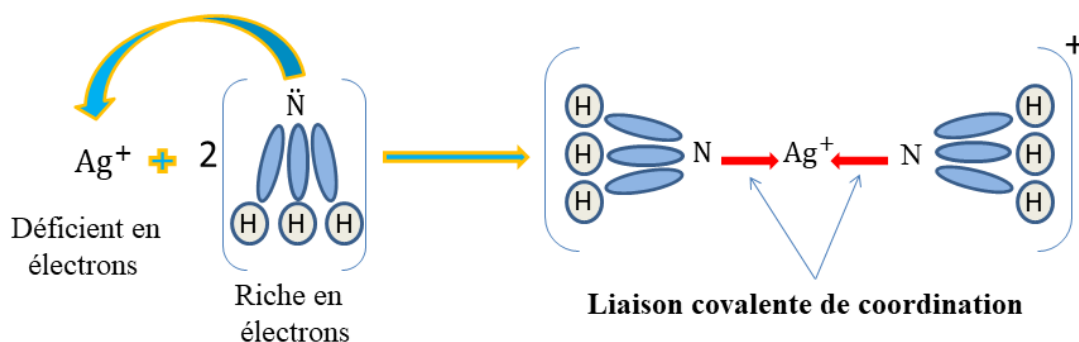


Figure I. 7: Schéma explicatif de la liaison de coordination.

II.1.5 Coordinence et géométrie

Dans les composés organiques ou inorganiques ordinaires, le nombre de liaisons formées entre l'atome central et les atomes ou molécules qui l'entourent est toujours égal à son nombre d'oxydation. Par contre dans les composés de coordination, le nombre de liaisons formées peut être supérieur au nombre d'oxydation, dans ce cas il est appelé *coordinence* [3].

Parmi les facteurs qui influencent la coordinence d'un complexe : la taille de l'atome central, les interactions stériques et les interactions électroniques.

Les complexes de coordination adoptent plusieurs géométries selon le nombre de liaisons formées autour du cation métallique. La coordinence varie généralement entre 2 et 12 selon la nature de l'atome central ainsi que les ligands [3] (**Figure I. 8**).

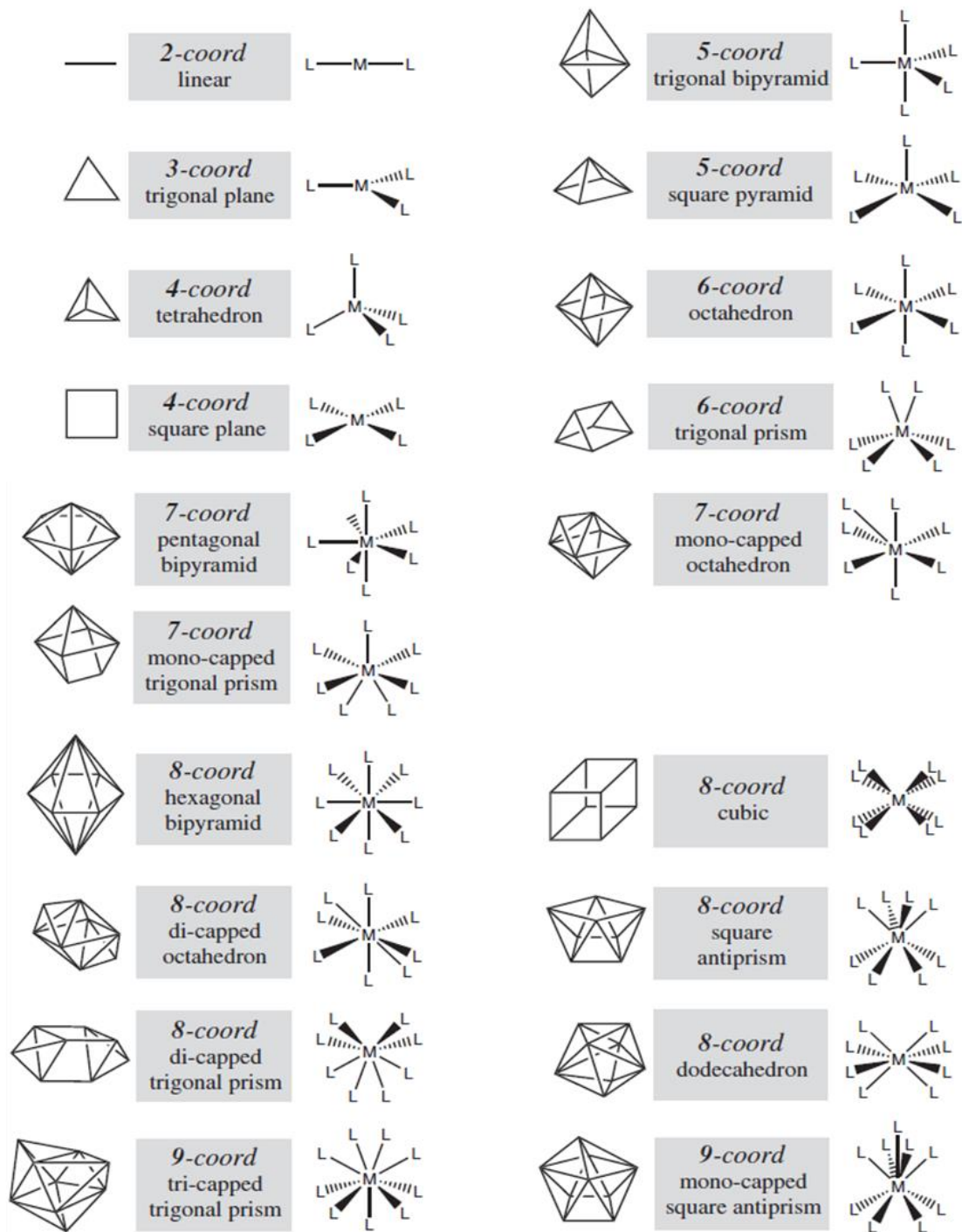


Figure I. 8: Résumé des différentes formes de polyèdres de coordination selon la coordinence (de 2 à 9) [4].

II.2 Les polymères de coordination

II.2.1 Historique

Bien que le terme *polymère de coordination* soit défini pour la première fois en 1964 par J.C Bailar (chimiste américain), lorsqu'il a comparé les polymères organiques aux composés inorganiques qui peuvent être considérés comme des espèces polymères [11], le premier polymère de coordination synthétisé fut le « Bleu de Prusse » (**Figure I. 9**) (c'est un pigment bleu de formule chimique $\text{Fe}_7(\text{CN})_{18}(\text{H}_2\text{O})_x$, utilisé en médecine dans le traitement des intoxications au césium et au thalium), ce composé a été découvert accidentellement par Johann Jacob Diesbach au début du XVII^{ème} siècle [12].

Depuis cette découverte, plusieurs polymères de coordination ont été synthétisés en s'appuyant sur le concept de base de Werner ainsi que la théorie de coordination moderne [13].



Figure I. 9: (a) le pigment Bleu de Prusse. (b) la structure cristalline du pigment Bleu de Prusse de formule chimique $\text{Fe}_7(\text{CN})_{18}(\text{H}_2\text{O})_x$ [14].

II.2.2 Définition

Les polymères de coordination (PCs), sont des composés hybrides constitués d'ions métalliques et de ligands organiques de types donneurs d'électrons (**Figure I. 10**), qui sont liés principalement par des liaisons de coordination ainsi que d'autres faibles liaisons chimiques telles que les liaisons hydrogène et les interactions Van Der Waals, formant des structures à des réseaux infinis monodimensionnels (1D), bidimensionnels (2D) et tridimensionnels (3D) (**Figure I. 11**) [15-17]. Ils sont aussi appelés MOFs (Metal-Organic Frameworks) dans le cas où ils présentent des cavités moléculaires (pores) [17,18].

On peut aussi les considérer comme étant l'association d'une infinité d'entités de coordination (complexes) liées entre elles par le biais de ligands de pontage.

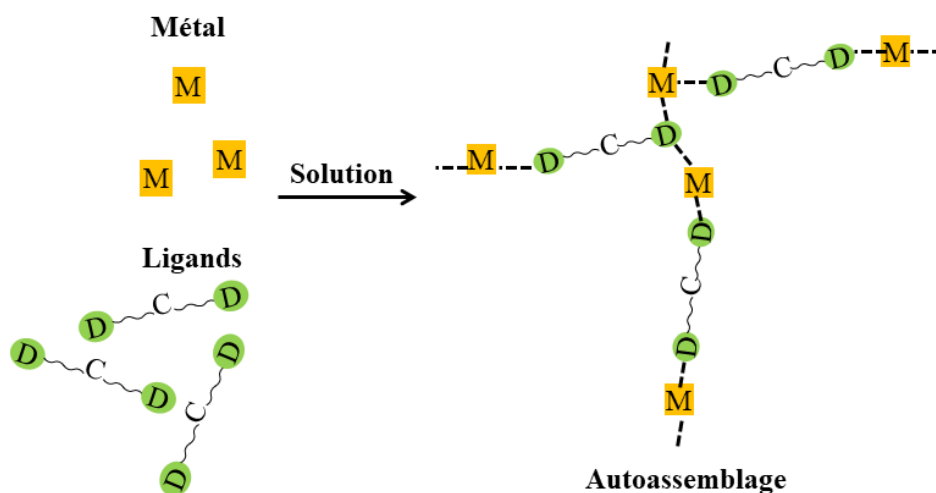


Figure I. 10 : Schéma illustrant le principe de formation de polymères de coordination.

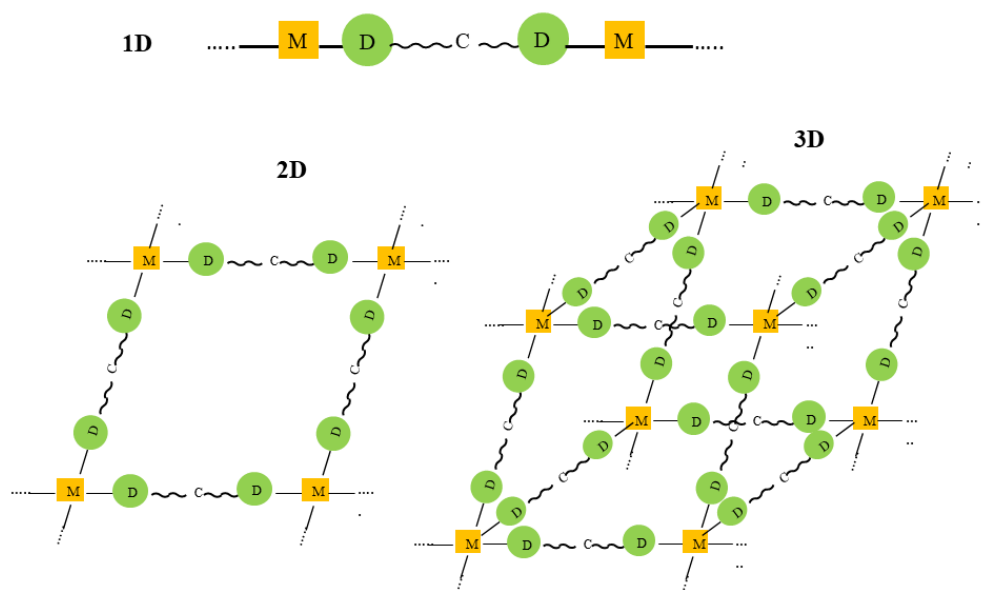


Figure I. 11: Représentation schématique des polymères de coordination à 1D, 2D et 3D ayant des ligands organiques pontants avec au moins un atome de carbone (C) entre les atomes donneurs (D).

II.2.3 Les principaux types de polymères de coordination

L'autoassemblage entre les cations métalliques et les ligands polydentés conduit à la formation d'une infinité de structures et d'architectures de polymères de coordination avec

une multitude de propriétés qui peuvent être préalablement ciblées selon le choix de l'ion métallique et des ligands.

Les polymères de coordination peuvent être classés selon leur dimension comme suit :

- Les polymères de coordination monodimensionnels (1D) (**Figure I. 12**): ce sont des structures dynamiques où les liaisons de coordination se propagent dans une seule direction unidimensionnelle dans les réseaux polymériques, et que d'autres liaisons faibles telles que les liaisons hydrogène et interactions faibles comme les interactions Van der Waals ou les interactions d'empilement $\pi-\pi$ contribuent à leur stabilité et à l'assemblage bidimensionnel ou tridimensionnel [19].

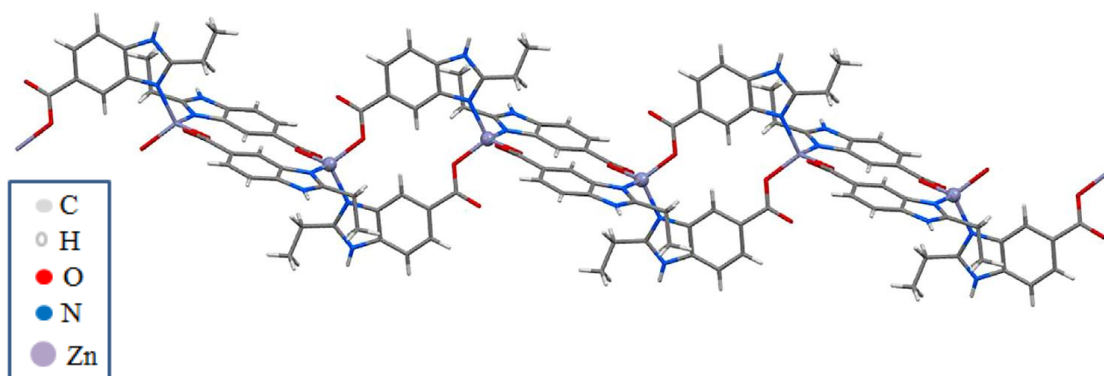


Figure I. 12: Exemple de polymère de coordination 1D [20].

- Les polymères de coordination bidimensionnels (2D) (**Figure I. 13**) : un polymère de coordination est dit bidimensionnel si les centres métalliques et les ligands organiques forment des liaisons de coordination dans deux directions de l'espace pour donner des réseaux étendus en forme de grilles carrées, de grilles rhomboédriques,...etc. [19].

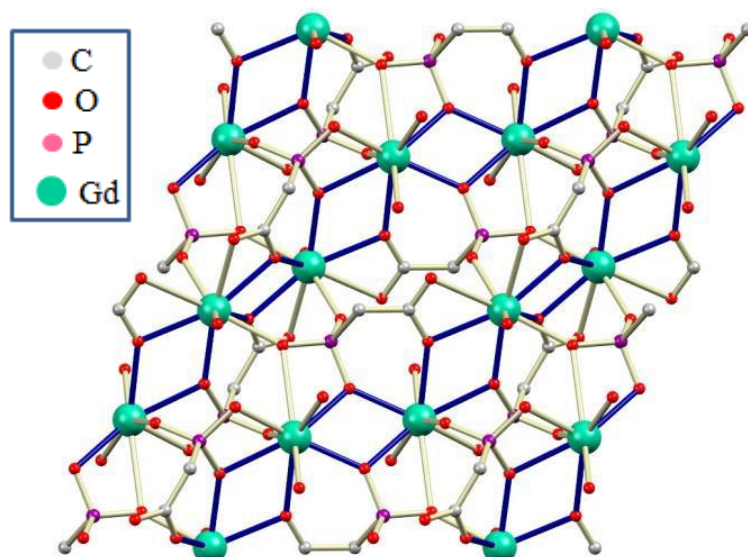


Figure I. 13: Exemple de polymère de coordination 2D. [21]

- Les polymères de coordination tridimensionnels (3D) (**Figure I. 14**) : dans ce type de polymères de coordination, les liaisons de coordination établies entre les ions métalliques et les ligands organiques s'étendent à l'infini dans trois directions en formant des structures poreuses très stables [19].

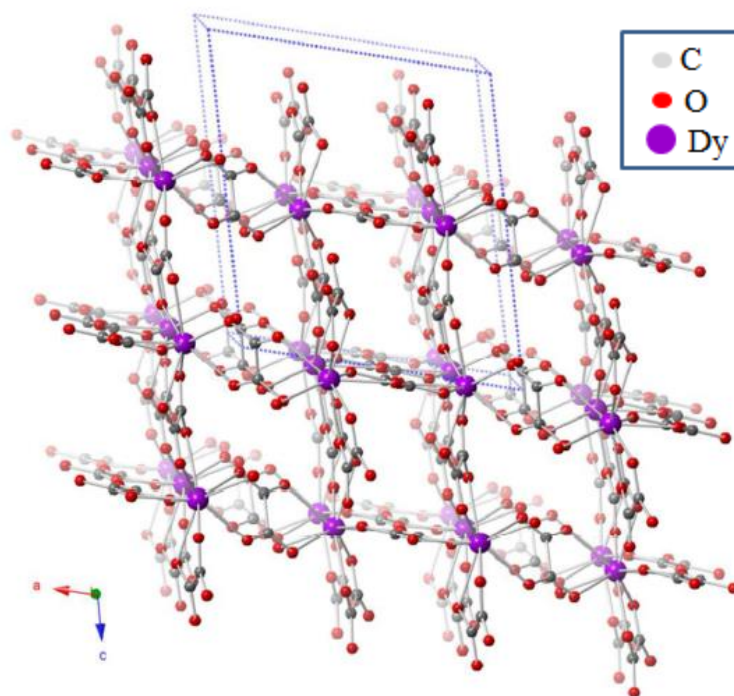


Figure I. 14: Exemple de polymère de coordination 3D. [22]

III. Les terres rares

III.1 Historique et définition

Les terres rares ont été découvertes vers la fin du XVIII^{ème} siècle. L'yttrium fut le premier élément découvert par Johan Gadolin (chimiste et minéralogiste finlandais) en 1794. Vers la fin du XIX^{ème} siècle, toutes les terres rares avaient été découvertes excepté deux éléments. Le lutécium découvert en 1905 et le prométhium (radioactif) en 1947 juste après la découverte des réactions nucléaires [23].

Les éléments terres rares sont définis selon IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) comme étant les 15 éléments lanthanides ($Z = 57-71$) en incluant l'yttrium ($Z = 39$) et le scandium ($Z = 21$) (**Figure I. 15**) qui ont des propriétés extrêmement voisines de celles des lanthanides. Leurs ions trivalents sont représentés par le symbole Ln^{3+} ou Ln(III) [25].

TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

Le tableau périodique des éléments chimiques est présenté avec les terres rares (Scandium, Yttrium, Lanthane, Actinides) mises en évidence par des rectangles rouges. Les terres rares sont regroupées dans une section séparée en bas du tableau, avec des lignes de connexion indiquant leur position dans le tableau principal.

Les terres rares sont :

- Scandium (Sc)
- Yttrium (Y)
- Lanthane (La)
- Cérite (Ce)
- Praseodyme (Pr)
- Néodyme (Nd)
- Prométhium (Pm)
- Samarium (Sm)
- Europium (Eu)
- Gadolinium (Gd)
- Terbium (Tb)
- Dysprosium (Dy)
- Hoème (Ho)
- Erbium (Er)
- Thulium (Tm)
- Ytterbium (Yb)
- Lutécium (Lu)

Figure I. 15: Emplacement des terres rares dans le tableau périodique des éléments chimiques.

III.2 Abondance des terres rares

La majorité des terres rares ne sont pas aussi rares que leur nom l'indique (**Figure I. 16**), car si nous prenons comme exemple le cérium, il est plus abondant dans la croûte terrestre que le cuivre (60 ppm) ou le plomb (14 ppm) et presque tous les éléments terres rares à l'exception du prométhium, sont plus présents que l'argent (0,075 ppm) ou le mercure (0,08 ppm) [25].

Le terme "*rare*" a plutôt un contexte étymologique car à partir de la fin du XV^{ème} siècle, le terme a été utilisé pour décrire quelque chose d'étrange, d'extraordinaire ou d'étonnant. Donc cette appellation reflète le caractère unique et les propriétés exceptionnelles que possèdent les terres rares. Elle fait aussi référence à leur faible concentration, qui exige l'extraction de très grandes masses de matière et cela revient très coûteux et nécessite beaucoup d'énergie [26].

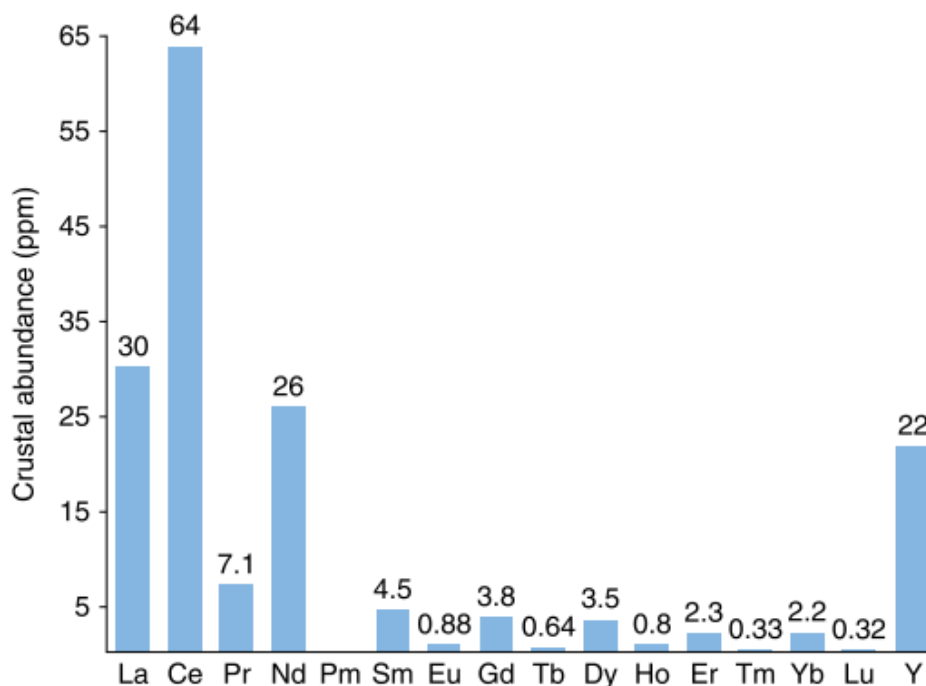


Figure I. 16: Abondance des terres rares dans la croûte terrestre en (ppm) [24].

III.3 Propriétés fondamentales des terres rares

- **Configuration électronique :**

La valence des éléments lanthanides est identique. Ils ont une configuration électronique similaire à celle du Xénon [Xe], en ajoutant des électrons sur les orbitales 4f, 6s et 5d [27].

Les terres rares sont caractérisées principalement par la sous-couche saturée $6s^2$, la sous-couche insaturée $5d^1$ et du remplissage progressif des orbitales $4f^n$ (n varie de 0 jusqu'à 14) excepté les éléments, Scandium et l'Yttrium qui possèdent les configurations $[Ar] 4s^2 3d^1$ et $[Kr] 5s^2 4d^1$ respectivement [28]. Les 15 éléments lanthanides adoptent une configuration électronique de type $[Xe] 4f^n 5d^0 6s^2$ mis à part les quatre éléments ; Lanthane, Cérium, Gadolinium, Lutécium, qui présentent les configurations $[Xe] 4f^0 5d^1 6s^2$, $[Xe] 4f^1 5d^1 6s^2$, $[Xe] 4f^7 5d^1 6s^2$ et $[Xe] 4f^{14} 5d^1 6s^2$ respectivement [29] (**Tableau I. 1**).

La règle de Klechkowski pour le remplissage des orbitales électroniques, n'est pas respectée pour l'ensemble des terres rares car ces éléments sont caractérisés par la présence d'électrons dans la sous-couche $4f$ qui à cause du fort effet de blindage qu'elle subit par les orbitales ($5s$, $5p$, $6s$ et $5d$) se contracte et devient plus stable.

Tableau I. 1: Configuration électronique des lanthanides [28].

Terres rares	Configuration électronique
Lanthane (La)	$[Xe] 5d^1 6s^2$
Cérium (Ce)	$[Xe] 4f^1 5d^1 6s^2$
Praséodyme (Pr)	$[Xe] 4f^3 6s^2$
Néodyme (Nd)	$[Xe] 4f^4 6s^2$
Prométhium (Pm)	$[Xe] 4f^5 6s^2$
Samarium (Sm)	$[Xe] 4f^6 6s^2$
Europium (Eu)	$[Xe] 4f^7 6s^2$
Gadolinium (Gd)	$[Xe] 4f^7 5d^1 6s^2$
Terbium (Tb)	$[Xe] 4f^9 6s^2$
Dysprosium (Dy)	$[Xe] 4f^{10} 6s^2$
Holmium (Ho)	$[Xe] 4f^{11} 6s^2$
Erbium (Er)	$[Xe] 4f^{12} 6s^2$
Thulium (Tm)	$[Xe] 4f^{13} 6s^2$
Ytterbium (Yb)	$[Xe] 4f^{14} 6s^2$
Lutécium (Lu)	$[Xe] 4f^{14} 5d^1 6s^2$
Scandium (Sc)	$[Ar] 4s^2 3d^1$
Yttrium (Y)	$[Kr] 5s^2 4d^1$

▪ **Degré d'oxydation :**

L'état d'oxydation le plus stable pour les terres rares est (+III) (**Tableau I. 2**). La perte de trois électrons de la couche de valence conduit à l'ion trivalent (noté Ln (+III) ou Ln³⁺) qui est le degré d'oxydation le plus stable pour toute la série et qui convient à une configuration électronique du type [Xe] 4fⁿ pour les lanthanides et [Ar], [Kr] pour Scandium et Yttrium respectivement. Certaines terres rares prennent des états d'oxydation autres que (+III) à savoir (+II) et (+IV), ceci s'explique par la contribution des orbitales f inoccupées, demi-remplies ou totalement remplies à la stabilité de l'élément considéré [28,30].

Il est très difficile d'atteindre le degré d'oxydation (+IV) pour les terres rares, car les orbitales f sont relativement internes et sont protégés des champs extérieurs par les sous-couches électroniques (5s et 5p) [31].

Tableau I. 2: Degrés d'oxydation des éléments terres rares [28].

Terres rares	Degrés d'oxydation
Lanthane (La)	3
Cérium (Ce)	3 et 4
Praséodyme (Pr)	3 et 4
Néodyme (Nd)	3
Prométhium (Pm)	3
Samarium (Sm)	2 et 3
Europium (Eu)	2 et 3
Gadolinium (Gd)	3
Terbium (Tb)	3 et 4
Dysprosium (Dy)	3
Holmium (Ho)	3
Erbium (Er)	3
Thulium (Tm)	3
Ytterbium (Yb)	2 et 3
Lutétiem (Lu)	3
Scandium (Sc)	3
Yttrium (Y)	3

- **Le rayon ionique :**

Le rayon ionique des ions Ln^{3+} décroît régulièrement avec l'augmentation du nombre d'électrons de l'orbitale 4f. Ceci est dû à l'effet de contraction lanthanidique qui se traduit par l'augmentation de l'attraction du noyau sur les électrons externes, résultant de la faible efficacité de l'écrantage du noyau par les électrons de l'orbitale f. Le rayon ionique diminue de 1 % à 1,5 % entre chaque terre rare [24] (**Figure I. 17**).

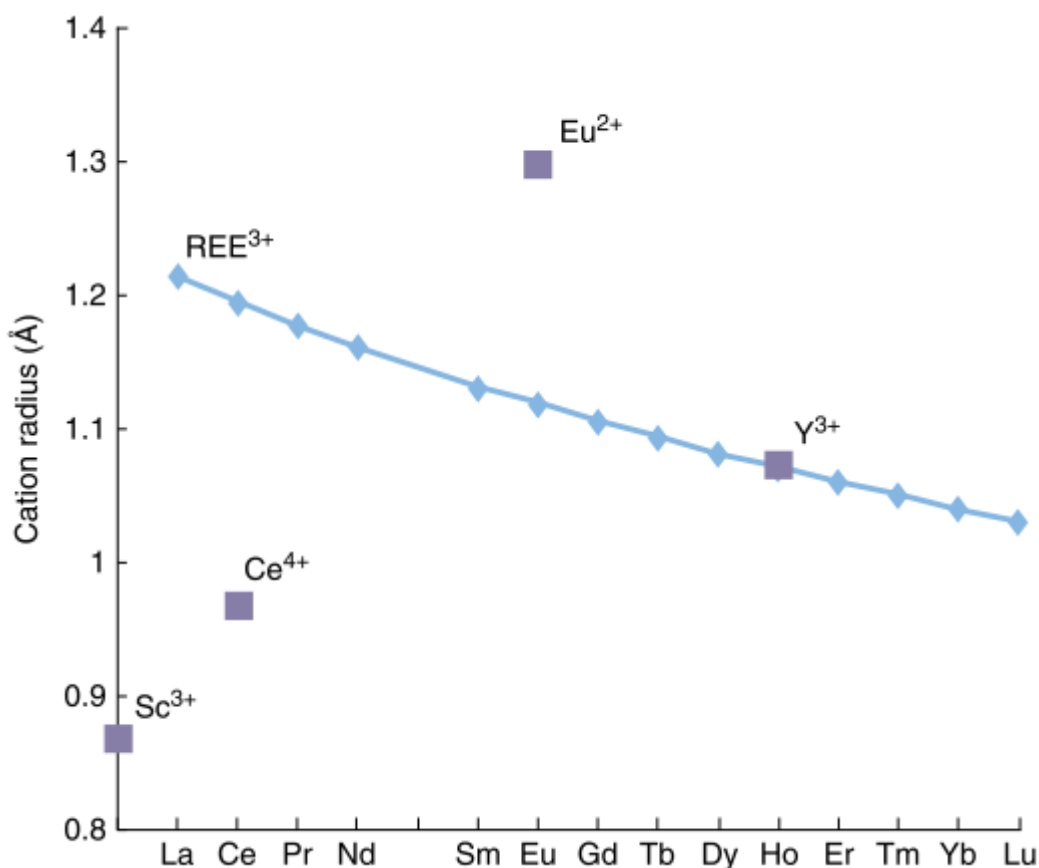


Figure I. 17: Le rayon ionique le long de la série des terres rares [24].

- **La contraction lanthanidique :**

La contraction lanthanidique est le résultat d'un faible effet de blindage des électrons 4f. L'effet de blindage est décrit comme étant le phénomène par lequel les électrons de la couche interne protègent les électrons de la couche externe afin qu'ils ne soient pas affectés par la charge nucléaire. Ainsi, lorsque le blindage est moins bon, cela signifie que le noyau chargé positivement exerce une attraction plus grande sur les électrons, ce qui diminue le rayon atomique. L'orbitale s est la plus protectrice, tandis que l'orbitale f est la moins protectrice [32].

Le rayon atomique de ces éléments diminue à mesure que le numéro atomique augmente, cela est dû au fait que les orbitales 5s et 5p pénètrent dans la sous-couche 4f, de sorte que l'orbitale 4f n'est pas protégée. Cette diminution de taille se poursuit tout au long de la série [28].

IV. La luminescence

L'émission de lumière par les matériaux luminescents provient de deux mécanismes différents, l'*incandescence* et la *luminescence*.

L'*incandescence* c'est la lumière émise par le matériau après l'avoir chauffé à de hautes températures, elle ne dépend pas de la nature chimique du matériau mais de sa température. Le soleil et les étoiles par exemple brillent par *incandescence* [33].

La *luminescence* ou émission de lumière à froid, ce terme a été utilisé pour la première fois en 1888 par le physicien allemand Eilhardt Wiedemann. La luminescence, c'est générer de la lumière à partir d'autres sources d'énergie et elle peut avoir lieu à température ambiante ou même à basses températures [34], elle s'applique sur toutes formes de matière notamment organique ou inorganique, condensée ou non, cristalline ou amorphe [35]. La luminescence peut être stimulée de différentes manières:

- La thermoluminescence : elle résulte du chauffage du matériau ou de la matière qui à son tour libère de l'énergie stockée dans les défauts [34].
- La photoluminescence : elle se produit lorsque le matériau est irradié par des photons [34].
- L'électroluminescence : elle se produit lors de l'excitation de l'échantillon par une décharge électrique ou bien par un champ électrique [34].
- La chimiluminescence ou bioluminescence : elle résulte de l'énergie libérée par une réaction chimique [34].

Le phénomène de la luminescence est caractérisé par deux principales étapes : (1) une source d'énergie fait passer un électron d'un atome de son état fondamental (énergie la plus basse) vers un état excité (énergie plus élevée) et (2) l'électron émet ensuite l'énergie absorbée sous forme de lumière, de sorte qu'il puisse revenir à son état fondamental [33] (**Figure I. 18**).

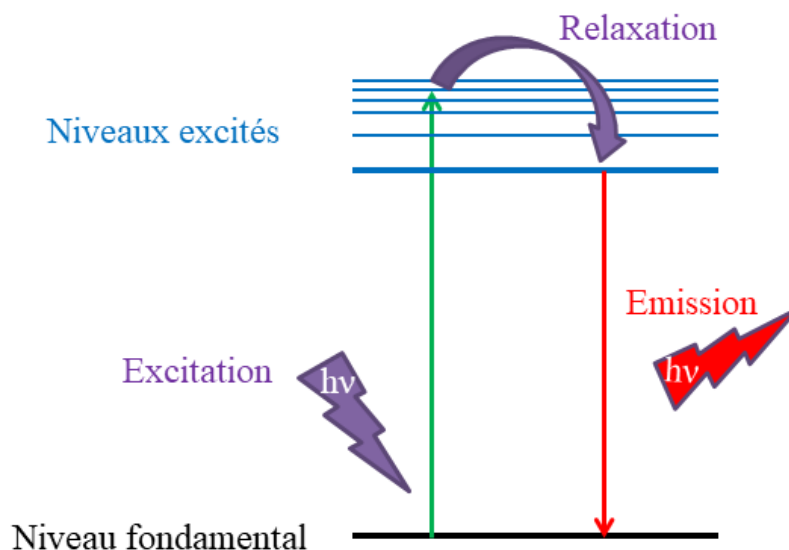


Figure I. 18: Schéma explicatif du phénomène de luminescence.

V. Luminescence des terres rares

V.1 Historique

Les orbitales 4f étant protégées de l'environnement de coordination par les orbitales 5s et 5p remplies, les niveaux électroniques des ions peuvent être décrits de manière analogue aux niveaux électroniques atomiques à l'aide d'un hamiltonien dans l'approximation du champ central avec des interactions électrostatiques de Coulomb, un couplage spin-orbite et enfin un champ cristallin et des effets Zeeman ajoutés comme perturbations. Toutes ces perturbations conduisent à une levée de la dégénérescence des niveaux électroniques et des transitions entre ces niveaux éclatés sont observées expérimentalement. Ces transitions sont toutefois interdites par la règle de parité, car il n'y a pas de changement de parité entre l'état excité et l'état fondamental [36].

Le fait que cette émission ait été observée, a longtemps laissé les scientifiques perplexes ! Ce n'est que lorsque Judd et Ofelt ont proposé indépendamment leur théorie des transitions dipolaires électriques induites que l'apparition de ces transitions a pu être expliquée de manière satisfaisante [37].

Comme les transitions sont interdites, l'excitation directe des ions lanthanides n'est pas non plus facile à réaliser, et c'est pourquoi l'émission sensibilisée est un moyen plus attrayant et plus efficace sur le plan énergétique de promouvoir l'émission centrée sur les lanthanides. Elle

a été décrite pour la première fois par S.I. Weissman en 1942, quand il a réalisé que lorsque des complexes d'Eu(III) avec le salicylaldéhyde et le benzoylacetonato, ainsi que d'autres ligands apparentés, étaient irradiés avec de la lumière dans la gamme de longueurs d'onde dans laquelle les ligands organiques absorbent, une forte émission rouge caractéristique de l'Europium se produisait [38].

Après ces travaux fondamentaux, l'intérêt pour la luminescence sensibilisée s'est répandu dans la communauté scientifique, l'application potentielle des lanthanides à l'imagerie et à la détection ayant été rapidement reconnue [39].

V.2 La luminescence des ions Ln^{3+}

La majorité des ions Ln^{3+} sont luminescents, mais certains sont plus efficaces en termes d'émission que d'autres. Les propriétés émissives d'un ion Ln^{3+} sont régies par la facilité avec laquelle son état excité peut être peuplé et les voies de désactivation non-radiatives minimisées [34].

Les ions Ln^{3+} sont certes de très bons émetteurs de lumière et ils émettent dans un large domaine de longueurs d'ondes allant de l'ultraviolet (Gd^{3+}), visible (Pr^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+}) jusqu'au proche Infra-Rouge (Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+}) (**Figure I. 19**) mais ils possèdent de très faibles coefficients d'absorption ϵ (0.1 à $10 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) de sorte que même si les rendements quantiques (Q) atteignent des valeurs importantes, la luminosité globale ($L=Q \times \epsilon$) des composés luminescents contenant Ln^{3+} reste faible, si les échantillons sont excités directement sur l'ion Ln^{3+} , qui se traduit par l'apparition de bandes fines de faible intensité caractéristiques des ions Ln^{3+} [34].

Les ions Ln^{3+} les plus intéressants en terme de luminescence sont Eu^{3+} et Tb^{3+} , car la différence d'énergie entre l'état fondamental et le premier état excité dans ces ions est ni faible (pour provoquer des désactivations non-radiatives), ni trop grande (transitions impossibles ou difficiles). La valeur de l'écart énergétique entre le niveau fondamentale et le premier état excité est estimée à 12300 et 14800 cm^{-1} pour l' Eu^{3+} et Tb^{3+} respectivement (**Figure I. 20**) [41].

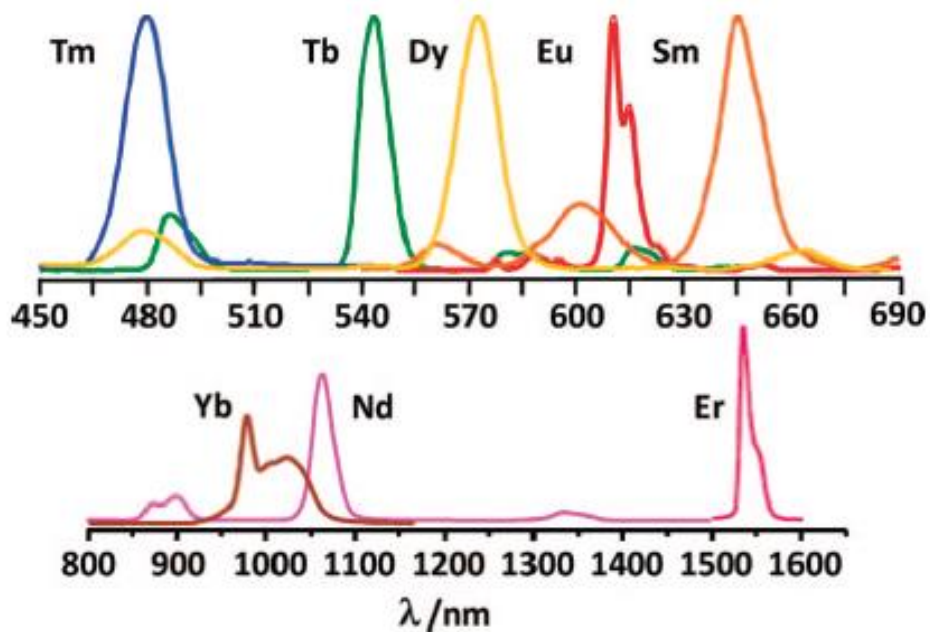


Figure I. 19: Spectres d'émission de composés luminescents à base de Ln^{3+} [40].

La Figure I. 20 montre le diagramme d'énergie partielle des ions Ln^{3+} en milieu aqueux.

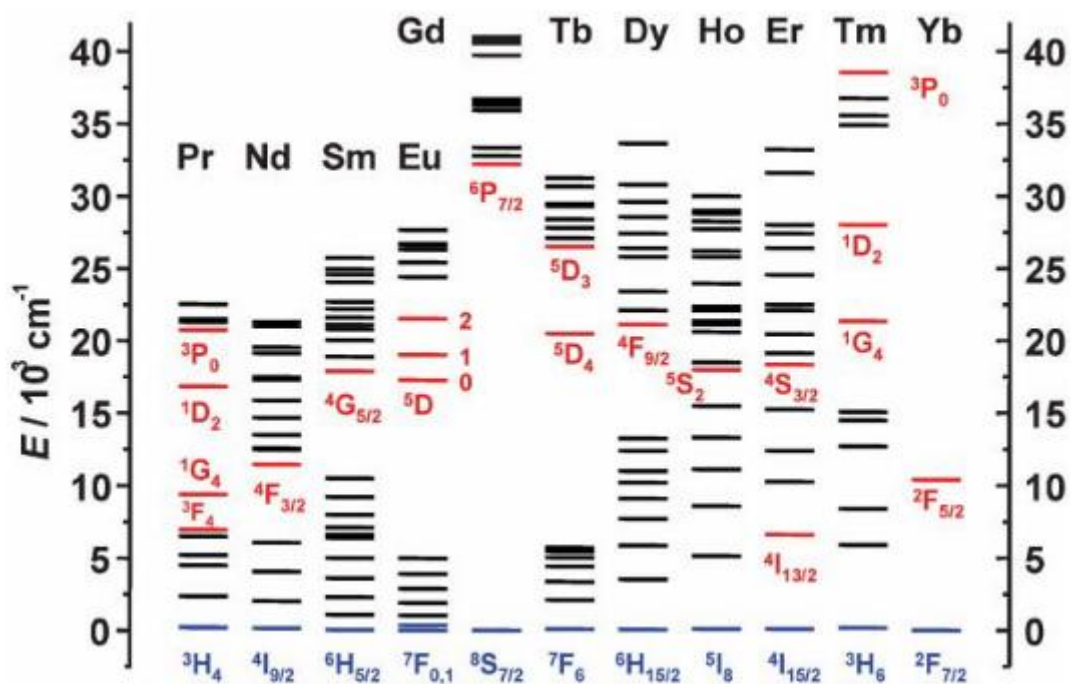


Figure I. 20: Diagramme d'énergie partielle des ions Ln^{3+} en milieu aqueux [41].

Les ions Ln présentent une fluorescence, une phosphorescence ou bien souvent les deux types.

La fluorescence ; est un phénomène rapide autorisé par le spin. Sa rapidité s'explique par le fait que l'émission respecte une des règles d'émission de photons de la mécanique quantique ($\Delta S = 0$) [42].

La phosphorescence ; transition $S=0 \rightarrow S=1$ qui n'est pas permise par le modèle quantique, mais qui est rendue possible à travers le passage d'un état singulet (S_1) à un état triplet (T_1) (réservoir radiatif) par couplage spin-orbite. Cependant, la transition est plus lente à s'effectuer [42].

La fluorescence cesse dès que l'excitation s'arrête tandis que la phosphorescence persiste (Figure I. 21).

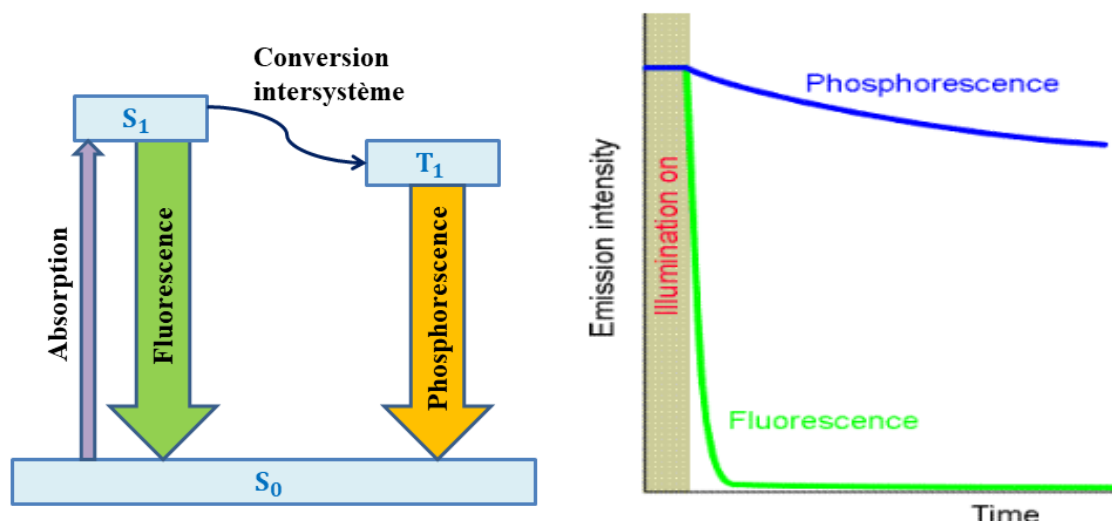


Figure I. 21: (Gauche), Schéma explicatif montrant la différence entre la fluorescence et la phosphorescence. (Droite), Spectre d'émission par fluorescence et par phosphorescence en fonction du temps.

V.3 Durée de vie et rendement quantique

La durée de vie et le rendement quantique sont deux critères parmi les plus importants qui définissent les états excités des molécules luminescentes.

La durée de vie τ ; est défini comme étant de temps pendant lequel la molécule luminescente reste en moyenne dans l'état excité avant que l'émission n'ait lieu. Elle est donnée par la relation suivante :

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

k_r : la constante de vitesse du processus de désexcitation radiatif.

k_{nr} : la constante de vitesse du processus de désexcitation non-radiatif.

Le rendement quantique Q ; est l'un des paramètres photophysique les plus importants dans la caractérisation de matériaux luminescents. Il est donné par le rapport entre le nombre de photons émis sur le nombre de photons $_0$ absorbés, selon la relation suivante [43]:

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

V.4 Phénomène de quenching

Le quenching est un processus de désexcitation non-radiative, c'est un véritable problème en luminescence des ions Ln et dans l'élaboration de matériaux luminescents à base de terres rares, car il agit de manière négative sur l'efficacité de leur émission en réduisant le temps de vie d'émission. Il peut se produire selon différents phénomènes à savoir, le quenching vibrationnel et le quenching par concentration [34].

- **Le quenching vibrationnel**, c'est une voie de désactivation non-radiative en solution aqueuse. Il se présente sous forme d'un transfert d'énergie vibratoire aux molécules d'eau en particulier lors de la désactivation de l'état excité. Le quenching dans ce cas est dû aux vibrations O-H et N-H lorsqu'ils se trouvent dans la sphère de coordination des ions Ln [44].

Dans les années 1960, il a été reconnu que la dissolution des sels de Ln³⁺ dans le D₂O au lieu de H₂O entraîne une émission beaucoup plus brillante pour l'Eu³⁺ et Tb³⁺. En remplaçant l'atome d'hydrogène par son isotope le deutérium, on réduit l'écart énergétique entre les modes vibratoires de 3600 cm⁻¹ pour les groupements O-H à 2200 cm⁻¹ pour les vibrations des groupements D-O. Par conséquent, le nombre d'intermédiaires va donc être plus important et les désexcitations non-radiatives sont minimisées [34] (**Figure I. 22**).

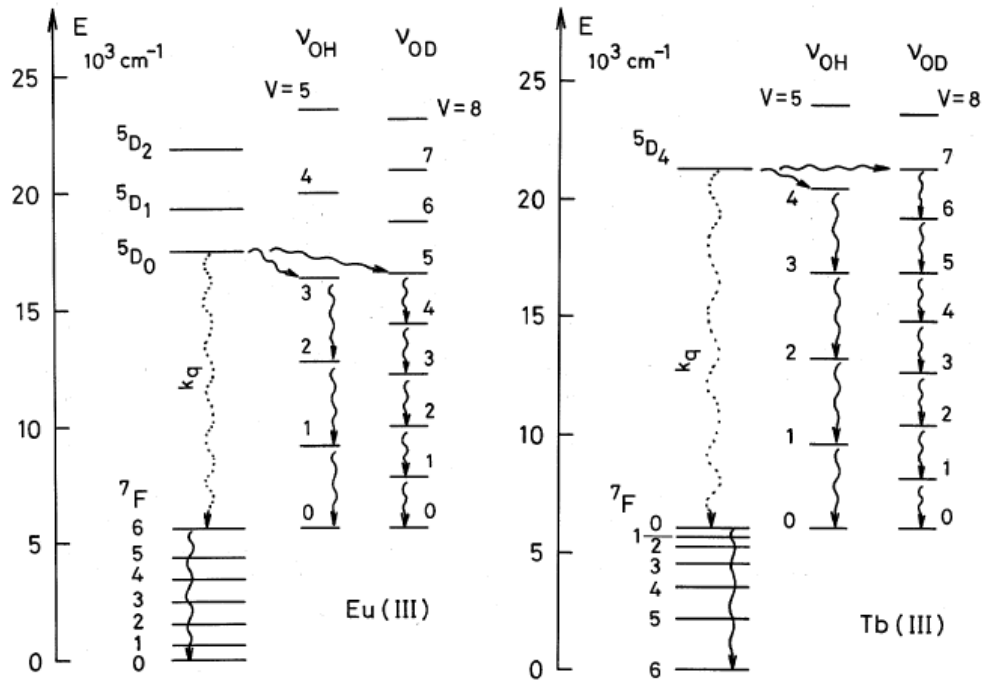


Figure I. 22: Quenching vibrationnel des ions Eu^{3+} et Tb^{3+} dans H_2O et dans D_2O [39].

Cette extinction de la luminescence peut être réduite par :

- Le travail à l'état solide ou en utilisant des solvants non-aqueux.
- En utilisant des ligands multidentates qui peuvent exclure des molécules d'eau de l'environnement du métal.
- En utilisant des ligands chélatants qui tendent à encapsuler l'ion Ln.
- **Le quenching par concentration**, c'est un phénomène qui se produit dans le cas de luminophores à l'état solide. L'énergie d'excitation est transférée de proche en proche entre les centres métalliques jusqu'à ce qu'un défaut soit atteint ou que des processus non-radiatifs se déclenchent. Par conséquent, l'énergie d'excitation est perdue sans émission [44].

Ce phénomène peut être évité en réduisant la concentration en centres métalliques dans le matériau par :

- Les méthodes de co-dopage.
- La séparation des centres luminescents par des ligands étendus tels que les acides dicarboxyliques flexibles.

V.5 Sensibilisation de la luminescence par effet d'antenne

Afin d'améliorer la luminescence des terres rares, les chercheurs ont travaillé sur d'autres possibilités d'excitation autre que l'excitation directe des ions Ln^{3+} . Ce processus est appelé *sensibilisation de la luminescence*.

L'effet d'antenne est un processus de transfert d'énergie où l'excitation est effectuée sur les niveaux électroniques des ligands organiques à forts coefficients d'absorption coordonnés aux centres métalliques (**Figure I. 23**). Ce phénomène s'effectue en trois principales étapes [40]:

- Le ou les ligands organiques environnants absorbent le rayonnement et atteignent un état excité singulet.
- L'énergie absorbée est ensuite dirigée vers un état donneur (état triplet) et est ensuite transférée vers un ou plusieurs états excités des ions Ln^{3+} .
- Après une conversion interne appropriée à un état émissif, une luminescence centrée sur le métal est produite.

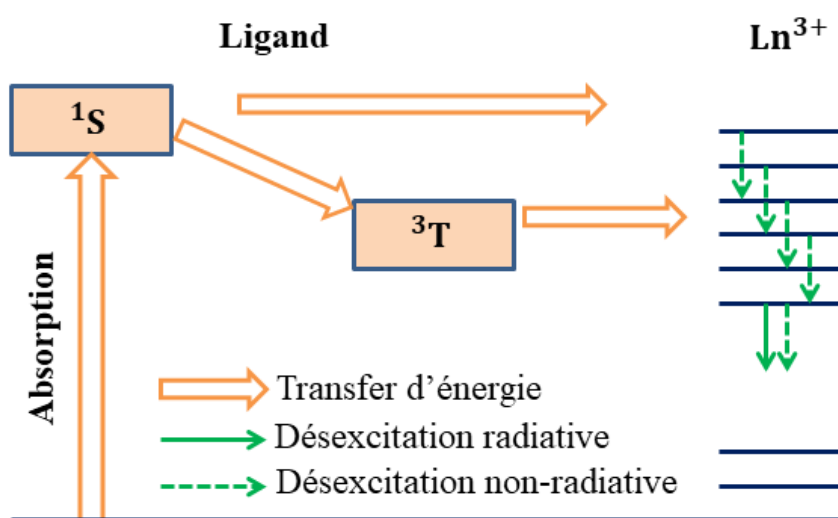


Figure I. 23: Schéma explicatif de l'effet d'antenne.

VI. Applications des polymères de coordination à base de Ln^{3+}

Au cours des dernières décennies, les polymères de coordination à base de lanthanides (Ln-CPs) ont attiré une attention accrue en tant que matériaux émergents multifonctionnels [45-47].

Les Ln-CPs sont des matériaux prometteurs pour les applications de luminescence à l'état solide (SSL) dans les dispositifs d'affichage [48], de détection [49-50] d'émission de lumière blanche [51-53] et même dans la lutte contre la contrefaçon [54,55] en raison de leurs propriétés luminescentes uniques, de leurs couleurs d'émission ajustables et de leurs diverses émissions dans le proche infrarouge.

Les CPs à base de Ln^{3+} présentent certains avantages pour le développement de matériaux luminescents :

- la variété des ions lanthanides en tant que centres métalliques et un grand nombre de composés organiques en tant que ligands pour construire des Ln-CP ont permis de produire une énorme quantité de nouveaux matériaux luminescents Ln-CPs.
- la luminescence des ions Ln^{3+} peut améliorer la qualité de la couleur des dispositifs d'éclairage à semi-conducteurs (SSL), un grand défi pour les diodes électroluminescentes inorganiques (LED).
- le rendement quantique et la stabilité thermique élevés et leur faible quenching leur permettent de répondre aux critères d'utilisation des dispositifs d'éclairage à semi-conducteurs.

En outre, le développement d'une émission proche infrarouge (NIR) très efficace dans les Ln-CPs à l'échelle nanométrique permettra de les utiliser dans l'imagerie biomédicale dans les cellules vivantes en raison de leur distinction très efficace avec l'autofluorescence cellulaire des espèces biologiques [40,56-58].

Les Ln-CPs présentent aussi des propriétés pharmacologiques comme anti-inflammatoires, antibactériens, antiallergiques et anticancéreux. Les propriétés biologiques des Ln-CPs résultent des ions Ln^{3+} en raison de leur similitude avec les ions de calcium [59], ce qui explique leur utilisation potentielle en médecine [60-62]. Les composés de coordination à base de terres rares sont moins toxiques que de nombreuses substances organiques synthétiques ou complexes très abondants en métal, ce qui favorise la préparation de polymères de coordination à base d'ions Ln^{3+} , qui va non seulement réduire la toxicité des PCs, mais aussi améliorer leur activité anti-tumorale et leur stabilité [63]. Ce qui leur ouvre d'importantes applications dans le traitement des cellules cancéreuses et l'administration des médicaments [64-66].

Références bibliographiques

- [1] G. B. Kauffman, "Theories of Coordination Compounds: Alfred Werner's Triumph", *In Coordination Chemistry*, pp. 2–33, 1994.
- [2] E. C. Constable and C. E. Housecroft, "Coordination chemistry: The scientific legacy of Alfred Werner", *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, no. 4, pp. 1429–1439, 2013.
- [3] S.F.A.Kettle, *Physico-chimie inorganique: une approche basée sur la chimie de coordination*, De Boeck. Paris, Bruxelles 1999.
- [4] G. A. Lawrance, *Introduction to Coordination Chemistry*, John Wiley & Sons, 2013.
- [5] C. S. Diercks, M. J. Kalmutzki, N. J. Diercks, and O. M. Yaghi, "Conceptual Advances from Werner Complexes to Metal-Organic Frameworks", *ACS Cent. Sci.*, vol. 4, no. 11, pp. 1457–1464, 2018.
- [6] J. A. McCleverty, *Comprehensive coordination chemistry II*, Elsevier, Amsterdam, 2003.
- [7] 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, pp. 119309, 2020.
- [8] L. Almeras, J. Appenzeller, C. Giroud, and C. Vilain, *Chimie PCSI*, Vuibert, Paris, 2013.
- [9] G. Wulfsberg, *Chimie Inorganique: Théories et applications*, Dunod, Paris, 2002.
- [10] P. Gréacias and S. Rédoglia, *Compétences prepas : le cours de référence, 1 ère année chimie PCSI*, Lavoisier, Paris, 2013.
- [11] G. B. Kauffman, G. S. Girolami, and D. H. Busch, "John C. Bailar, Jr. (1904-1991): father of coordination chemistry in the United States", *Coord. Chem. Rev.*, vol. 128, no. 1-2, pp. 1–48, 1993.
- [12] X. M. Chen, "Assembly Chemistry of Coordination Polymers", *Mod. Inorg. Synth. Chem.*, pp. 207–225, 2011.
- [13] M.L. Tong and X.M. Chen, "Synthesis of Coordination Compounds and Coordination

- Polymers", *Mod. Inorg. Synth. Chem.*, pp. 189–217, 2017.
- [14] E. C. Constable, "What's in a Name?—A Short History of Coordination Chemistry from Then to Now", *Chem.*, vol. 1, no. 1, pp. 126–163, 2019.
- [15] S. R. Batten, S. M. Neville, and D. R. Turner, "Coordination Polymers: Design, Analysis and Application", *R. Soc. Chem.*, 2008.
- [16] A. Y. Robin and K. M. Fromm, "Coordination polymer networks with O- and N-donors: What they are, why and how they are made", *Coord. Chem. Rev.*, vol. 250, no. 15-16, pp. 2127–2157, 2006.
- [17] C. Janiak, "Engineering coordination polymers towards applications", *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.*, no. 14, pp. 2781–2804, 2003.
- [18] J. L. C. Rowsell and O. M. Yaghi, "Metal-organic frameworks: A new class of porous materials", *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 73, no. 1-2, pp. 3–14, 2004.
- [19] S. Kitagawa and S. Noro, "Coordination Polymers: Infinite Systems", *Compr. Coord. Chem. II*, pp. 231–261, 2003.
- [20] M. Lippi and M. Cametti, "Highly dynamic 1D coordination polymers for adsorption and separation applications," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 430, p. 213661, 2021.
- [21] S. P. Bera, A. Mondal, and S. Konar, "Lanthanide-Based Layer-Type Two-Dimensional Coordination Polymers Featuring Slow Magnetic Relaxation, Magnetocaloric Effect and Proton Conductivity," *Chem. – An Asian J.*, vol. 14, no. 20, pp. 3702–3711, 2019.
- [22] M. N. Akhtar, Y.C. Chen, M. A. AlDamen, and M.L. Tong, "3D oxalato-bridged lanthanide (III) MOFs with magnetocaloric, magnetic and photoluminescence properties", *Dalt. Trans.*, vol. 46, no. 1, pp. 116–124, 2017.
- [23] J. H. L. Voncken, "The Rare Earth Elements: A special group of metals", *The Rare Earth Elements: An Introduction*, pp. 1–13, 2016.
- [24] F. Wall, "Rare Earth Elements", *Critical metals handbook*, pp. 312–339, 2014.
- [25] S. B. Castor and J. B. Hedrick, "Rare Earth Elements", *Industrial minerals and rocks*, vol. 7, pp. 769–792, 2006.

- [26] V. Zepf, "Rare Earth Elements: What and Where They Are", *Rare earth elements: a new approach to the nexus of supply, demand and use: exemplified along the use of neodymium in permanent magnets*, Springer Science & Business Media, pp. 11–39, 2013.
- [27] W. F. Meggers, "Electron configurations of 'rare-earth' elements", *Science*, vol. 105, no. 2733, pp. 514–516, 1947.
- [28] S. Cotton, *Lanthanide and Actinide Chemistry*, Wiley & Sons, England, 2006.
- [29] T. MOELLER, "the Lanthanides", *The Chemistry of The Lanthanides: Pergamon texts in inorganic chemistry*, Elsevier, vol. 26, pp. 1–101, 1973.
- [30] D. F. Shriver and P. W. Atkins, *Chimie Inorganique*, De Boeck, 2001.
- [31] V. A. G. Rivera, F. A. Ferri, and E. Marega Jr, "Localized Surface Plasmon Resonances: Noble Metal Nanoparticle Interaction with Rare-Earth Ions", *Plasmonics - Principles and Applications*, vol. 1, no.11, pp. 283–312, 2012.
- [32] G. Ferru, B. Reinhart, M. K. Bera, M. Olvera De La Cruz, B. Qiao, and R. J. Ellis, "The Lanthanide Contraction beyond Coordination Chemistry", *Chem. - A Eur. J.*, vol. 22, no. 20, pp. 6899–6904, 2016.
- [33] K. V. R. Murthy and H. S. Virk, "Luminescence Phenomena: An Introduction", *Defect Diffus. Forum*, vol. 347, pp. 1–34, 2014.
- [34] J. C. G. Bünzli, "On the design of highly luminescent lanthanide complexes", *Coord. Chem. Rev.*, vol. 293, pp. 19–47, 2015.
- [35] P. Maestro and P. Dougier, "les terres rares dans les applications de la luminescence", *L'actualité chimique*, pp. 15–26, 1982.
- [36] E. U. Condon and G. H. Shortley, *The Theory of Atomic Spectra*, Cambridge University Press, 1935.
- [37] B. M. Walsh, "Judd-Ofelt theory: principles and practices", *Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing*, Springer, Dordrecht, 2006.
- [38] S. I. Weissman, "Intramolecular energy transfer the fluorescence of complexes of Europium," *J. Chem. Phys.*, vol. 10, no. 4, pp. 214–217, 1942.

- [39] J. C. G. Bünzli and G. R. Choopin, *Lanthanide probes in life, chemical and earth sciences: Theory and Practice*, Elsevier, Netherlands, 1989.
- [40] J. C. G. Bünzli, "Lanthanide luminescence for biomedical analyses and imaging," *Chem. Rev.*, vol. 110, no. 5, pp. 2729–2755, 2010.
- [41] J. C. G. Bünzli and C. Piguet, "Taking advantage of luminescent lanthanide ions," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 34, no. 12, pp. 1048–1077, 2005.
- [42] B. Valeur and M. N. Berberan-Santos, "A brief history of fluorescence and phosphorescence before the emergence of quantum theory," *J. Chem. Educ.*, vol. 88, no. 6, pp. 731–738, 2011.
- [43] M. Sauer, J. Hofkens, and J. Enderlein, *Handbook of Fluorescence Spectroscopy and Imaging: from ensemble to single molecules*, John Wiley & Sons, 2010.
- [44] J. Heine and K. Müller-Buschbaum, "Engineering metal-based luminescence in coordination polymers and metal-organic frameworks," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, no. 24 pp. 9232–9242, 2013.
- [45] M. X. Hong, Z. H. Wu, C. Chen, L. Cao, H. Tian, and X. Y. Zheng, "Multifunctional 1D lanthanide-based coordination polymers exhibiting single-chain magnets and fluorescence detection," *Polyhedron*, vol. 251, pp. 116847, 2024.
- [46] S. Jiajaroen, W. Dungkaew, F. Kielar, M. Sukwattanasinitt, S. Sahasithiwat, H. Zenno, S. Hayami, M. Azam, S. I. Al-Resayes and K. Chainok, "Four series of lanthanide coordination polymers based on the tetrabromobenzene-1,4-dicarboxylate ligand: structural diversity and multifunctional properties," *Dalt. Trans.*, vol. 51, pp. 7420–7435, 2022.
- [47] Y. Cui, B. Li, H. He, W. Zhou, B. Chen, and G. Qian, "Metal-Organic Frameworks as Platforms for Functional Materials," *Acc. Chem. Res.*, vol. 49, no. 19, pp. 483–493, 2016.
- [48] K. Binnemans, "Lanthanide-based luminescent hybrid materials," *Chem. Rev.*, vol. 109, no. 9, pp. 4283–4374, 2009.
- [49] J. He, J. Xu, J. Yin, N. Li, and X. H. Bu, "Recent advances in luminescent metal-organic frameworks for chemical sensors," *Sci. China Mater.*, vol. 62, no. 11, pp.

- 1655–1678, 2019.
- [50] J. Rocha, C. D. S. Brites, and L. D. Carlos, "Lanthanide Organic Framework Luminescent Thermometers," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 22, no. 42, pp. 14782–14795, 2016.
- [51] R. J. Roberts, D. Le, and D. B. Leznoff, "Color-Tunable and White-Light Luminescence in Lanthanide-Dicyanoaurate Coordination Polymers," *Inorg. Chem.*, vol. 56, no. 14, pp. 7948–7959, 2017.
- [52] Y. Xiao, S. H. Wang, F. K. Zheng, M. F. Wu, J. Xu, Z. F. Liu, J. Chen, R. Li and G. C. Guo, "Excitation wavelength-induced color-tunable and white-light emissions in lanthanide(III) coordination polymers constructed using an environment-dependent luminescent tetrazolate-dicarboxylate ligand," *CrystEngComm*, vol. 18, no. 5, pp. 721–727, 2016.
- [53] Z. Wang, Y. Yang, Y. Cui, Z. Wang, and G. Qian, "Color-tunable and white-light emitting lanthanide complexes based on $(\text{Ce}_x\text{Eu}_y\text{Tb}_{1-x-y})_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4$," *J. Alloys Compd.*, vol. 510, no. 1, pp. L5–L8, 2012.
- [54] K. A. White, D. A. Chengelis, K. A. Gogick, J. Stehman, N. L. Rosi, and S. Petoud, "Near-infrared luminescent lanthanide MOF barcodes," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 50, pp. 18069–18071, 2009.
- [55] J. Andres, R. D. Hersch, J. E. Moser, and A. S. Chauvin, "A new anti-counterfeiting feature relying on invisible luminescent full color images printed with lanthanide-based inks," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 24, no. 32, pp. 5029–5036, 2014.
- [56] T. Xian, Q. Meng, F. Gao, M. Hu, and X. Wang, "Functionalization of luminescent lanthanide complexes for biomedical applications," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 474, pp. 214866, 2023.
- [57] Y. Ning, M. Zhu, and J. L. Zhang, "Near-infrared (NIR) lanthanide molecular probes for bioimaging and biosensing," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 399, pp. 213028, 2019.
- [58] H. Xu, X. Rao, J. Gao, J. Yu, Z. Wang, Z. Dou, Y. Cui, Y. Yang, B. Chen and G. Qian, "A luminescent nanoscale metal–organic framework with controllable morphologies for spore detection," *Chem. Commun.*, vol. 48, no. 59, pp. 7377, 2012.

- [59] M. T. Kaczmarek, M. Zabiszak, M. Nowak, and R. Jastrzab, "Lanthanides: Schiff base complexes, applications in cancer diagnosis, therapy, and antibacterial activity," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 370, pp. 42–54, 2018.
- [60] L. Zhang, H. Shi, X. Tan, Z. Jiang, P. Wang, and J. Qin, "Ten-Gram-Scale Mechanochemical Synthesis of Ternary Lanthanum Coordination Polymers for Antibacterial and Antitumor Activities," *Front. Chem.*, vol. 10, pp. 10514–10518, 2022.
- [61] T. Kundu, S. Mitra, P. Patra, A. Goswami, D. Díaz Díaz, and R. Banerjee, "Mechanical Downsizing of a Gadolinium(III)-based Metal–Organic Framework for Anticancer Drug Delivery," *Chem. – A Eur. J.*, vol. 20, no. 33, pp. 10514–10518, 2014.
- [62] Y. Chen, V. Lykourinou, C. Vetromile, T. Hoang, L. J. Ming, R. W. Larsen, S. Ma, "How Can Proteins Enter the Interior of a MOF? Investigation of Cytochrome c Translocation into a MOF Consisting of Mesoporous Cages with Microporous Windows," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 32, pp. 13188–13191, 2012.
- [63] M. Taha, I. Khan, and J. A. P. Coutinho, "Complexation and molecular modeling studies of europium(III)–gallic acid–amino acid complexes," *J. Inorg. Biochem.*, vol. 157, pp. 25–33, 2016.
- [64] R. C. Huxford, K. E. DeKrafft, W. S. Boyle, D. Liu, and W. Lin, "Lipid-coated nanoscale coordination polymers for targeted delivery of antifolates to cancer cells," *Chem. Sci.*, vol. 3, no. 1, pp. 198–204, 2012.
- [65] W. J. Rieter, K. M. Pott, K. M. L. Taylor, and W. Lin, "Nanoscale Coordination Polymers for Platinum-Based Anticancer Drug Delivery," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 35, pp. 11584–11585, 2008.
- [66] R. C. Huxford-Phillips, S. R. Russell, D. Liu, and W. Lin, "Lipid-coated nanoscale coordination polymers for targeted cisplatin delivery," *RSC Adv.*, vol. 3, no. 34, pp. 14438, 2013.

Chapitre II

**Etude bibliographique des
polymères de coordination à
base de Ln^{3+} , phénantroline,
d'acide fumarique ou succinique**

Sommaire

Chapitre II : Etude bibliographique des polymères de coordination à base de Ln^{3+} , phénantroline et d'acide fumarique ou succinique

I. Structures à base de terres rares, de 1,10-phénantroline et d'acide fumarique.....	47
II. Structures à base de terres rares, de 1,10-phénantroline et d'acide succinique.....	49
III. Conclusion.....	51
Références bibliographiques	52

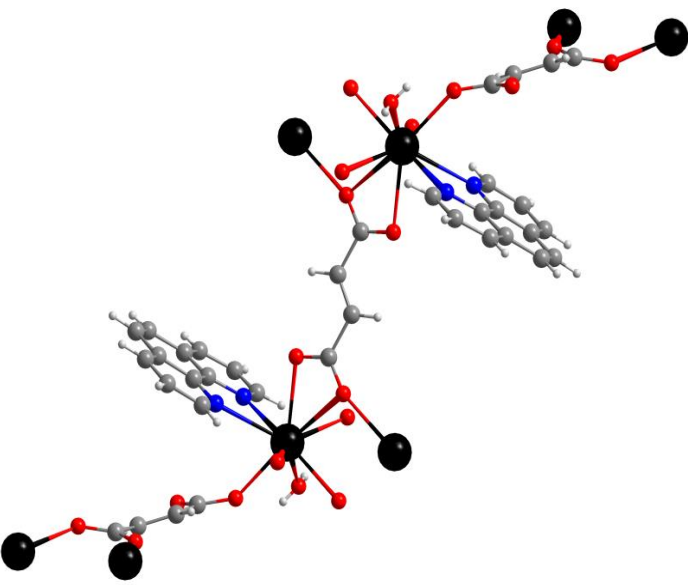
Dans ce chapitre, nous exposons les travaux antérieurs présentant des polymères de coordination incluant les terres rares comme centres métalliques ainsi que la 1,10-phénantroline et l'acide fumarique ou succinique en tant que ligands organiques.

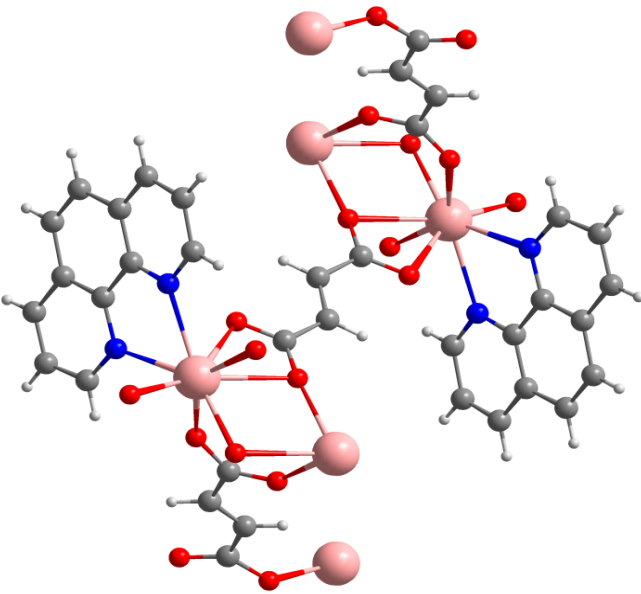
I. Structures à base de terres rares, de 1,10-phénantroline et d'acide fumarique

A ce jour, un seul travail de recherche qui étudie la combinaison phénantroline/ acide fumarique comme ligands fixés sur des centres métalliques Ln^{3+} dans l'élaboration de polymères de coordination a été rapporté [1].

Les structures cristallines des polymères de coordination à base de Ln^{3+} , phénantroline et acide fumarique sont présentées dans le tableau suivant (**Tableau II.1**) :

Tableau II. 1: Les composés rapportés par *L. Huang et al (2004)*.

Réactifs	Structure
$\text{Ln} = \text{La (1) et Pr (2)}$ Acide fumarique 1,10-phénantroline	$[\text{Ln}_2(\text{fum})_3(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ 

	<p style="text-align: center;"><u>Paramètres de maille</u></p> <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;"> <p>La (1)</p> <p>a (Å) = 9,0567(18)</p> <p>b (Å) = 10,072(2)</p> <p>c (Å) = 10,610(2)</p> <p>α = 72,54(3) °</p> <p>β = 77,83(3) °</p> <p>γ = 70,02(3) °</p> <p>$Z = 2$</p> <p>$V = 861,4(3) \text{ \AA}^3$</p> </td> <td style="text-align: center; vertical-align: top;"> <p>Pr (2)</p> <p>a (Å) = 9,013(3)</p> <p>b (Å) = 9,999(3)</p> <p>c (Å) = 10,546(3)</p> <p>α = 72,551(5) °</p> <p>β = 77,538(5) °</p> <p>γ = 70,006(5) °</p> <p>$Z = 2$</p> <p>$V = 845,2(5) \text{ \AA}^3$</p> </td> </tr> </table>	<p>La (1)</p> <p>a (Å) = 9,0567(18)</p> <p>b (Å) = 10,072(2)</p> <p>c (Å) = 10,610(2)</p> <p>α = 72,54(3) °</p> <p>β = 77,83(3) °</p> <p>γ = 70,02(3) °</p> <p>$Z = 2$</p> <p>$V = 861,4(3) \text{ \AA}^3$</p>	<p>Pr (2)</p> <p>a (Å) = 9,013(3)</p> <p>b (Å) = 9,999(3)</p> <p>c (Å) = 10,546(3)</p> <p>α = 72,551(5) °</p> <p>β = 77,538(5) °</p> <p>γ = 70,006(5) °</p> <p>$Z = 2$</p> <p>$V = 845,2(5) \text{ \AA}^3$</p>
<p>La (1)</p> <p>a (Å) = 9,0567(18)</p> <p>b (Å) = 10,072(2)</p> <p>c (Å) = 10,610(2)</p> <p>α = 72,54(3) °</p> <p>β = 77,83(3) °</p> <p>γ = 70,02(3) °</p> <p>$Z = 2$</p> <p>$V = 861,4(3) \text{ \AA}^3$</p>	<p>Pr (2)</p> <p>a (Å) = 9,013(3)</p> <p>b (Å) = 9,999(3)</p> <p>c (Å) = 10,546(3)</p> <p>α = 72,551(5) °</p> <p>β = 77,538(5) °</p> <p>γ = 70,006(5) °</p> <p>$Z = 2$</p> <p>$V = 845,2(5) \text{ \AA}^3$</p>		
<p>Ln = Er (3) Acide fumarique 1,10-phénantroline</p>	<p>$[\text{Er}_2(\text{fum})_3(\text{phen})_2]_n$</p>		
			
	<p style="text-align: center;"><u>Paramètres de maille</u></p> <p style="text-align: center;">Er (3)</p> <p>a (Å) = 8,842(3)</p> <p>b (Å) = 9,352(4)</p> <p>c (Å) = 10,686(4)</p> <p>α = 80,278(6) °</p> <p>β = 76,543(6) °</p> <p>γ = 73,357(5) °</p> <p>$Z = 2$</p> <p>$V = 818,4(5) \text{ \AA}^3$</p>		

L. Huang et al (2004) [1] rapportent trois polymères de coordination synthétisés par voie hydrothermale. L'analyse par DRX sur monocristal a révélé que les complexes **1** et **2** de formule chimique $[\text{Ln}_2(\text{fum})_3(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ avec ($\text{Ln} = \text{La}$ (**1**), Pr (**2**)) sont iso-structuraux. Les centres métalliques dans **1** et **2** sont nona-coordinés, tandis qu'ils sont octa-coordinés dans **3** $[\text{Er}_2(\text{fum})_3(\text{phen})_2]_n$. Les modes de coordination des ligands fumarate et phénantroline sont identiques dans les trois polymères de coordination et donc leurs structures cristallines sont très similaires.

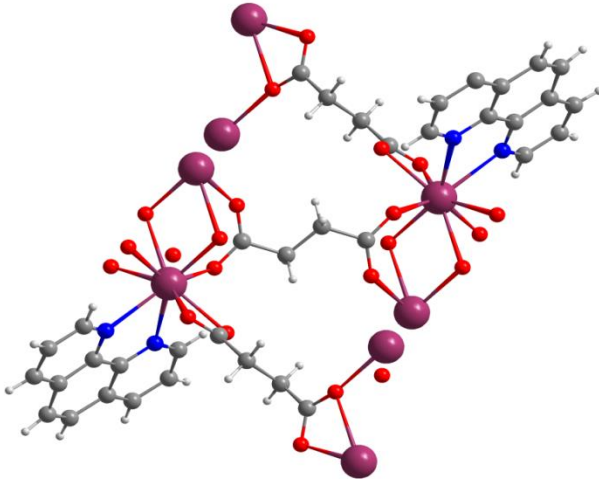
Les trois polymères de coordination cristallisent dans le système triclinique et le groupe d'espace $P\bar{1}$. Dans les trois structures, les ions $\text{Ln}(\text{III})$ sont pontés par les ligands fumarate selon deux modes de coordination, formant des chaînes polymères à 2D assemblées en un réseau supramoléculaire 3D par des liaisons hydrogène intermoléculaires et des interactions d'empilement π - π .

II. Structures à base de terres rares, de 1,10-phénantroline et d'acide succinique

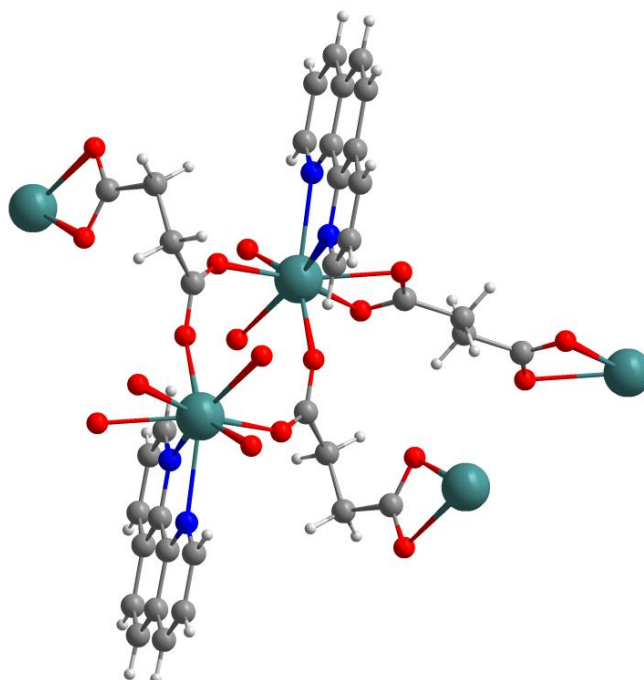
Selon la bibliographie, il y a un seul article qui rapporte la synthèse de polymères de coordination avec la combinaison phénantroline / acide succinique en tant que ligands coordonnés à des centres métalliques Ln^{3+} [2].

Les structures cristallines des polymères de coordination à base de Ln^{3+} , phénantroline et acide succinique sont présentées dans le tableau ci-dessous (**Tableau II.2**) :

Tableau II. 2: Les composés rapportés par *C. B Liu et al (2006)*.

Réactifs	Structure
$\text{Ln} = \text{Eu}$ (1) Acide succinique 1,10-phénantroline	$\{\text{Eu}(\text{SA})_{1,5}(\text{phen})\} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$
	

	<p style="text-align: center;"><u>Paramètres de maille</u></p> <p style="text-align: center;">Eu(1)</p> <p style="text-align: center;">a (Å) = 8,754(4)</p> <p style="text-align: center;">b (Å) = 9,486(5)</p> <p style="text-align: center;">c (Å) = 11,988(6)</p> <p style="text-align: center;">α = 93,216(8) °</p> <p style="text-align: center;">β = 100,419(9) °</p> <p style="text-align: center;">γ = 112,405(7) °</p> <p style="text-align: center;">Z = 2</p> <p style="text-align: center;">V = 896,6(8) Å³</p>	
<p>Ln = Er (2), Yb (3) Acide succinique 1,10-phénantroline</p>	<p><u>[Ln(SA)_{1,5}(phen)]_n</u></p>	
	<p style="text-align: center;"><u>Paramètres de maille</u></p> <table style="width: 100%; border: none;"> <tbody> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <p style="text-align: center;">Er (2)</p> <p style="text-align: center;">a (Å) = 7,334(3)</p> <p style="text-align: center;">b (Å) = 9,995(5)</p> <p style="text-align: center;">c (Å) = 12,863(6)</p> <p style="text-align: center;">α = 112,408(6) °</p> <p style="text-align: center;">β = 91,735(7) °</p> <p style="text-align: center;">γ = 97,678(6) °</p> <p style="text-align: center;">Z = 2</p> <p style="text-align: center;">V = 860,5(7) Å³</p> </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <p style="text-align: center;">Yb (3)</p> <p style="text-align: center;">a (Å) = 7,324(2)</p> <p style="text-align: center;">b (Å) = 9,992(3)</p> <p style="text-align: center;">c (Å) = 12,862(4)</p> <p style="text-align: center;">α = 112,223(4) °</p> <p style="text-align: center;">β = 91,469(4) °</p> <p style="text-align: center;">γ = 98,044(5) °</p> <p style="text-align: center;">Z = 2</p> <p style="text-align: center;">V = 859,5(4) Å³</p> </td> </tr> </tbody> </table>	<p style="text-align: center;">Er (2)</p> <p style="text-align: center;">a (Å) = 7,334(3)</p> <p style="text-align: center;">b (Å) = 9,995(5)</p> <p style="text-align: center;">c (Å) = 12,863(6)</p> <p style="text-align: center;">α = 112,408(6) °</p> <p style="text-align: center;">β = 91,735(7) °</p> <p style="text-align: center;">γ = 97,678(6) °</p> <p style="text-align: center;">Z = 2</p> <p style="text-align: center;">V = 860,5(7) Å³</p>
<p style="text-align: center;">Er (2)</p> <p style="text-align: center;">a (Å) = 7,334(3)</p> <p style="text-align: center;">b (Å) = 9,995(5)</p> <p style="text-align: center;">c (Å) = 12,863(6)</p> <p style="text-align: center;">α = 112,408(6) °</p> <p style="text-align: center;">β = 91,735(7) °</p> <p style="text-align: center;">γ = 97,678(6) °</p> <p style="text-align: center;">Z = 2</p> <p style="text-align: center;">V = 860,5(7) Å³</p>	<p style="text-align: center;">Yb (3)</p> <p style="text-align: center;">a (Å) = 7,324(2)</p> <p style="text-align: center;">b (Å) = 9,992(3)</p> <p style="text-align: center;">c (Å) = 12,862(4)</p> <p style="text-align: center;">α = 112,223(4) °</p> <p style="text-align: center;">β = 91,469(4) °</p> <p style="text-align: center;">γ = 98,044(5) °</p> <p style="text-align: center;">Z = 2</p> <p style="text-align: center;">V = 859,5(4) Å³</p>	



C. B Liu et al (2006) [2] exposent la synthèse par voie hydro/solvothermale de trois polymères de coordination $\{\text{Eu}(\text{SA})_{1,5}(\text{phen})\} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ (**1**) et $[\text{Ln}(\text{SA})_{1,5}(\text{phen})]_n$ avec ($\text{Ln} = \text{Er}$ (**2**), Yb (**3**)). L'analyse par DRX sur monocristal a montré que les complexes **1**, **2** et **3** cristallisent dans le système triclinique et le groupe d'espace $P \bar{1}$.

Les trois polymères de coordination présentent également des réseaux à 2D qui sont reliés par des liaisons hydrogène et des interactions aromatiques π - π pour former des structures supramoléculaires à 3D.

C. B Liu et al (2006) [2] rapportent aussi le spectre d'émission de $\{\text{Eu}(\text{SA})_{1,5}(\text{phen})\} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ (**1**), enregistré dans le domaine (500-750) nm sous irradiation de longueur d'onde $\lambda_{\text{exc}} = 394$ nm à $T = 93$ K montre les pics correspondants aux transitions électroniques ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 0-4$) de l'ion Eu^{3+} dans le visible.

III. Conclusion

D'après cette recherche, très peu de travaux ont rapporté la synthèse et l'étude de polymères de coordination à base d'ions terres rares (Ln^{3+}) qui comportent la phénantroline ainsi que l'acide fumarique ou succinique comme ligands organiques. Ce qui a suscité notre intérêt à choisir ces ligands pour la synthèse de nouveaux polymères de coordination et étudier leurs propriétés.

Références bibliographiques

- [1] L. Huang and L. P. Zhang, "Hydrothermal synthesis and structural characterization of three novel lanthanide coordination polymers with fumarate and 1,10-phenanthroline," *J. Mol. Struct.*, vol. 692, no. 1-3, pp. 249–253, 2004.
- [2] C. Liu, H. Wen, and S. Tan, "First examples of ternary lanthanide succinate complexes: hydro-solvothermal syntheses and structures of lanthanide coordination polymers of succinic acid and 1, 10-phenanthroline," vol. 794, no. 1-3, pp. 190–195, 2006.

Etude expérimentale

Chapitre III

Matériel et méthodes

Sommaire

Chapitre III : Matériel et méthodes

I. Méthodes de synthèse des polymères de coordination	56
I. 1 Synthèse Hydro/solvothermale	56
I.2 Diffusion lente sur gel	57
I.3 Diffusion lente sur tubes fins	58
II. Méthodes de caractérisation	59
II.1 Diffraction des Rayons X sur monocristal.....	59
II.2 Diffraction des Rayons X sur poudres	60
II.3 Spectroscopie Infra-Rouge.....	62
II.4 Analyse thermogravimétrique.....	63
II.5 Photoluminescence	64
III. Docking (amarrage) moléculaire.....	65
Références bibliographiques	66

Dans ce chapitre nous présentons les différentes méthodes de synthèse employées au cours de l'élaboration de nos composés, nous décrivons aussi les différentes méthodes de caractérisations et techniques utilisées pour identifier les composés en question et étudier leurs propriétés.

I. Méthodes de synthèse des polymères de coordination

I. 1 Synthèse Hydro/solvothermale

Le terme « hydrothermal » a été utilisé pour la première fois par le géologue britannique Roderick Murchison (1792–1871) afin d'expliquer la formation de certains minéraux et roches dans la nature par l'action de l'eau à de hautes températures et pressions.

E.T. Schaffhual était le premier scientifique à reproduire ce procédé naturel pour synthétiser des microcristaux en Quartz en 1845 [1].

Les premiers temps, cette méthode a été utilisée uniquement pour la synthèse de zéolites, ensuite elle a été développée et employée dans la fabrication de différents types de matériaux jusqu'à ce que qu'elle devienne largement employée pour l'élaboration des complexes ou composés de coordination [2,3].

La synthèse hydro/solvothermale consiste à introduire les précurseurs ainsi que le solvant (eau ou solvant organique) dans un autoclave (**Figure III. 1**), muni d'un récipient en Téflon dont le pourcentage de remplissage ne doit pas atteindre 35 % de son volume. L'autoclave est ensuite soumis à de hautes températures (100°C-250°C) et à pression de vapeur élevée afin de bénéficier de l'auto-assemblage du composé à partir de précurseurs solubles ou partiellement solubles [4].

Plusieurs paramètres jouent un rôle crucial dans la synthèse hydro/solvothermale, à savoir la température (de chauffe et du refroidissement), la pression, le pH du mélange réactionnel, la nature des précurseurs et leur solubilité dans le solvant utilisé.

Cette méthode de synthèse est très efficace pour l'obtention de monocristaux avec un procédé très simple et non polluant [5,6].



Figure III. 1: Les composantes principales d'un autoclave.

I.2 Diffusion lente sur gel

La diffusion lente sur gel est l'une des méthodes de synthèse qui permet l'obtention de monocristaux nécessaires pour l'étude et la détermination de la structure des matériaux synthétisés.

La synthèse s'effectue à température ambiante dans des tubes à essai, dont la moitié inférieure est remplie d'une solution de gel qui contient le(s) ligand(s), tandis que la moitié supérieure est remplie d'une solution qui contient le sel métallique (parfois avec d'autres ligands) dissout dans un solvant (ou bien l'inverse) (**Figure III. 2**).

La formation de monocristaux est favorisée par la diffusion lente et ralentie de la solution supérieure dans le gel offrant de très beaux cristaux adéquats pour l'analyse de DRX sur monocristal [7,8].

Cette méthode donne de très bons résultats mais son inconvénient est qu'elle donne de faibles quantités de produits et la récupération des cristaux formés dans le gel est trop délicate et difficile.

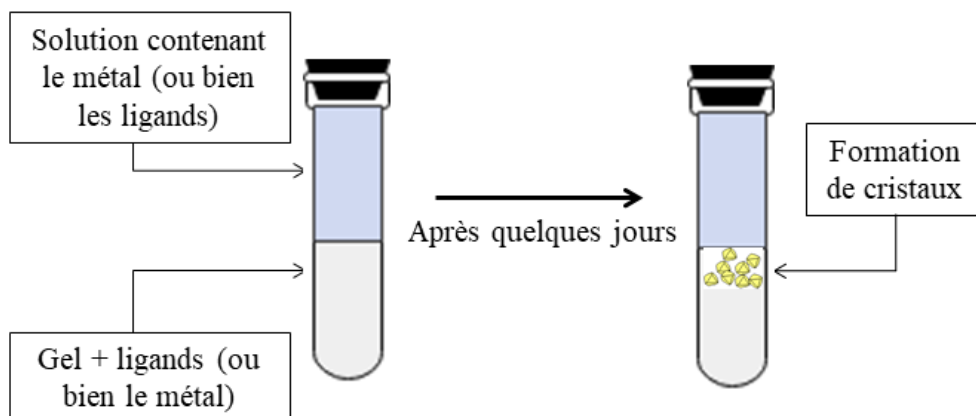


Figure III. 2: Principe de la technique de synthèse par diffusion lente sur gel.

I.3 Diffusion lente sur tubes fins

La diffusion lente sur tube fins est une autre méthode de diffusion qui permet la formation de monocristaux de bonne qualité grâce à l'effet de capillarité (**Figure III. 3**). Elle s'effectue à température ambiante, dans des tubes de 0,3 cm de diamètre contenant deux mélanges réactionnels à base de solvants miscibles et avec des densités différentes ; les deux solutions peuvent être séparées par 1 ml de solvant pur (l'un des solvants utilisés) pour garantir qu'il n'y ait pas un contact direct entre les deux solutions à l'interface. Les cristaux commencent à se former après quelques jours (ou parfois quelques mois) [9,10].

L'inconvénient de cette méthode est dans la durée de cristallisation qui est souvent très lente (des mois) ainsi que le rendement de la synthèse qui est très faible et la difficulté rencontrée lors de la récupération des cristaux.



Figure III. 3: Tube fin de 0,3 cm de diamètre.

II. Méthodes de caractérisation

II.1 Diffraction des Rayons X sur monocristal

La diffraction des Rayons X (DRX) sur monocristal est une technique de caractérisation de matériaux cristallins à l'état solide, elle permet la détermination de la structure cristalline ainsi que la position des atomes et la symétrie interne d'un composé. Cette technique nécessite un choix soigneux du monocristal qui doit répondre à certains critères indispensables pour des résultats fiables et exacts tels que la dimension (pas trop gros et pas trop petit) et la monocristallinité (forme nette et surface uniforme).

L'analyse s'effectue à l'aide d'un diffractomètre de rayons X (RX) sur monocristal composé principalement d'une source de RX, d'un détecteur d'intensité des faisceaux diffractés et d'un goniomètre.

La mesure consiste à placer le cristal sur une fine tige en verre fixée sur la tête goniométrique, qui va permettre de faire tourner le cristal dans toutes les directions pour que le plan fasse un angle θ avec le faisceau de RX incident (loi de Bragg $n\lambda = 2 \times d_{hkl} \times \sin\theta$ vérifiée) [11], une grande partie de ce faisceau va être absorbée par le cristal et l'autre partie va être diffractée et collectée par le détecteur qui va l'interpréter par des taches de diffraction enregistrées sur un film

photographique. La résolution, l'affinement et l'analyse structurale de la molécule se fait à l'aide de plusieurs traitements par des programmes.

Dans ce travail, l'analyse DRX sur monocristal a été effectuée à l'aide du diffractomètre BRUKER Kappa CCD, équipé d'un monochromateur de graphite utilisant les radiations MoK α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). Les structures ont été résolues à l'aide d'un algorithme Dual-Space et raffinée sur F^2 par des techniques des moindres carrés de matrice complète en utilisant les programmes SHELX (SHELXT 2018/2 [12] et SHELXL 2018/3 [13]). Tous les atomes mis à part les atomes H ont été raffinés anisotropiquement et l'absorption empirique multiscan a été corrigée en utilisant le programme SADABS. Les atomes d'hydrogène ont été placés dans des positions calculées et raffinés en utilisant « riding model ». Les molécules de toutes les structures ont été dessinées à l'aide du logiciel DIAMOND [14].

II.2 Diffraction des Rayons X sur poudres

La diffraction des rayons X sur poudres est une méthode de caractérisation non destructive. Elle s'effectue sur les matériaux cristallins à l'état de poudre, le résultat de cette analyse donne des informations sur les différentes phases présentes dans notre échantillon (en comparant le diffractogramme obtenu avec les diffractogrammes des bases de données) et vérifie sa pureté, elle permet de déterminer la nature d'un échantillon (cristallin ou amorphe), elle aide aussi parfois à remonter à la structure cristalline (paramètres de maille, positions des atomes,...) du composé analysé en utilisant la méthode de Rietveld [15].

L'analyse consiste à soumettre l'échantillon préalablement bien broyé (la taille des cristallites doit être réduite à environ 1-5 μm) à un faisceau de RX monochromatique, en faisant varier l'angle d'incidence et l'angle de diffraction. L'échantillon, une fois en contact avec le faisceau des RX absorbe la majeure partie du rayonnement et l'autre partie sera diffractée à certains angles spécifiques suivant la loi de Bragg ($n\lambda = 2 \times d_{hkl} \times \sin\theta$).

θ : Angle de diffraction ($^\circ$), λ : Longueur d'onde du faisceau de RX incident (\AA), d : distance interatomique (\AA) et n : nombre entier.

La **Figure III. 4** présente un schéma descriptif du processus de diffraction.

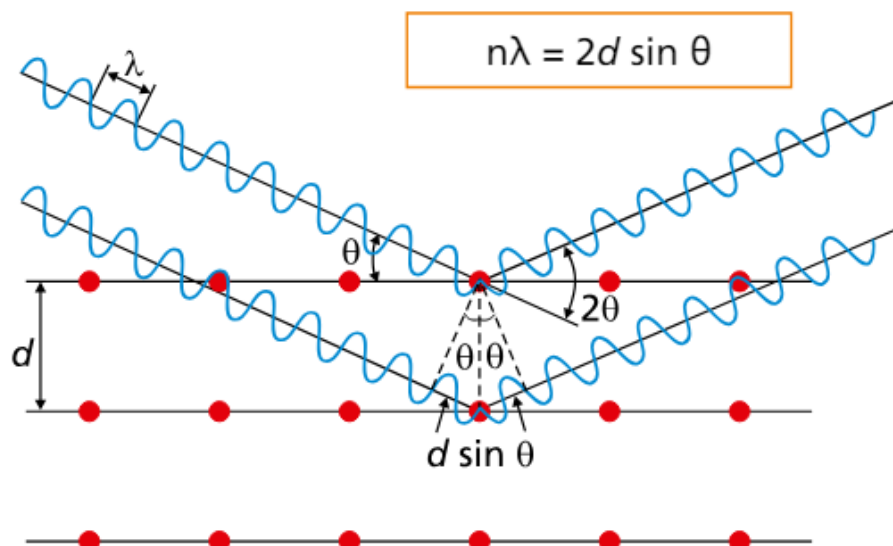


Figure III. 4: Schéma descriptif du processus de diffraction [11].

Plusieurs paramètres doivent être bien déterminés selon les besoins de l'analyse ou les résultats attendus tels que l'intervalle des 2θ ($^{\circ}$), le pas de scan ainsi que la durée de l'analyse. Les données sont enregistrées à l'aide d'un diffractomètre et les résultats sont interprétés sous forme d'un spectre de diffraction qui donne l'intensité des pics en fonction de 2θ ($^{\circ}$) [11].

Dans ce travail, tous les diffractogrammes de poudre ont été enregistrés dans le domaine 5-60 $^{\circ}$ (2θ) à l'aide du diffractomètre Rigaku Mini-flex II (LPCMC) (**Figure III. 5**), en employant les radiations Cu- α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) avec un pas de scan de 0,03 $^{\circ}$ (2θ).

Cette analyse nous a aidés à vérifier l'originalité de nos composés avant de procéder à l'analyse par DRX sur monocristal et aussi de confirmer l'isostructuralité des composés de la même famille.



Figure III. 5: Diffractomètre Rigaku Miniflex II.

II.3 Spectroscopie Infra-Rouge

La spectroscopie Infra-Rouge (IR) est l'une des techniques de caractérisation les plus communes dans le domaine de la chimie organique et inorganique. Elle permet d'identifier les groupements fonctionnels dans les matériaux organiques, de prévoir la composition d'un échantillon ainsi que la nature des liaisons chimiques et de déterminer la conformation moléculaire (isomérisation) et la stéréochimie des composés [16].

L'analyse se réalise à l'aide d'un spectromètre composé essentiellement d'une source de radiations, d'un monochromateur et d'un détecteur. Un spectre IR est généralement obtenu en irradiant l'échantillon par un rayonnement IR et en déterminant quelle fraction du rayonnement incident est absorbée à une énergie particulière. L'énergie à laquelle apparaît un pic dans un spectre d'absorption correspond à la fréquence de vibration d'une partie de l'échantillon.

Le spectre IR peut être divisé en trois régions principales : le lointain IR ($< 400 \text{ cm}^{-1}$), le moyen IR ($4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$) et le proche IR ($13000\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$). La région ($4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$) est la plus employée en analyse [17,18].

Dans notre travail, tous les spectres IR ont été enregistrés à température ambiante à l'aide du spectromètre PerkinElmer Spectrum 2 FT-IR ATR (LPCMC) (**Figure III. 6**), dans la

région ($4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) en employant la méthode ATR (Réflectance Totale Atténuée) et une résolution de 4 cm^{-1} .

Dans notre étude cette analyse nous a permis de confirmer la présence et la fixation des ligands aux centres métalliques.



Figure III. 6: spectromètre PerkinElmer Spectrum 2 FT-IR ATR.

II.4 Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une méthode de caractérisation qui étudie le comportement d'un matériau lorsqu'il est soumis à une variation de température. Elle détermine la stabilité thermique d'un échantillon, la cinétique de décomposition d'un matériau et sa température de dégradation.

La mesure se fait au moyen d'un analyseur thermique composé principalement d'une enceinte étanche, d'un four, d'un thermocouple et d'une microbalance. Elle consiste à faire chauffer l'échantillon à une vitesse de chauffe bien déterminée et fixe qui se fait généralement sous une atmosphère inerte, en mesurant la variation de masse de l'échantillon enregistrée au cours du chauffage.

Les résultats de cette analyse sont donnés sous forme de thermogramme qui illustre les différentes phases de décomposition de l'échantillon en présentant les pertes de masse en fonction de la température [19,20].

Les thermogrammes présentés dans ce travail ont été enregistrés à l'aide de l'analyseur thermique Labsys Evo-gas option-TG-DSC $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ (SETARAM) (LPCMC) (**Figure III. 7**), en utilisant un creuset en platine. Les mesures ont été réalisées sous atmosphère inerte (N_2) dans l'intervalle de température ($23\text{--}1000$) $^{\circ}\text{C}$ avec une vitesse de chauffe de $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Cette analyse nous a permis d'étudier la stabilité thermique de nos composés ainsi que leur température de dégradation.

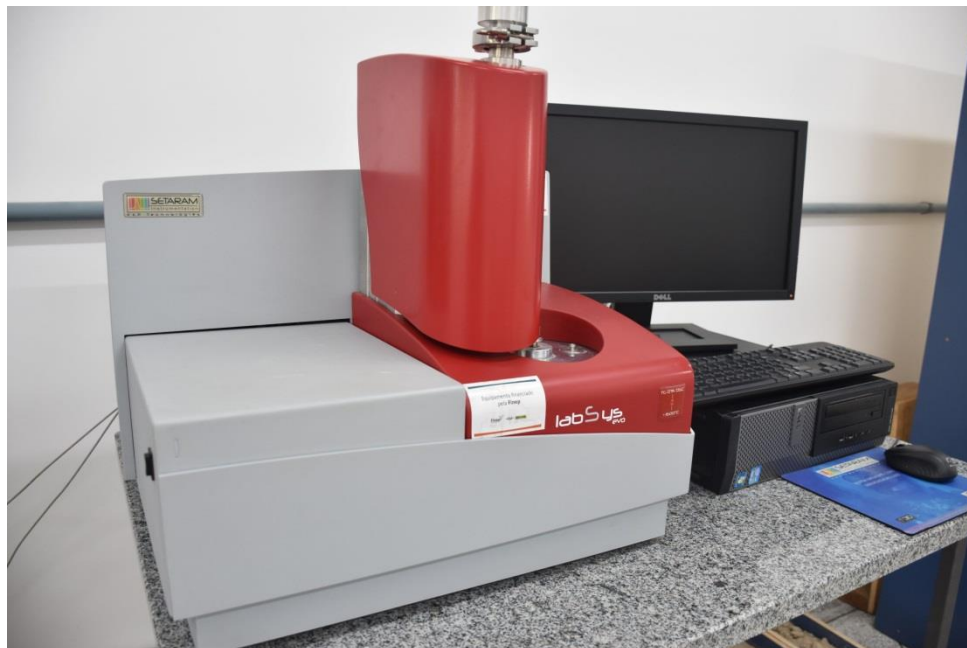


Figure III. 7: Labsys Evo-gas option-TG-DSC 1600 °C (SETARAM).

II.5 Photoluminescence

L'analyse de la photoluminescence est une technique spectroscopique qui permet d'étudier les propriétés luminescentes des matériaux dans différents domaines d'émission. Elle est basée sur l'émission de lumière par une espèce chimique soumise à un rayonnement ultraviolet, visible ou infrarouge, d'où son nom « photoluminescence ». Elle permet aussi de mesurer le rendement quantique et la durée de vie d'émission des composés luminescents et offre la possibilité d'enregistrer les spectres d'absorption et d'émission.

La mesure consiste à soumettre l'échantillon à une source de radiations (lumière UV) à une longueur d'onde bien déterminée, l'absorption de ces rayonnements par l'échantillon résulte un spectre d'absorption qui correspond à une transition électronique de l'état fondamental vers l'état excité. L'énergie absorbée est ensuite émise par l'échantillon, cette réponse est récoltée par un détecteur, traitée et interprétée par un spectre d'émission.

Dans ce travail, les spectres d'excitation et d'émission des composés luminescents ont été enregistrés par le moyen d'un spectrophotomètre Shimadzu RF-6000 (LPCMC) (**Figure III. 8**). Les mesures ont été collectées à température ambiante dans le domaine (UV-visible), en utilisant les échantillons à l'état solide.



Figure III. 8: spectrophotomètre Shimadzu RF-6000.

III. Docking (amarrage) moléculaire

La technologie du docking moléculaire présente actuellement un outil essentiel dans la biologie moléculaire structurale et dans la conception de médicaments assistés par ordinateur [21]. Elle a été appliquée pour la première fois par C. Levinthal en 1975 dans le but de déterminer la disposition des molécules d'hémoglobine drépanocytaire (Hb-S) dans les fibres tubulaires qui se forment à l'intérieur des cellules drépanocytaires et dans les solutions concentrées de Hb-S désoxygénées [22].

Le Docking ou amarrage moléculaire est une technique de modélisation utilisée en bioinformatique structurale, qui permet de générer les positions des liaisons et d'étudier les différentes interactions ainsi que l'affinité entre les protéines (cible ou récepteur) et les substrats activateurs ou inhibiteurs lorsqu'ils rentrent en interaction, afin de former un complexe stable [23,24,25].

Cette technique nous a permis d'étudier les propriétés biologiques d'un nouveau polymère de coordination que nous avons synthétisé et d'étudier son interaction avec une enzyme appelée Anhydrase Carbonique IX, enzyme qui aide dans la prolifération de cellules cancéreuses, afin d'évaluer le pouvoir inhibiteur de notre composé contre cette enzyme.

Références bibliographiques

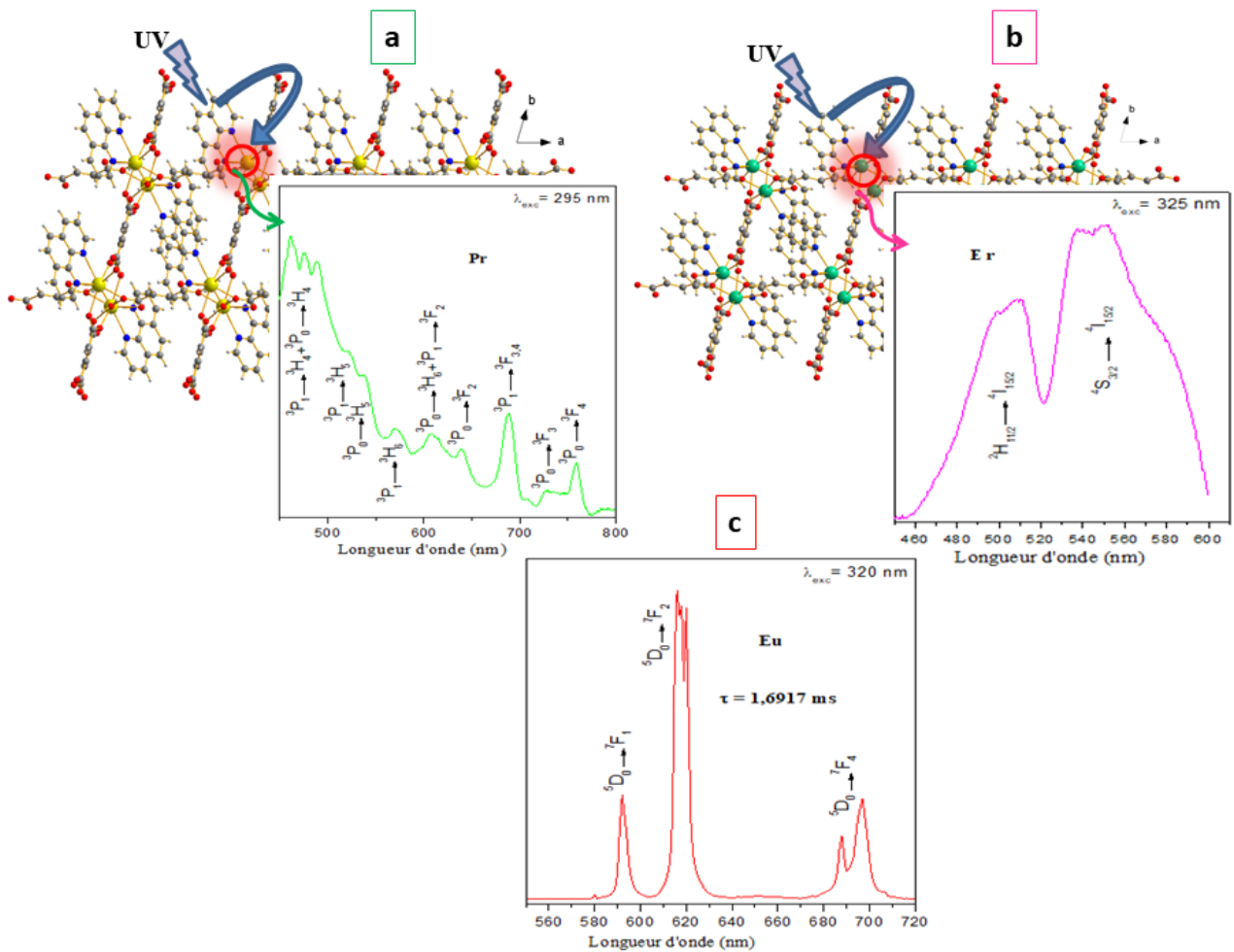
- [1] K. Byrappa, M. Yoshimura, "History of Hydrothermal technology," in *Handbook of Hydrothermal Technology*, William Andrew. Elsevier, pp. 53–81, 2013.
- [2] K. Byrappa, M. Yoshimura, "Hydrothermal Synthesis and Growth of Coordinated Complex Crystals (Part I)," in *Handbook of Hydrothermal Technology*, William Andrew. Elsevier, pp. 415–617, 2013.
- [3] W. Chen, L. Du, and C. Wu, "Hydrothermal synthesis of MOFs," in *Metal-Organic Frameworks for Biomedical Applications*, Woodhead publishing, pp. 141–157, 2020.
- [4] M. L. Tong and X. M. Chen, "Synthesis of Coordination Compounds and Coordination Polymers," in *Modern Inorganic Synthetic Chemistry*, Elsevier, pp. 189–217, 2017.
- [5] K. Byrappa and M. Yoshimura, "Physical Chemistry of Hydrothermal Growth of Crystals," in *Handbook of Hydrothermal Technology*, pp. 161–197, 2013.
- [6] S. H. Feng and G. H. Li, "Hydrothermal and Solvothermal Syntheses," in *Modern Inorganic Synthetic Chemistry*, Elsevier, pp. 73–104, 2017.
- [7] A. R. Patel and A. Venkateswara Rao, "Crystal growth in gel media," *Bull. Mater. Sci.*, vol. 4, pp. 527–548, 1982.
- [8] G. Sperka, "Crystal growth in gels — a survey," in *Dispersed Systems*, Progress in Colloid & Polymer Science, Steinkopff, vol. 77, pp. 207–210, 1988.
- [9] E. Milin, *Transition de spin thermo- et photo-induite dans de nouveaux systèmes discrets, polynucléaires et polymériques*, (Thèse de doctorat, Université de Bretagne Occidentale-Brest), 2015.
- [10] E. Milin, S. Belaïd, V. Patinec, S. Triki, G. Chastanet, and M. Marchivie, "Dinuclear Spin-Crossover Complexes Based on Tetradentate and Bridging Cyanocarbanion Ligands," *Inorg. Chem.*, vol. 55, no. 17, pp. 9038–9046, 2016.
- [11] M. Ermrich and D. Opper, *XRD for the analyst, Getting acquainted with the principles*, PANalytical, Netherlands, 2013.
- [12] G. M. Sheldrick, "SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination," *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Adv.*, vol. 71, no. 1, pp. 3–8, 2015.

- [13] G. M. Sheldrick, "Crystal structure refinement with SHELXL," *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.*, vol. 71, no. 1, pp. 3–8, 2015.
- [14] K. Brandenburg, "DIAMOND – a visual crystal structure information system," *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.*, vol. 52, pp. C562–C562, 1996.
- [15] G. Will, *Powder diffraction: The Rietveld method and the two stage method to determine and refine crystal structures from powder diffraction data*, Springer Sciences and Business Media, 2006.
- [16] C. P. S. Hsu, "Infrared Spectroscopy," in *handbook of instrumental techniques for analytical chemistry*, vol. 249, 1997.
- [17] R. W. Jones, "Infrared Technology," in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, pp. 1–20, 2000.
- [18] L. M. Ng and R. Simmons, "Infrared Spectroscopy," *Anal. Chem.*, vol. 71, no. 12, pp. 343–350, 1999.
- [19] B. Lothenbach, P. Durdzinski, K. De Weerd, "Thermogravimetric analysis", *A practical guide to microstructural analysis of cementitious materials*, Boca Baton, FL, USA, CRC Press, pp. 177–211, 2017.
- [20] R. Bottom, "Thermogravimetric Analysis," in *Principles and Applications of Thermal Analysis*, Wiley, pp. 87–118, 2008.
- [21] J. Fan, A. Fu, and L. Zhang, "Progress in molecular docking," *Quant. Biol.*, vol. 7, pp. 83–89, 2019.
- [22] C. Levinthal, S. J. Wodak, P. Kahn, and A. K. Dadivanian, "Hemoglobin interaction in sickle cell fibers. I: Theoretical approaches to the molecular contacts," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 72, no. 4, pp. 1330–1334, 1975.
- [23] K. Raval and T. Ganatra, "Basics, types and applications of molecular docking: A review," *IP Int. J. Compr. Adv. Pharmacol.*, vol. 7, no. 1, pp. 12–16, 2022.
- [24] S. Agarwal and R. Mehrotra, "Mini Review_ An overview of Molecular Docking," *JSM Chem.*, vol. 4, no. 2, pp. 1024–1028, 2016.
- [25] G. M. Morris and M. Lim-Wilby, "Molecular Docking," in *Molecular Modeling of*

Proteins, vol. 443, pp. 365–382, 2008.

Chapitre IV

Structures à base de Ln^{3+} /phénantroline/fumarate



Sommaire

Chapitre IV : Structures à base de Ln³⁺/phénantroline/fumarate

I. Série a : [Ln ₂ (fum) ₃ (phen) ₂ (H ₂ O) ₂] _n	72
I. 1 Synthèse	72
I. 2 Résolution et affinement de la structure	73
I. 2. 1 Choix du monocristal	73
I. 2. 2 Résolution structurale et description de la structure [Ce ₂ (fum) ₃ (phen) ₂ (H ₂ O) ₂] _n ...	74
I. 3 Caractérisation des composés [Ln ₂ (fum) ₃ (phen) ₂ (H ₂ O) ₂] _n	82
I. 3. 1 Diffraction des rayons X sur poudre.....	82
I. 3. 2 Spectroscopie infra-rouge	83
I. 3. 3 Analyse thermique	84
I. 3. 4 Propriétés optiques	85
I. 3. 4. 1 Propriétés luminescentes du composé [Pr ₂ (phen) ₂ (fum) ₃ (H ₂ O) ₂] _n dans le visible	85
II. Série b : [Ln ₂ (fum) ₃ (phen) ₂] _n	86
II. 1 Synthèse	86
II. 2 Résolution et affinement de la structure	87
II. 2. 1 Choix du monocristal	87
II. 2. 2 Résolution structurale et description de la structure [Yb ₂ (fum) ₃ (phen) ₂] _n	88
II. 3 Caractérisation des composés [Ln ₂ (fum) ₃ (phen) ₂] _n	96
II. 3. 1 Diffraction des rayons X sur poudre	96
II. 3. 2 Spectroscopie infra-rouge.....	96
II. 3. 3 Analyse thermique.....	97
II. 3. 4. 1 Propriétés optiques	98
II. 3. 4. 1 Propriétés luminescentes du composé [Er ₂ (fum) ₃ (phen) ₂] _n dans le visible.....	98
III. Série c	99
III. 1 Synthèse.....	99

III. 2 Caractérisation des composés de la série c	100
III. 2. 1 Diffraction des rayons X sur poudre	100
III. 2. 2 Spectroscopie infra-rouge	102
III. 2. 4 Propriétés optiques	103
III. 2. 4. 1 Propriétés luminescentes du composé 1c dans le visible	103
III. 2. 4. 2 Propriétés luminescentes du composé 2c dans le visible	104
III. 2. 4. 3 Propriétés luminescentes du composé 3c dans le visible	105
III. 2. 4. 4 Propriétés luminescentes du composé 4c dans le visible	106
IV. Conclusion	107
Références bibliographiques	109

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats obtenus ainsi que l'étude effectuée sur trois séries (**a**, **b** et **c**) de polymères de coordination synthétisés à partir d'ions Ln³⁺, de l'acide fumarique en tant que ligand flexible et espaceur ainsi que la 1,10-phénantroline comme ligand aromatique rigide pour jouer le rôle d'antenne.

Nous décrivons dans ce qui suit, la structure cristalline des polymères de coordination synthétisés pour la série **a** et **b**. Nous présentons également la caractérisation ainsi que le comportement thermique des trois séries. Les propriétés optiques des polymères de coordination à base de Ln³⁺ émettant dans le domaine du visible ont été aussi étudiées.

I. Série a : [Ln₂(fum)₃(phen)₂(H₂O)₂]_n

I. 1 Synthèse

L'élaboration des composés de cette série a été effectuée par méthode hydrothermale.


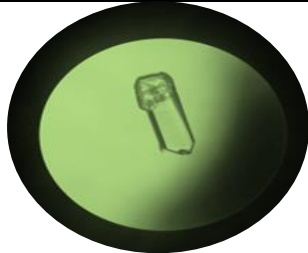

Les composés **1a**, **2a** et **3a** ont été synthétisés à partir d'un mélange de 0,28 mmol de LnCl₃.6H₂O (Ln = Ce (**1a**), Pr (**2a**) et Nd (**3a**)), 1,5 équivalent (0,42 mmol) d'acide fumarique et de 1,5 équivalent (0,42 mmol) de 1,10-phénantroline monohydrate, le tout dissout dans 10 ml d'eau bidistillée avec une conductivité de 1,2 µS/cm. La solution est maintenue sous agitation magnétique pendant 1 heure. Ensuite, le pH du mélange est ajusté à 4 par l'ajout de quelques gouttes d'une solution aqueuse de NaOH (1M). La solution finale obtenue est transférée dans un contenant en téflon de 25 ml.

La synthèse a été réalisée dans un autoclave chauffé à une température de 150 °C pendant 3 jours, suivi d'un refroidissement jusqu'à 25 °C.

Le produit obtenu sous forme de monocristaux pour les trois synthèses a été récupéré par une simple filtration, rincé à l'eau bidistillée et laissé sécher à température ambiante.

Les rendements des synthèses ainsi qu'un aperçu des monocristaux vus sous microscope optique sont présentés dans le tableau suivant (**Tableau IV. 1**):

Tableau IV. 1: Rendement des synthèses des composés de la série **a**, couleur et aperçu des cristaux sous microscope optique.

Composé	Rendement de la synthèse	Couleurs des cristaux	Aperçu sous microscope
Ce (1a)	0,093 g (67,78 %)	Monocristaux de couleur jaune	
Pr (2a)	0,137 g (95 %)	Monocristaux de couleur verte	
Nd (3a)	0,106 g (74 %)	Monocristaux de couleur mauve	

I. 2 Résolution et affinement de la structure

La structure de ces composé a été résolue à partir du composé à base de cérium, la résolution a montré qu'ils correspondent à la formule : $[\text{Ln}_2(\text{fum})_3(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$.

I. 2. 1 Choix du monocristal

Au moyen d'un microscope optique (agrandissement $\times 40$), des cristaux jaunes en forme de prisme avec les dimensions $0,323 \times 0,153 \times 0,053 \text{ mm}^3$ ont été choisis délicatement de sorte qu'ils soient adéquats en termes de taille, morphologie et d'homogénéité pour l'analyse DRX sur monocristal (**Figure IV. 1**).



Figure IV. 1: Photographie du cristal à base de Ce vu sous microscope optique.

I. 2. 2 Résolution structurale et description de la structure [Ce₂(fum)₃(phen)₂(H₂O)₂]_n

Les données relatives à l'affinement des cristaux et de la structure finale du composé [Ce₂(fum)₃(phen)₂(H₂O)₂]_n sont répertoriées dans le tableau qui suit (**Tableau IV. 2**):

Tableau IV. 2: Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et affinement du composé [Ce₂(fum)₃(phen)₂(H₂O)₂]_n.

Données cristallographiques	
Formule brute	C ₁₈ H ₁₃ CeN ₂ O ₇
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	509,42
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> $\bar{1}$
Volume de la maille (Å ³)	859,49(14)
Multiplicité Z, Z'	Z: 2, Z': 1
Densité calculée D _c (g.cm ⁻³)	1,9683
Paramètres de maille	
a (Å)	9,062(1)
b (Å)	10,0608(5)
c (Å)	10,603(1)
α (°)	72,545(6)
β (°)	77,57(1)
γ (°)	69,959(6)
Collecte de données	
Température (k)	293 (2)

μ (Mo-K α) (mm ⁻¹)	2,695
Domaine de θ (°)	4,061-29,993
F(000)	498
Réflexions utilisées	5358
Affinement de la structure	
R ₁	0,0327
wR ₂	0,0416
Paramètres	254
S	1,028
N° CCDC	2343651

▪ Description de la structure

Toutes les figures décrivant la structure ont été dessinées à l'aide du programme DIAMOND. Pour des raisons de clarté, les atomes d'hydrogène sont retirés dans certains cas.

La résolution structurale du composé à base de Ce a conduit à la formule générale [Ce₂(fum)₃(phen)₂(H₂O)₂]_n. Ce polymère de coordination cristallise dans le système triclinique avec le groupe spatial $P\bar{1}$. Il est iso-structural avec ses analogues à base de lanthane et de praséodyme [1]. Son unité asymétrique contient un ion Ce³⁺, un ligand de phénantroline, un ligand et demi de fumarate et une molécule d'eau de coordination (**Figure IV. 2**).

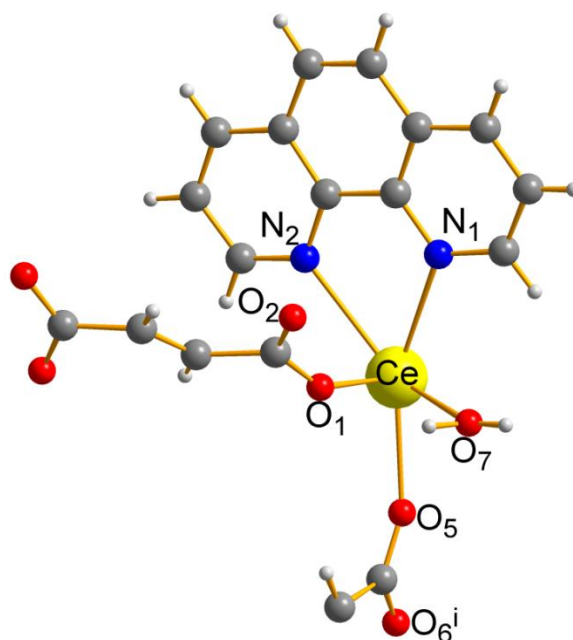


Figure IV. 2: L'unité asymétrique de $[\text{Ce}_2(\text{fum})_3(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$.

Dans le composé $[\text{Ce}_2(\text{fum})_3(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ chaque cation Ce^{3+} est nona-coordonné et le polyèdre formé autour de lui adopte une géométrie en forme de prisme trigonal tricappé déformé (**Figure IV. 3**). Ce polyèdre de coordination est constitué par deux atomes d'azote (N_1 , N_2) provenant d'une molécule chélate de phénantroline et sept atomes d'oxygène (donneurs d'électrons), qui proviennent de la molécule d'eau coordonnée (O_7) et de cinq molécules de fumarate (O_1 , O_3 , O_4 , O_5 , O_6) qui entourent l'atome central.

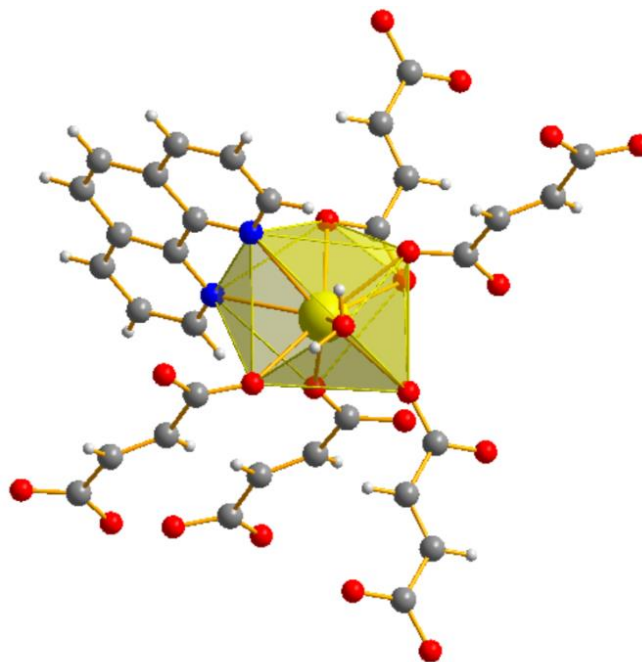


Figure IV. 3: Le polyèdre de coordination formé autour de l'ion Ce³⁺ dans [Ce₂(fum)₃(phen)₂(H₂O)₂]_n.

Dans cette structure toutes les molécules d'acide fumarique sont entièrement déprotonées.

Les groupements COO⁻ des fumarate entourant l'ion Ce³⁺ adoptent trois modes de coordination distincts. Trois fumarate sont coordonnés par le mode tridentate pontant/chélate par ses deux groupements carboxylates (**Figure IV. 4. Droite**), tandis que les deux autres sont coordonnés en mode bidentate pontant par un groupement carboxylate et monodentates par le second (**Figure IV. 4. Gauche**).

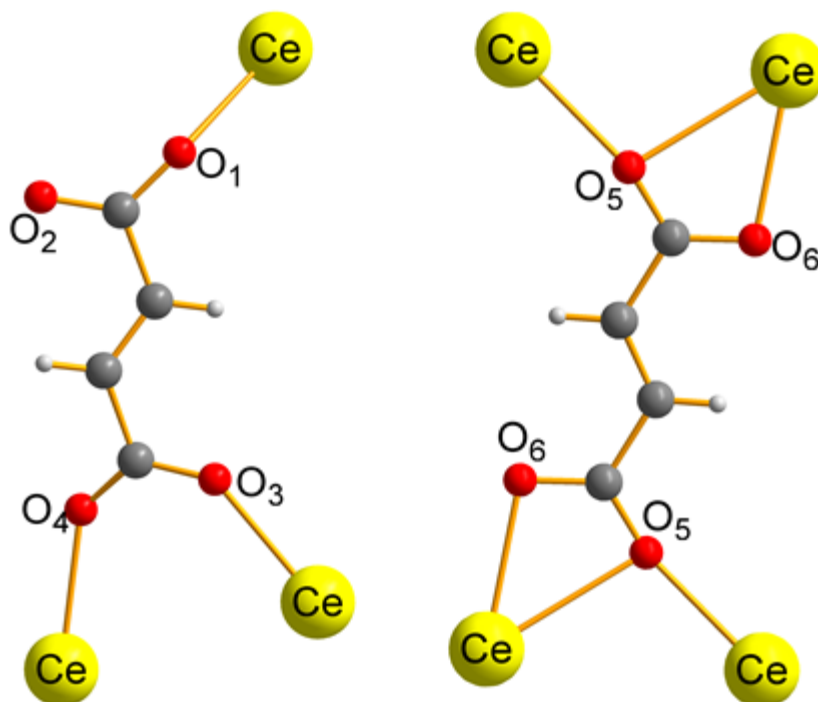


Figure IV. 4: Les modes de coordination des ligands fumarate dans $[\text{Ce}_2(\text{fum})_3(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$.

Les distances intermétalliques entre deux Ce³⁺ liés par les ligands fumarate sont de 8,4848 Å et 10,1054 Å, tandis que celle entre deux Ce³⁺ adjacents pontés par des groupements carboxylates est d'environ 4,144 Å. Les principales distances intermétalliques Ce-Ce sont représentées en pointillés jaunes dans la **Figure IV. 5**.

La distance intermétallique moyenne ($d = 2r$) estimée entre chaque ion Ce³⁺ et les autres ions Ce³⁺ voisins est de 9,362 Å. Cette valeur est calculée au moyen du modèle approximatif rapporté dans la littérature. Selon ce modèle, le volume occupé par un cation Ln³⁺ est l'équivalent du volume de l'unité asymétrique divisé par Z (multiplicité de la maille) [2].

$$V_{\text{occupé}} = V_{\text{asym}} / Z$$

$$\text{Dans notre cas : } V_{\text{occupé}} = 429,745 \text{ \AA}^3$$

Ce volume est ensuite considéré comme étant une sphère virtuelle de rayon :

$$r = \sqrt[3]{3V/4\pi}$$

D'où, $r = 4,681 \text{ \AA}$.

Ce qui donne une distance intermétallique moyenne de 9,362 Å. Cette distance est assez bonne pour minimiser les transferts d'énergie intermétallique qui influencent négativement sur le rendement de la luminescence, sachant qu'il est communément reconnu être négligeable quand les distances moyennes Ln-Ln sont proches ou supérieur à 10 Å [3].

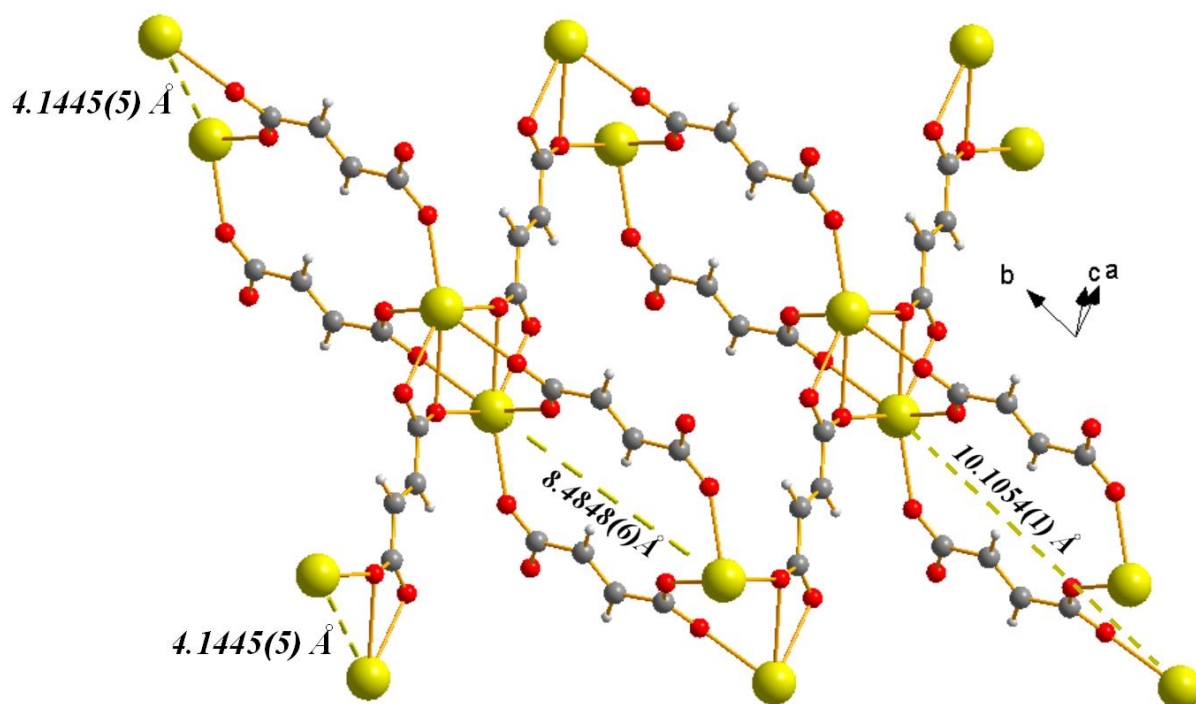


Figure IV. 5: Les principales distances intermétalliques Ce-Ce dans $[\text{Ce}_2(\text{fum})_3(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$.

Les longueurs des liaisons Ce-O entre chaque ion Ce^{3+} et les atomes d'oxygène des ligands de son environnement de coordination, sont comprises entre 2,4035 Å et 2,8132 Å, la plus longue liaison est celle formée entre Ce-O₅ (2,8132 Å). Les longueurs des liaisons Ce-N formés entre l'ion central Ce^{3+} et les atomes N de la phénantroline sont 2,6685 et 2,7321 Å pour Ce-N₁ et Ce-N₂ respectivement.

Les longueurs de liaisons ainsi que les angles principaux formés entre les atomes d'oxygène, les atomes d'azote et l'ion central Ce^{3+} sont répertoriés dans le **Tableau IV. 3**.

Tableau IV. 3: Les longueurs de liaisons (Å) ainsi que les angles principaux (°) dans [Ce₂(fum)₃(phen)₂(H₂O)₂]_n.

Ce-O ₁	2,4032(15)	Ce-O ₆	2,5883(15)
Ce-O ₃	2,4522(14)	Ce-O ₇	2,6031(14)
Ce-O ₄	2,4753(13)	Ce-N ₁	2,6686(17)
Ce-O ₅	2,8132(15)	Ce-N ₂	2,7319(16)
Ce-O ₅	2,4761(14)		
O ₁ -Ce-O ₃	84,98(5)	O ₄ -Ce-O ₆	72,70(5)
O ₁ -Ce-O ₄	133,15(5)	O ₄ -Ce-O ₇	66,01(5)
O ₁ -Ce-O ₅	155,54(5)	O ₄ -Ce-N ₁	84,90(5)
O ₁ -Ce-O ₅	92,73(5)	O ₄ -Ce-N ₂	134,68(5)
O ₁ -Ce-O ₆	140,98(5)	O ₅ -Ce-O ₅	77,02(5)
O ₁ -Ce-O ₇	67,21(5)	O ₅ -Ce-O ₆	124,24(5)
O ₁ -Ce-N ₁	81,27(5)	O ₅ -Ce-O ₇	75,89(5)
O ₁ -Ce-N ₂	73,74(5)	O ₅ -Ce-N ₁	150,97(5)
O ₃ -Ce-O ₄	133,18(5)	O ₅ -Ce-N ₂	144,06(5)
O ₃ -Ce-O ₅	72,64(5)	O ₆ -Ce-O ₅	48,02(4)
O ₃ -Ce-O ₅	70,82(5)	O ₆ -Ce-O ₇	128,77(5)
O ₃ -Ce-O ₆	93,99(5)	O ₆ -Ce-N ₁	71,73(5)
O ₃ -Ce-O ₇	136,50(5)	O ₆ -Ce-N ₂	68,75(5)
O ₃ -Ce-N ₁	134,28(5)	O ₇ -Ce-O ₅	129,33(4)
O ₃ -Ce-N ₂	73,11(5)	O ₇ -Ce-N ₁	75,60(5)
O ₄ -Ce-O ₅	78,62(5)	O ₇ -Ce-N ₂	124,99(5)
O ₄ -Ce-O ₅	67,17(4)	N ₁ -Ce-N ₂	61,19(5)

Des chaînes polymériques à 1D sont formées le long de l'axe *a* par la jonction des ions Ce par l'intermédiaire des molécules de fumarate adoptant le mode de coordination tridentate pontant/chélate. Ces chaînes sont reliées le long de l'axe *b* par les groupements COO⁻ des molécules fumarate qui sont liées en mode pontant bidentate et monodentate, ce qui conduit à la formation d'une structure à 2D (**Figure IV. 6**).

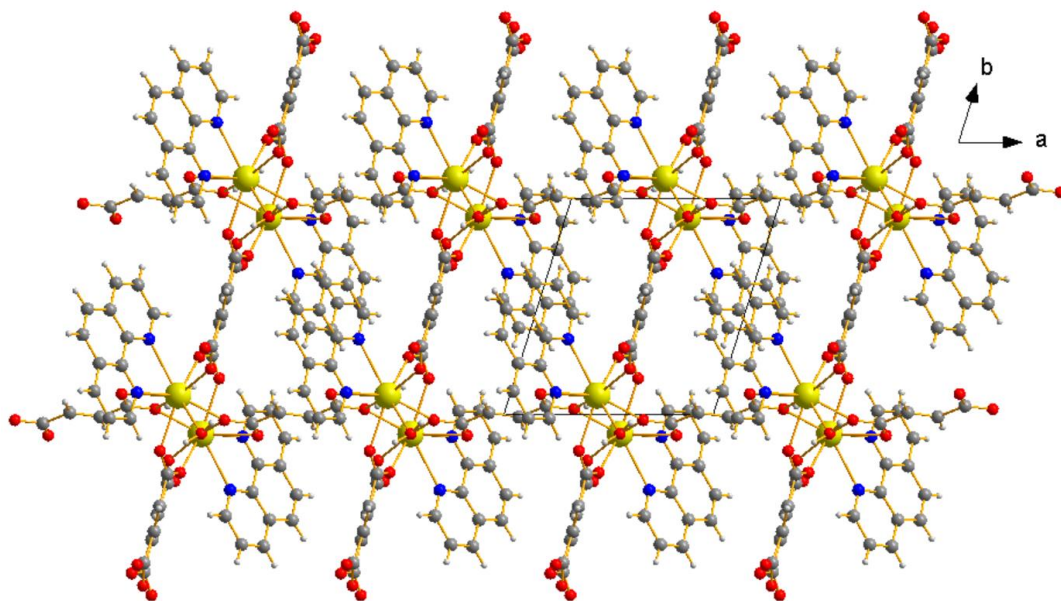


Figure IV. 6: Vue en projection du réseau à 2D de $[\text{Ce}_2(\text{fum})_3(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$.

Un pseudo-réseau 3D (**Figure IV. 7**) est obtenu grâce aux interactions π - π qui se manifestent entre les cycles aromatiques des ligands phénantroline parallèles et opposés ainsi que les liaisons hydrogène établies entre les atomes d'oxygène non coordonnés (libres) (O_2) des ligands fumarate et les atomes d'hydrogène de la molécule d'eau de coordination ($\text{H}_{7\text{B}}$) (**Figure IV. 8**). La présence de ces interactions assure la stabilité du polymère de coordination formé.

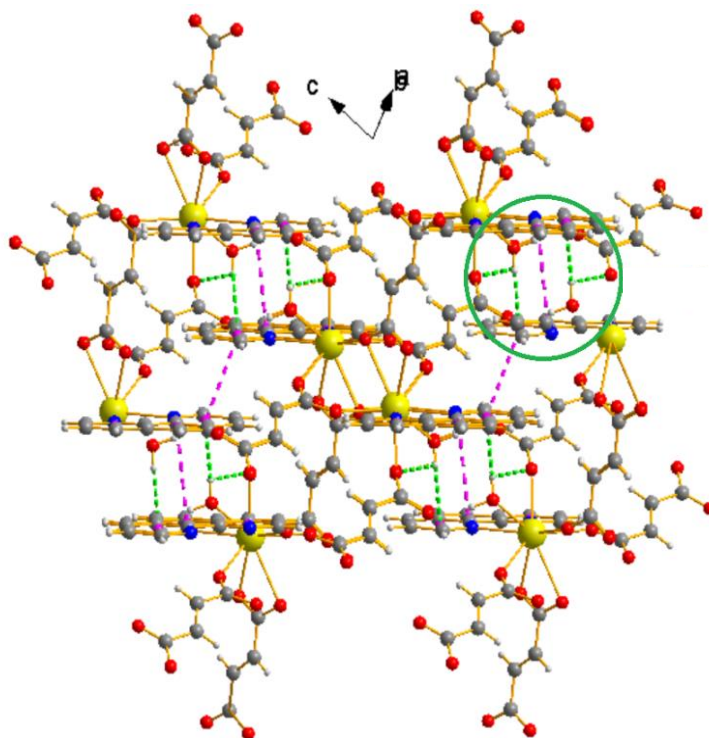


Figure IV. 7: Vue en projection du pseudo-réseau 3D de $[\text{Ce}_2(\text{fum})_3(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$.

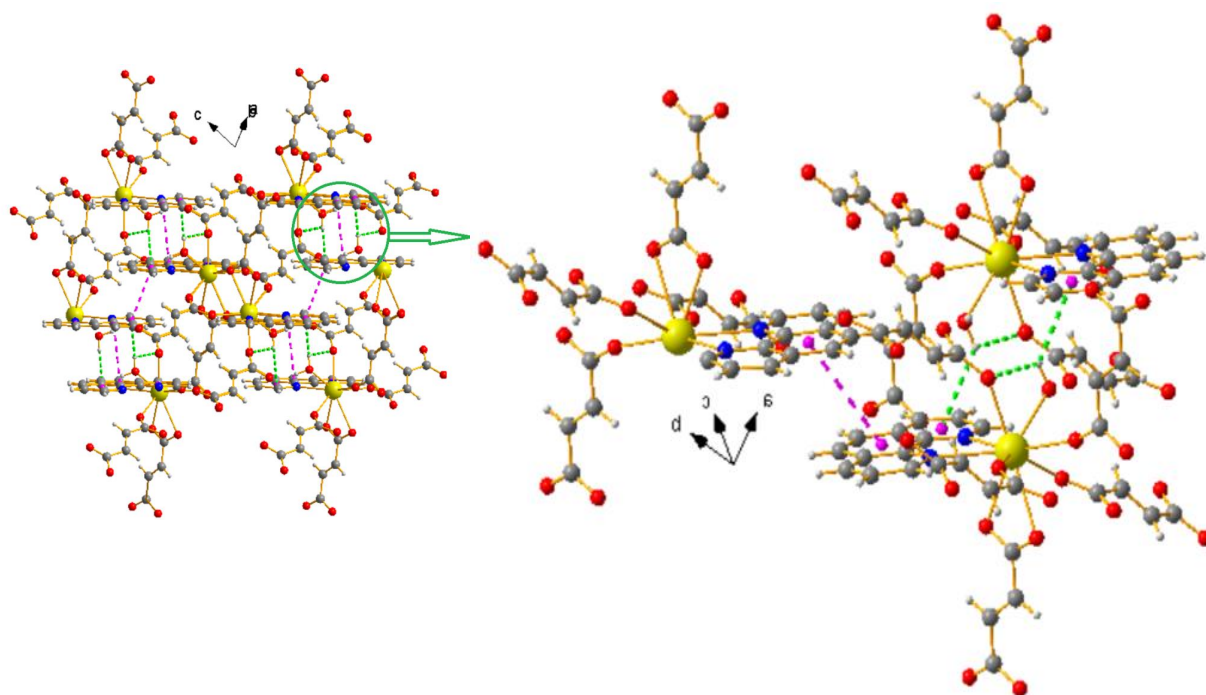


Figure IV. 8: Les interactions π - π ainsi que les liaisons H dans $[\text{Ce}_2(\text{fum})_3(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ sont représentées par des pointillés violets et verts respectivement.

I. 3 Caractérisation des composés $[\text{Ln}_2(\text{fum})_3(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$

I. 3. 1 Diffraction des rayons X sur poudre

Nous avons confirmé l'isostructuralité des trois composés de la série **a** par DRX sur poudre, par comparaison des diagrammes de diffraction des RX sur poudre des composés **2a** (Pr) et **3a** (Nd) au diffractogramme simulé du composé **1a** (Ce), obtenu à partir de l'analyse de diffraction des RX sur monocristal.

La superposition des diffractogrammes de poudres de **2a** et **3a** avec celui simulé de **1a** (**Figure IV. 9**) a montré qu'ils sont similaires, ce qui confirme que les trois polymères de coordination de cette série ont la même structure cristalline et qu'ils sont iso-structuraux.

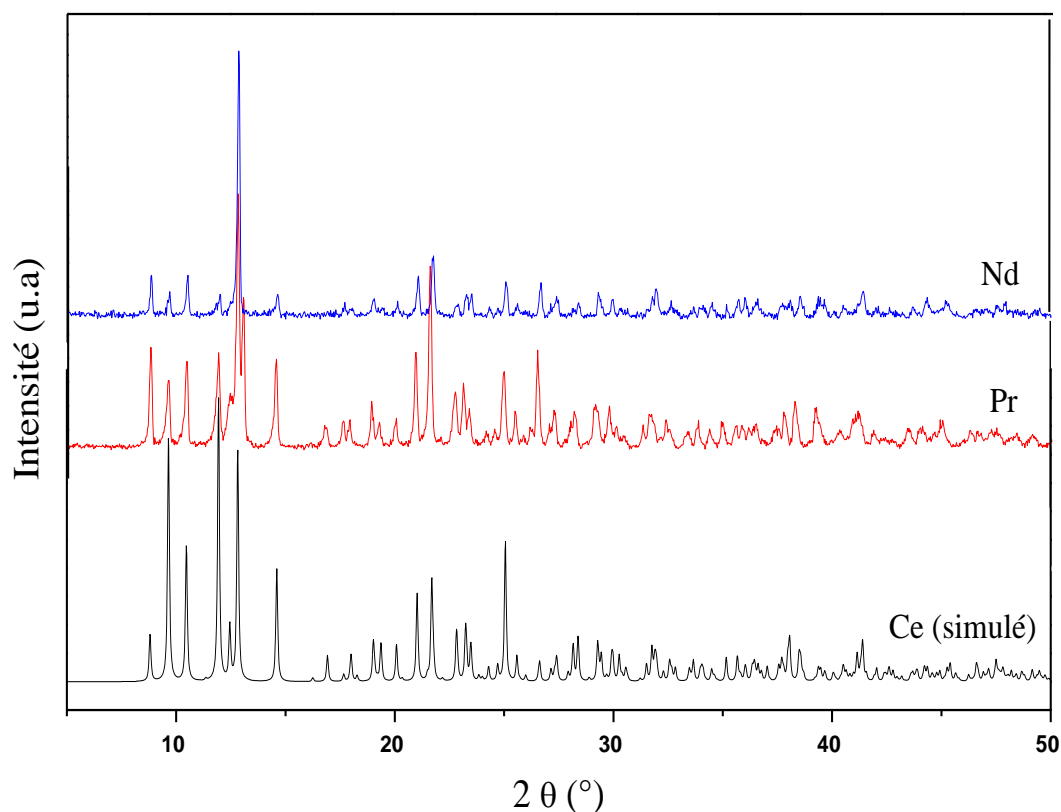


Figure IV. 9: Le diagramme simulé de **1a** (Ce) ainsi que les diagrammes DRX sur poudre de **2a** (Pr) et **3a** (Nd).

I. 3. 2 Spectroscopie infra-rouge

L'analyse par spectroscopie infra-rouge des composés **1a** (Ce), **2a** (Pr) et **3a** (Nd) a montré que les trois spectres IR sont similaires, par conséquent, seul le spectre de **1a** (Figure IV. 10) sera discuté ci-après.

Le spectre IR de **1a** confirme la présence des deux ligands (fumarate et phénantroline) par l'apparition des pics caractéristiques des groupements COO⁻ de l'acide dicarboxylique déprotoné, vers 1569 cm⁻¹ pour les vibrations d'élongation asymétriques ν_{asy} et 1365 cm⁻¹ pour les vibrations d'élongation symétriques ν_{sy} [4-7]. En outre, les vibrations de déformation δ caractéristiques des liaisons C-H (hors du plan) du ligand phénantroline ont été observées autour de 724 cm⁻¹ et 849 cm⁻¹ [8-10].

La fixation des deux ligands au centre métallique est confirmée par l'apparition de pics à de faibles nombres d'onde vers 420 cm⁻¹, typiques des vibrations associées aux liaisons Ln-O et Ln-N [11].

Les spectres IR de ces composés montrent également la présence d'un faible pic autour de 3596 cm⁻¹ caractéristique des vibrations d'élongation des liaisons O-H (lié) de la molécule d'eau de coordination [12].

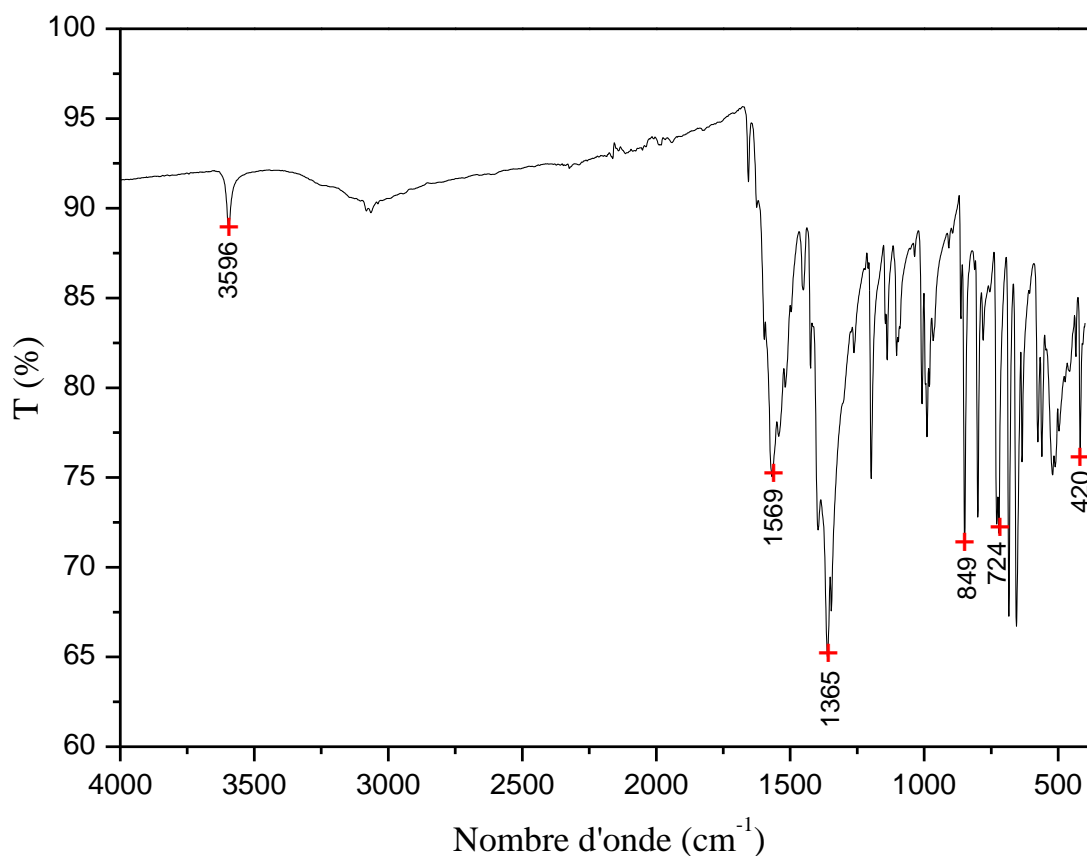


Figure IV. 10: Spectres IR du composé 1a.

I. 3. 3 Analyse thermique

Le comportement thermique des trois polymères de coordination de formule chimique [Ln₂(phen)₂(fum)₃(H₂O)₂]_n a été étudié par analyse thermogravimétrique (ATG) et analyse calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

Le comportement thermique des trois composés 1a, 2a et 3a est identique car ils sont isostructuraux [9,13]. Par conséquent, seul le composé 1a à base de Ce sera étudié ici en détail.

Les thermogrammes TG/DSC du composé 1a montrent que ce polymères de coordination passe par deux étapes de décomposition, la première se produit dans la plage de température 90-170 °C et qui correspond à la perte de la molécule d'eau coordonnée (théorique : 3,53 %, expérimentale : 3 %), cette perte de masse est associée à un pic endothermique centré à 160 °C.

Le polymère de coordination est ensuite stable jusqu'à 300 °C. La deuxième perte de masse se produit à partir de 300 °C et correspond à la décomposition des ligands organiques (théorique : **52,16 %**, expérimental : **52 %**), cette perte de poids est très rapide et traduite par un fort pic endothermique centré à 440 °C.

Lorsque ce composé est chauffé à 1000 °C, le résidu est d'environ (théorique : **43,41 %**, expérimental : **45 %**), constitué de l'oxyde métallique Ce_2O_3 . Comme le montre la (Figure IV. 11).

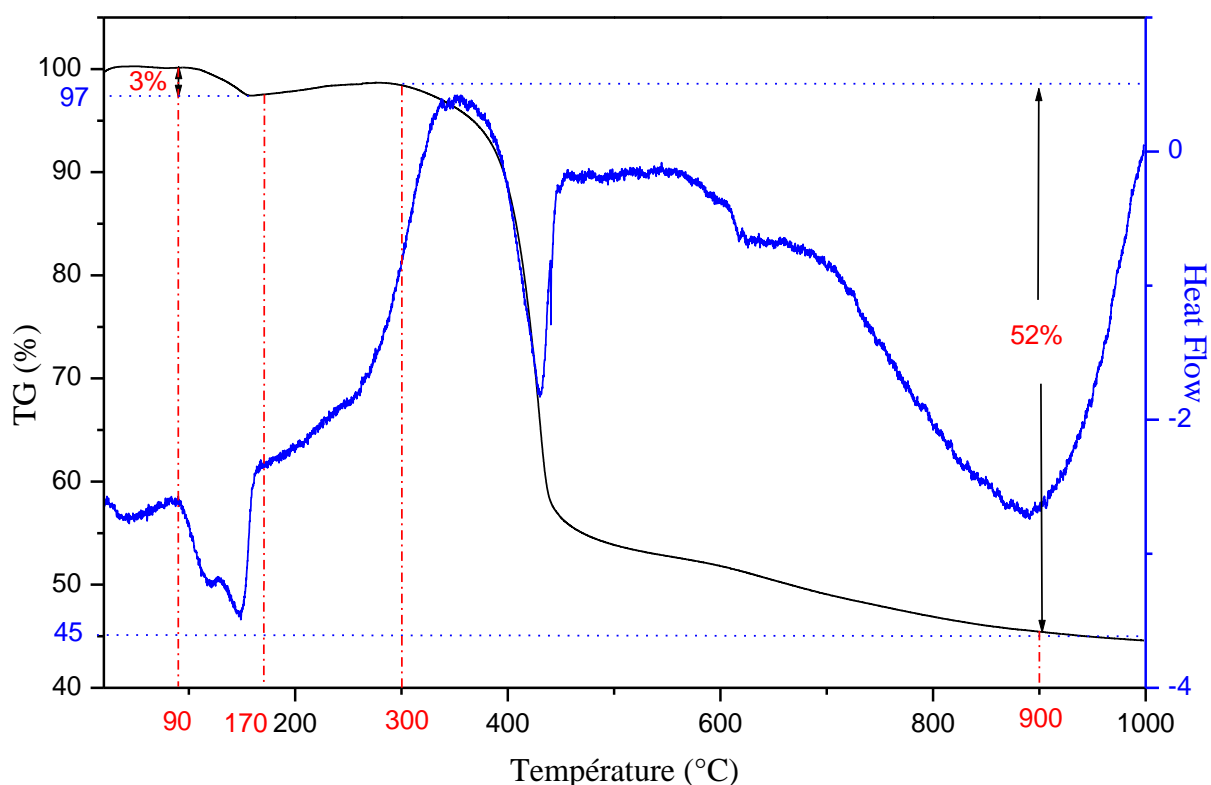


Figure IV. 11: Courbes TG/DSC du composé **1a**.

I. 3. 4 Propriétés optiques

I. 3. 4. 1 Propriétés luminescentes du composé $[\text{Pr}_2(\text{phen})_2(\text{fum})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ dans le visible

La (Figure IV. 12. Gauche) illustre le spectre d'excitation du composé **2a** à base de Pr, sous irradiations de 688 nm. L'analyse montre une large bande d'absorption centrée à 295 nm attribuée aux transitions $^1\pi \rightarrow ^1\pi^*/^3\pi^*$ caractéristiques du ligand 1,10-phénantroline, ce qui indique que ce ligand présente un effet d'antenne efficace dans ce polymère de coordination [13,14].

Le spectre d'émission (**Figure IV. 12**, Droite), enregistré sous irradiations UV de 295 nm, présente des pics à 461, 488, 523, 538, 570, 608, 639, 688, 728 et 750 nm. Les pics d'émission caractéristiques obtenus peuvent être attribués aux transitions électroniques $^3\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{H}_4$, $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$, $^3\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{H}_5$, $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_5$, $^3\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{H}_6$, $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$, $^3\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{F}_2$, $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$, $^3\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{F}_{3,4}$, $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_3$ et $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_4$ respectivement [14]. L'apparition de tous ces pics est favorisée par la présence de la phénantroline dans la sphère de coordination de l'ion Pr^{3+} . Sachant que l'émission de l'ion Pr^{3+} n'est pas très forte à cause de sa sphère de coordination ($6s^2, 4f^3$), ce qui prouve que l'effet d'antenne du ligand phénantroline est très efficace dans cette série de polymères de coordination.

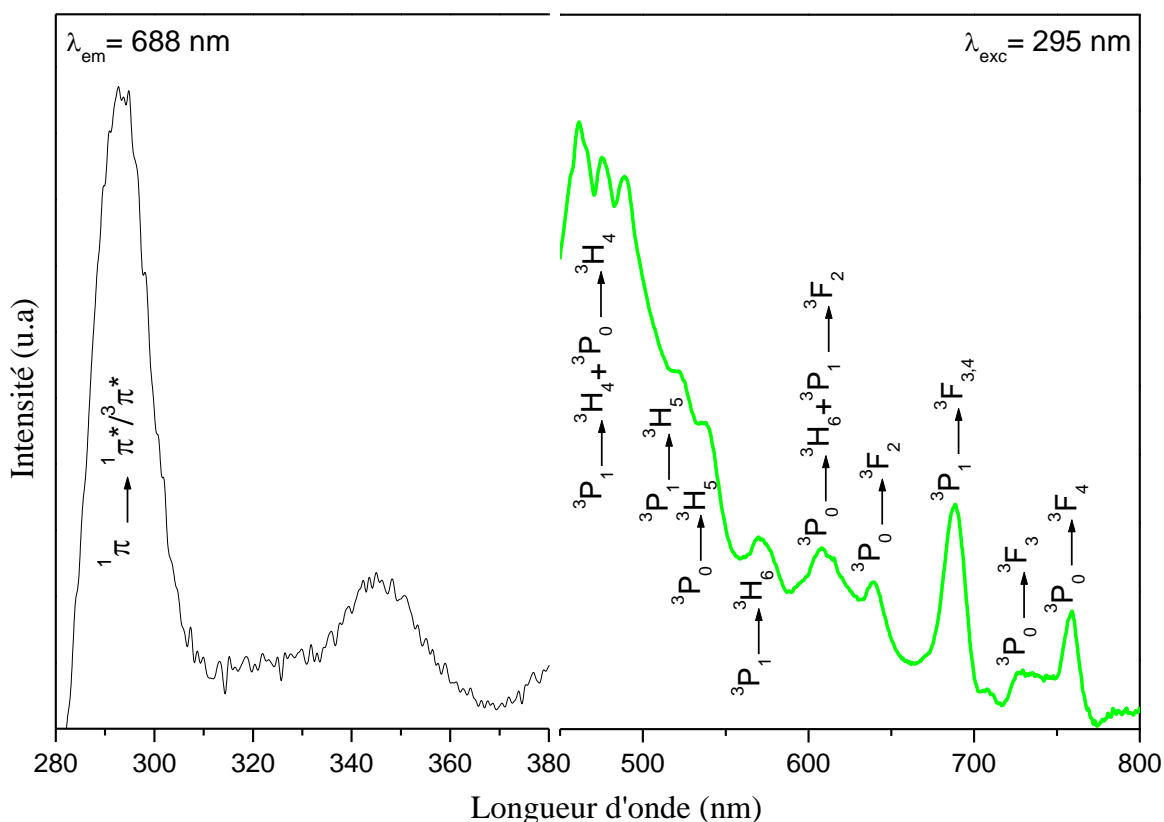


Figure IV. 12: Spectres excitation/ émission du composé **2a** à base de Pr dans le visible.

II. Série b : $[\text{Ln}_2(\text{fum})_3(\text{phen})_2]_n$

II. 1 Synthèse

La synthèse des deux composés **1b** et **2b** avec ($\text{Ln} = \text{Yb}$ (**1b**), Er (**2b**)) a été effectuée par la méthode hydrothermale et avec les mêmes conditions qu'avec les composés de la série **a**.

Les rapports molaires ainsi que les conditions de synthèse sont rappelées dans le tableau suivant (**Tableau IV. 4**) :


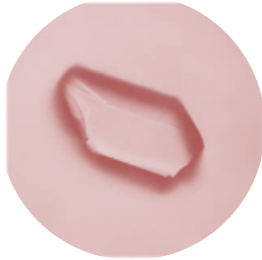
Tableau IV. 4: Les rapports molaires ainsi que les conditions de synthèse des composés de la série **b**.

LnCl ₃ .6H ₂ O	Acide fumarique	Phénantroline	Solvant (H ₂ O)	pH de la solution	Température	Séjour dans l'étuve
0,28 mmol	0,42 mmol	0,42 mmol	10 ml	4	150 °C	3 jours

Le produit obtenu sous forme de monocristaux pour les deux synthèses a été récupéré par une simple filtration, rincé à l'eau bidistillée et laissé sécher à température ambiante.

Les rendements des synthèses ainsi qu'un aperçu des monocristaux vus sous microscope optique sont illustrés dans le tableau suivant (**Tableau IV. 5**):

Tableau IV. 5: Rendement des synthèses des composés de la série **b**, couleur et aperçu des cristaux sous microscope.

Composé	Rendement de la synthèse	Couleurs des cristaux	Aperçu sous microscope
Yb (1b)	0,060 g (44,00 %)	Monocristaux incolores	
Er (2b)	0,127 g (91,37 %)	Monocristaux de couleur rose	

II. 2 Résolution et affinement de la structure

Pour résoudre la structure des composés [Ln₂(phen)₂(fum)₃]_n, l'analyse DRX sur monocristal a été réalisée sur les cristaux du composé à base d'Yb.

II. 2. 1 Choix du monocristal

Au moyen d'un microscope optique (agrandissement ×40), des cristaux incolores en forme de prisme avec les dimensions 0,17 × 0,12 × 0,07 mm³ ont été choisis délicatement de sorte qu'ils

soient adéquats en termes de taille, morphologie et d'homogénéité pour l'analyse DRX sur monocristal (**Figure IV. 13**).



Figure IV. 13: Photographie des cristaux à base d'Yb vus sous microscope optique.

II. 2. 2 Résolution structurale et description de la structure [Yb₂(fum)₃(phen)₂]_n

Les données relatives à l'affinement des cristaux et de la structure finale du composé [Yb₂(phen)₂(fum)₃]_n sont répertoriées dans le tableau suivant (**Tableau IV. 6**):

Tableau IV. 6: Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et affinement du composé [Yb₂(phen)₂(fum)₃]_n.

Données cristallographiques	
Formule brute	C ₁₈ H ₁₁ YbN ₂ O ₆
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	524,33
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> $\bar{1}$
Volume de la maille (Å ³)	816,82
Multiplicité Z, Z'	Z: 2, Z': 1
Densité calculée D _c (g.cm ⁻³)	2,13173
Coefficient d'absorption	5,766
Paramètres de maille	
a (Å)	8,829(3)
b (Å)	9,330(3)
c (Å)	10,699(3)
α (°)	80,440(7)
β (°)	76,509(7)
γ (°)	73,456(6)

Collecte de données	
Température (k)	150(2)
μ (Mo-K α) (mm ⁻¹)	5,766
Domaine de θ (°)	2,29-28,4
F(000)	502
Réflexions utilisées	7546
Affinement de la structure	
R ₁	0,0516
wR ₂	0,0781
Paramètres	244
S	1,055
N° CCDC	2371803

▪ Description de la structure

Toutes les figures de la structure présentée dans ce qui suit ont été dessinées à l'aide du programme DIAMOND à partir du fichier CIF de la structure résolue. Pour des raisons de clarté, les atomes d'hydrogène sont retirés dans certains cas.

L'étude structurale du composé à base d'Yb a mené à la formule : [Yb₂(phen)₂(fum)₃]_n. Ce polymère de coordination est iso-structural avec son analogue à base d'erbium [1]. Nous décrivons ci-après brièvement la structure du composé **1b**.

Le polymère de coordination à base d'ytterbium cristallise également dans le système triclinique et le groupe d'espace $P\bar{1}$. L'unité asymétrique est constituée d'un cation Yb³⁺, d'une molécule de phénantroline et d'une molécule et demie de fumarate (**Figure IV. 14**).

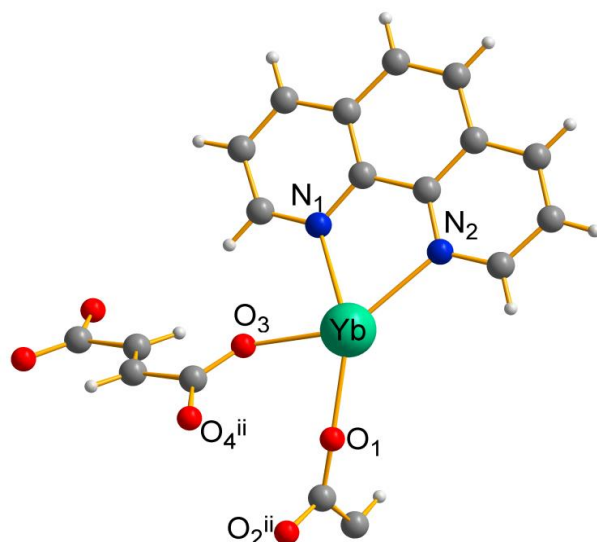


Figure IV. 14: L'unité asymétrique de $[\text{Yb}_2(\text{phen})_2(\text{fum})_3]_n$.

Chaque ion Yb^{3+} est lié avec six atomes d'oxygène (O_1 , O_2 , O_3 , O_4 , O_5 , O_6) provenant de cinq ligands fumarate coordonnés et deux atomes d'azote (N_1 , N_2) du ligand chélate qui est la phénantroline, formant ensemble un dodécaèdre déformé autour de l'ion Yb^{3+} (**Figure IV. 15**).

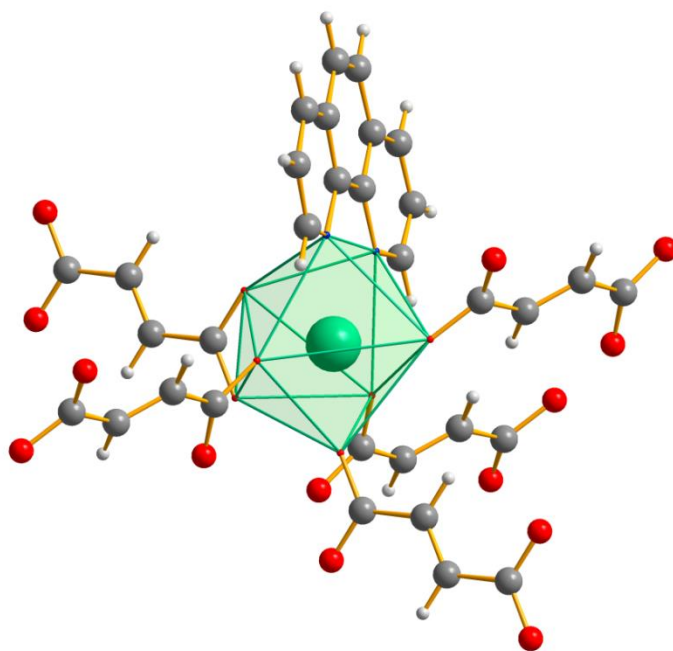


Figure IV. 15: Le polyèdre de coordination formé autour de l'ion Yb^{3+} dans $[\text{Yb}_2(\text{phen})_2(\text{fum})_3]_n$.

Les cinq molécules de fumarate entourant l'ion central Yb^{3+} sont totalement déprotonées et adoptent deux types de modes de coordination. Trois ligands fumarate sont coordonnés en mode

bidentate pontant par l'un de leurs groupements carboxylates et en mode monodentate par l'autre groupement (**Figure IV. 16. Gauche**), tandis que les deux autres fumarate sont coordonnés en mode tridentate pontant/chélate à partir de leurs deux groupements carboxylates (**Figure IV. 16. Droite**).

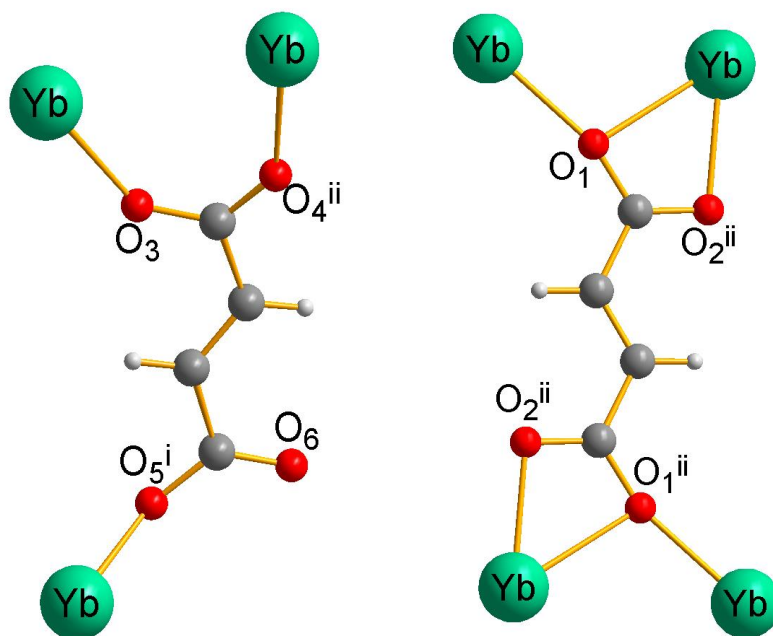


Figure IV. 16: Les modes de coordination des ligands fumarate dans $[\text{Yb}_2(\text{phen})_2(\text{fum})_3]_n$.

Les distances intermétalliques entre deux Yb^{3+} reliés par les molécules de fumarate sont de 7,771 Å et 9,363 Å, tandis que celles entre deux Yb^{3+} adjacents pontés par des groupements carboxylates est d'environ 3,8401 Å. La **Figure IV. 17** présente les principales distances intermétalliques dans la structure du composé **1b**.

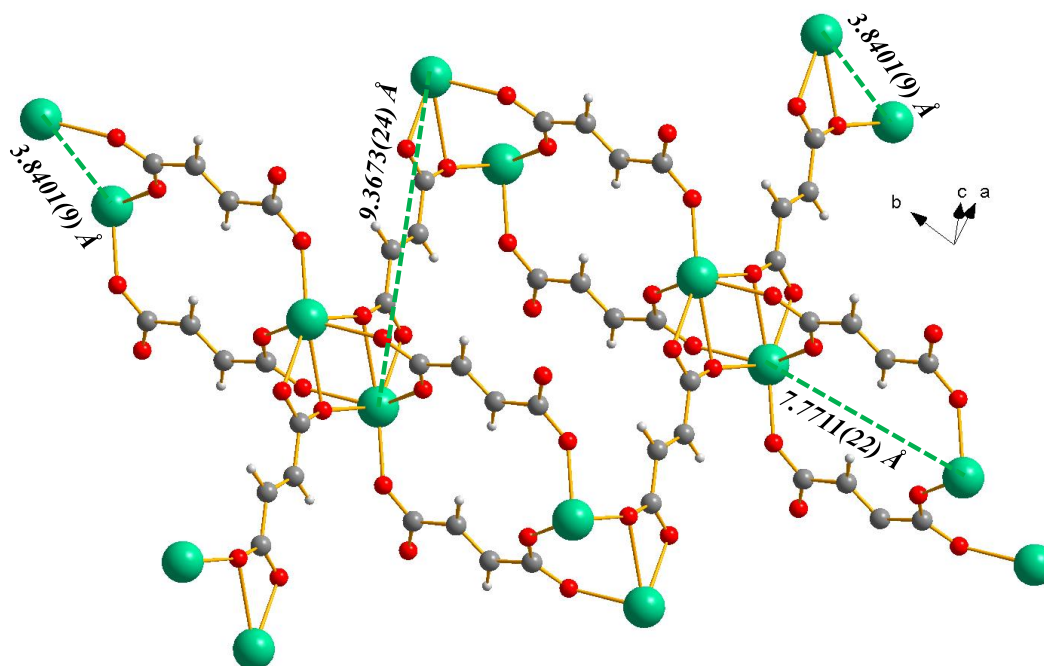


Figure IV. 17: Les principales distances intermétalliques Yb-Yb dans $[\text{Yb}_2(\text{fum})_3(\text{phen})_2]_n$.

La distance intermétallique moyenne ($d = 2r$) estimée entre chaque ion Yb^{3+} et les autres ions Yb^{3+} voisins est de 9,21 Å. Cette valeur a été calculée de la même manière que pour le composé à base de Ce (série **a**) en appliquant le modèle approximatif rapporté dans la littérature [2].

Cette valeur est très proche de la valeur au-delà de laquelle les transferts d'énergie intermétalliques sont négligeables et qui est de l'ordre de 10 Å. Ce qui veut dire que les transferts d'énergie sont minimisés au maximum dans ces composés.

Les longueurs des liaisons Yb-O varient de 2,155 Å à 2,564 Å, la plus longue étant celle de $\text{Yb}_{(x, y, z)}-\text{O}_{1(2-x, -y, 1-z)}$ (2,564 Å) et les longueurs des liaisons Yb-N sont de 2,464 et 2,516 Å pour $\text{Yb}-\text{N}_2$ et $\text{Yb}-\text{N}_1$ respectivement. Les longueurs de liaisons ainsi que les angles formés entre les atomes d'oxygène, les atomes d'azote et l'ion central Yb^{3+} sont rassemblés dans le (**Tableau IV. 7**).

Tableau IV. 7: Les longueurs de liaisons (Å) ainsi que les angles principaux (°) dans [Yb₂(fum)₃(phen)₂]_n.

Yb ₁ -O ₁	2,292(3)	Yb ₁ -O ₄ ⁱⁱ	2,274(3)
Yb ₁ -O ₁ ⁱⁱ	2,564(4)	Yb ₁ -O ₅ ⁱ	2,155(3)
Yb ₁ -O ₂ ⁱⁱ	2,379(3)	Yb ₁ -N ₁	2,516(3)
Yb ₁ -O ₃	2,263(3)	Yb ₁ -N ₂	2,464(4)
O ₁ -Yb ₁ -O ₁ ⁱⁱ	75,63(11)	O ₃ -Yb ₁ -N ₂	142,41(12)
O ₁ -Yb ₁ -O ₂ ⁱⁱ	127,09(12)	O ₄ ⁱⁱ -Yb ₁ -O ₁	73,57(12)
O ₁ -Yb ₁ -N ₁	147,69(13)	O ₄ ⁱⁱ -Yb ₁ -O ₁ ⁱⁱ	74,50(12)
O ₁ ⁱⁱ -Yb ₁ -N ₁	108,68(12)	O ₄ ⁱⁱ -Yb ₁ -O ₂ ⁱⁱ	82,89(12)
O ₁ -Yb ₁ -N ₂	139,26(12)	O ₄ ⁱⁱ -Yb ₁ -N ₁	138,75(13)
O ₁ ⁱⁱ -Yb ₁ -N ₂	122,64(12)	O ₄ ⁱⁱ -Yb ₁ -N ₂	77,27(12)
O ₂ ⁱⁱ -Yb ₁ -O ₁ ⁱⁱ	52,38(11)	O ₅ ⁱ -Yb ₁ -O ₁	83,26(13)
O ₂ ⁱⁱ -Yb ₁ -N ₁	69,82(12)	O ₅ ⁱ -Yb ₁ -O ₁ ⁱⁱ	156,38(13)
O ₂ ⁱⁱ -Yb ₁ -N ₂	75,50(13)	O ₅ ⁱ -Yb ₁ -O ₂ ⁱⁱ	149,65(12)
O ₃ -Yb ₁ -O ₁	75,05(12)	O ₅ ⁱ -Yb ₁ -O ₃	92,38(14)
O ₃ -Yb ₁ -O ₁ ⁱⁱ	72,18(12)	O ₅ ⁱ -Yb ₁ -O ₄ ⁱⁱ	109,76(13)
O ₃ -Yb ₁ -O ₂ ⁱⁱ	95,38(13)	O ₅ ⁱ -Yb ₁ -N ₁	83,77(12)
O ₃ -Yb ₁ -O ₄ ⁱⁱ	138,68(12)	O ₅ ⁱ -Yb ₁ -N ₂	80,50(14)
O ₃ -Yb ₁ -N ₁	76,06(13)	N ₁ -Yb ₁ -N ₂	66,52(13)

(i) 2-x, 1-y, 1-z; (ii) 2-x, -y, 1-z

Les ligands fumarate adoptant le mode de coordination tridentate pontant/ chélate relient les ions Yb³⁺ le long de l'axe *a* formant des chaînes polymériques à 1D. Ces chaînes sont reliées le long de l'axe *b* par les molécules fumarate qui sont en mode pontant bidentate et monodentate, ce qui conduit à la formation d'un réseau à 2D (**Figure IV. 18**).

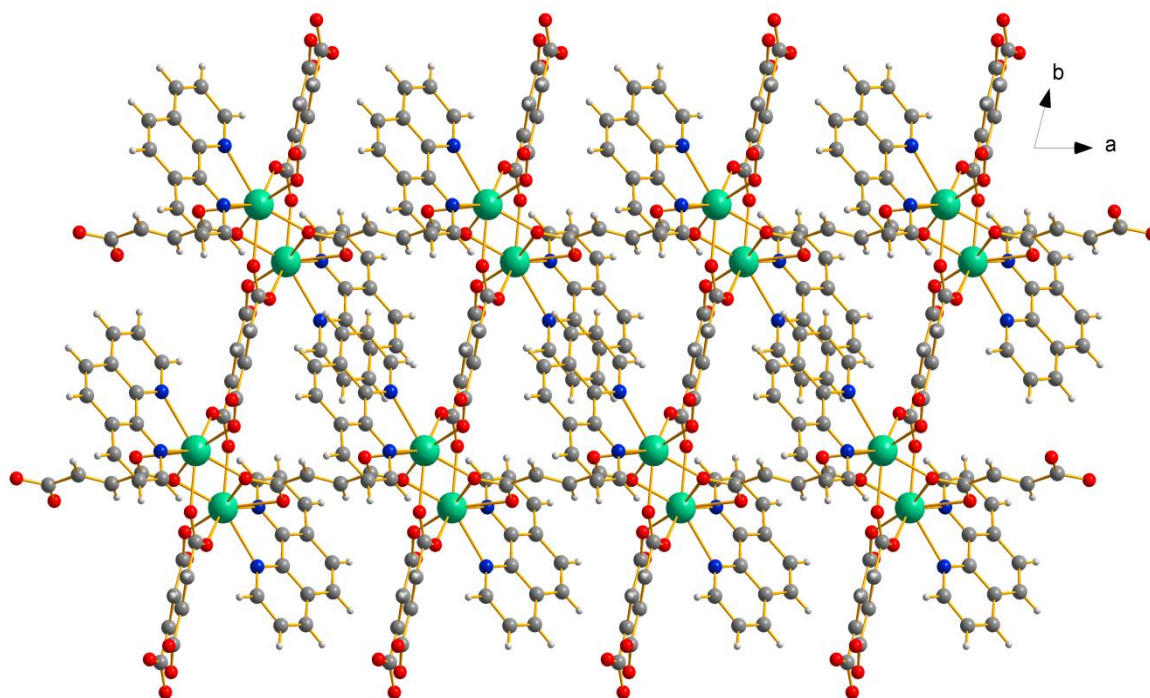


Figure IV. 18: Vue en projection du réseau à 2D de $[\text{Yb}_2(\text{fum})_3(\text{phen})_2]_n$.

Le pseudo-réseau tridimensionnel est assuré par des faibles interactions π - π (**Figure IV. 19**), entre les cycles aromatiques des ligands phénantroline parallèles et opposés ainsi que par des liaisons hydrogène établies entre les atomes d'oxygène non coordonnés (O_6) des ligands fumarate et les atomes d'hydrogène des groupes C-H des ligands phénantroline des plans adjacents (**Figure IV. 20**).

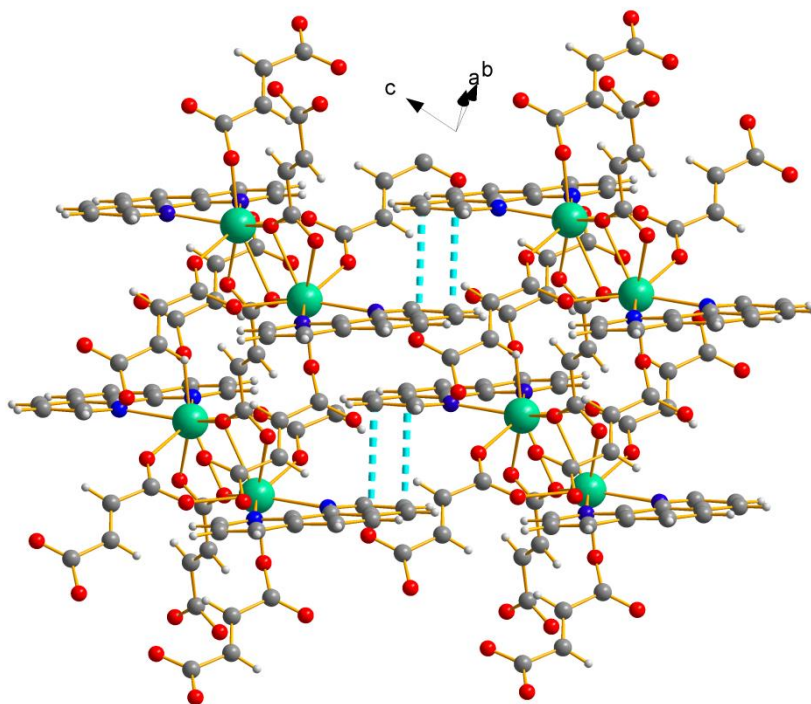


Figure IV. 19: Vue en projection du pseudo-réseau 3D. Les interactions π - π sont représentées par des pointillés bleus.

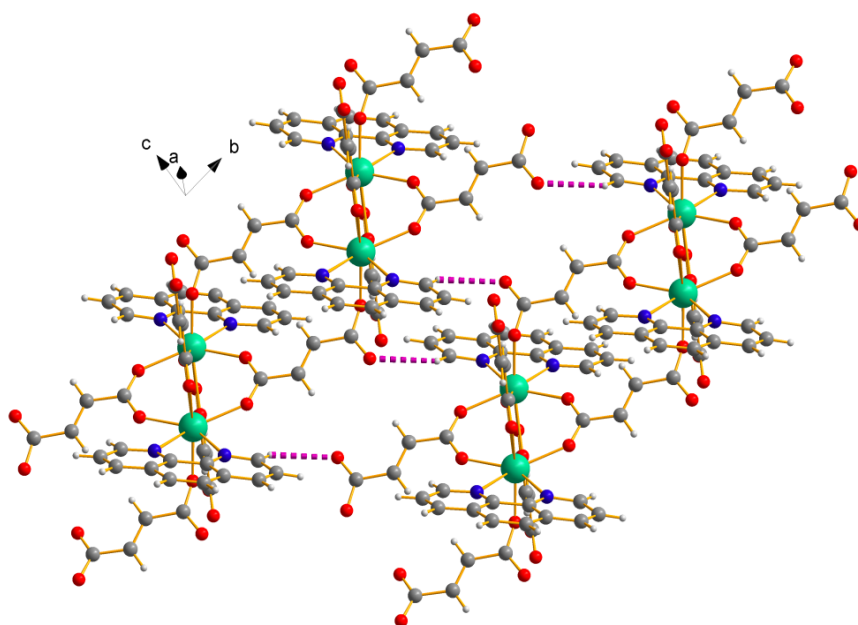


Figure IV. 20: Les liaisons hydrogène dans $[\text{Yb}_2(\text{fum})_3(\text{phen})_2]_n$ sont représentées par des pointillés violets.

II. 3 Caractérisation des composés [Ln₂(fum)₃(phen)₂]_n

II. 3. 1 Diffraction des rayons X sur poudre

L'isostructuralité des deux polymères de coordination de la série **b** a été vérifiée par analyse de diffraction des rayons X sur poudre. La superposition du diffractogramme de poudre expérimental du composé **2b** (Er) à celui simulé par diffraction des rayons X sur monocristal du composé **1b** (Yb) a montré qu'ils présentent les mêmes pics de diffraction (**Figure IV. 21**). Cette comparaison prouve que les deux polymères de coordination de la série **b** sont iso-structuraux et qu'ils ont la même structure cristalline.

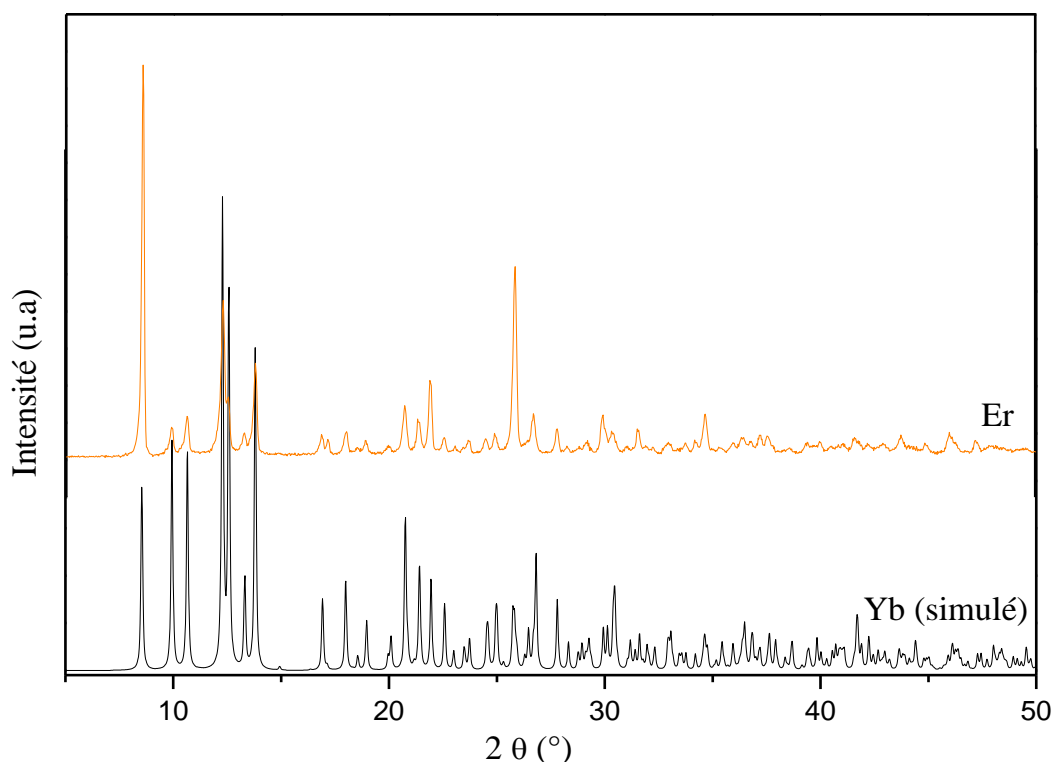


Figure IV. 21: Le diagramme simulé de **1b** (Yb) ainsi que le diagramme DRX sur poudre de **2b** (Er).

II. 3. 2 Spectroscopie infra-rouge

Les spectres infra-rouge des polymères de coordination **1b** et **2b** sont similaires. Nous présentons dans cette section le spectre IR de **1b** (**Figure IV. 22**). L'analyse confirme la présence des deux ligands (fumarate et 1,10-phénantroline), par l'apparition des pics typiques des groupements carboxylates COO⁻ de l'acide fumarique déprotoné, vers 1587 cm⁻¹ et 1406 cm⁻¹ correspondant aux vibrations d'élongation asymétriques ν_{asy} et symétriques ν_{sy} respectivement [4-7].

Les pics des vibrations de déformation δ caractéristiques des liaisons C-H (hors du plan) du ligand 1,10-phénantroline sont observés autour de 725 cm^{-1} et 845 cm^{-1} [8-10].

L'apparition d'un pic aux faibles nombres d'onde vers 418 cm^{-1} , typiques des vibrations d'élongation associées aux liaisons Ln-O et Ln-N, qui confirme la coordination des deux ligands au centre métallique [11].

Le spectre IR du composé **1b** montre l'absence du pic caractéristique des vibrations d'élongation des liaisons O-H (lié) de la molécule d'eau de coordination. Ce qui confirme les résultats de l'analyse DRX sur monocristal.

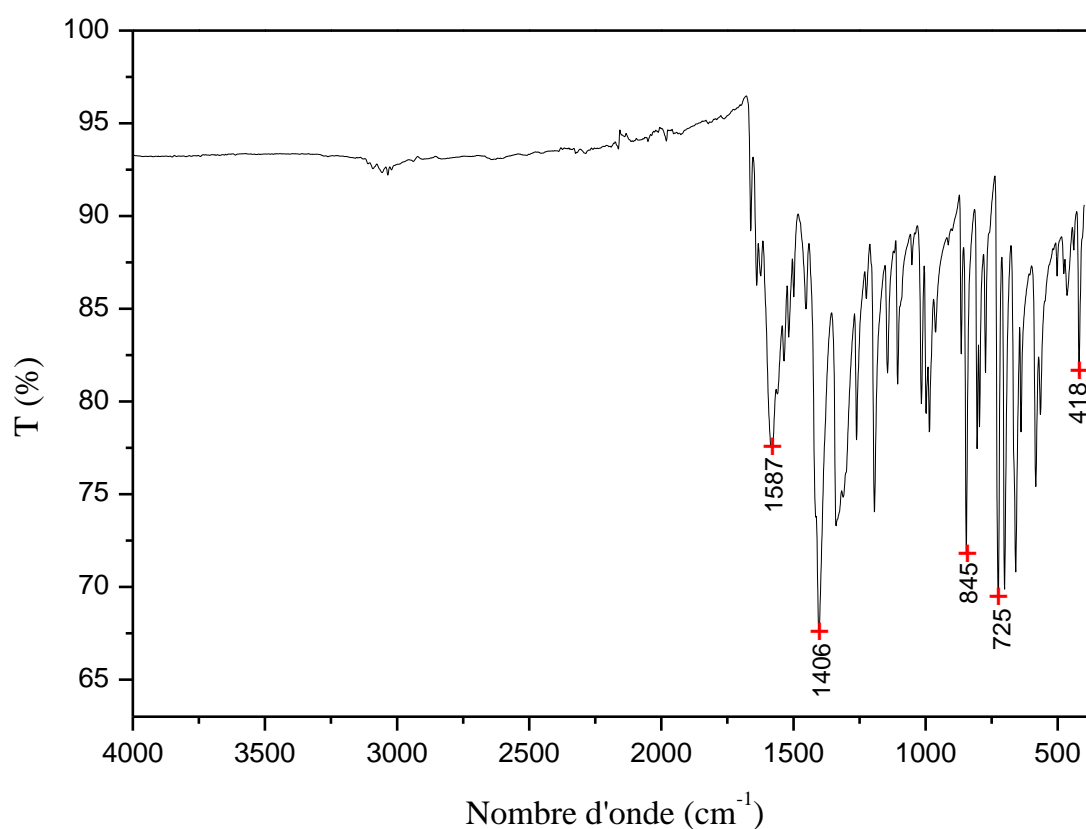


Figure IV. 22: Spectre IR du composé **1b**.

II. 3. 3 Analyse thermique

Le processus de décomposition thermique des deux composés **1b** et **2b** est identique car ils sont iso-structuraux [9,13]. Par conséquent, seul le composé **1a** à base d'Yb sera étudié ici en détail.

Les courbes TG/DSC (**Figure IV. 23**) du composé **1b** montrent que la décomposition de ce polymère de coordination s'effectue en une seule étape. Ce composé est stable jusqu'à 340 °C ,

puis une perte de masse de (théorique : **48,64 %**, expérimental : **46,44 %**) apparaît dans l'intervalle de température 340-900 °C, qui correspond à la décomposition des ligands organiques, cette décomposition est associée à un pic endothermique centré à 470 °C.

En chauffant l'échantillon jusqu'à 1000 °C, le résidu final est de (théorique : **53,38 %**, expérimental : **53,56 %**) qui correspond à la formation de l'oxyde métallique: Yb₂O₃.

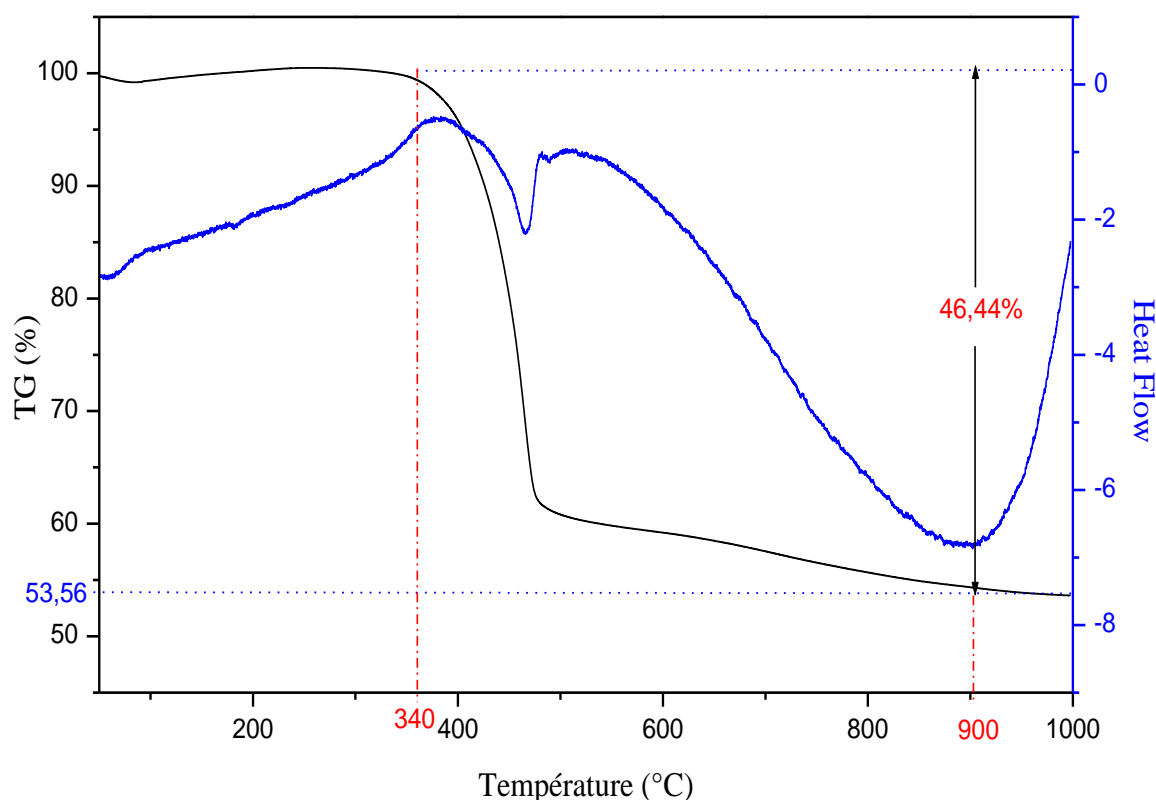


Figure IV. 23: Courbes TG/DSC du composé **1b**.

II. 3. 4. 1 Propriétés optiques

II. 3. 4. 1 Propriétés luminescentes du composé [Er₂(fum)₃(phen)₂]_n dans le visible

Le spectre d'excitation (**Figure IV. 24. Gauche**) du composé **2b** à base d'Er montre une large bande d'absorption centrée à 325 nm, attribuée aux transitions $^1\pi \rightarrow ^1\pi^*/^3\pi^*$ caractéristiques du ligand 1,10-phénantroline, ce qui révèle un effet d'antenne efficace de ce ligand [13,14]. Cette bande d'absorption a été enregistrée sous irradiations de 550 nm.

Le spectre d'émission (**Figure IV. 24. Droite**), enregistré sous excitation avec des rayonnements UV de 325 nm, présente deux bandes, la première centrée à 510 nm attribuée à la

transition électronique ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ et la seconde centrée à 538 nm attribuée à la transition électronique ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. Ces deux transitions sont typiques de l'ion Er³⁺ [13,15].

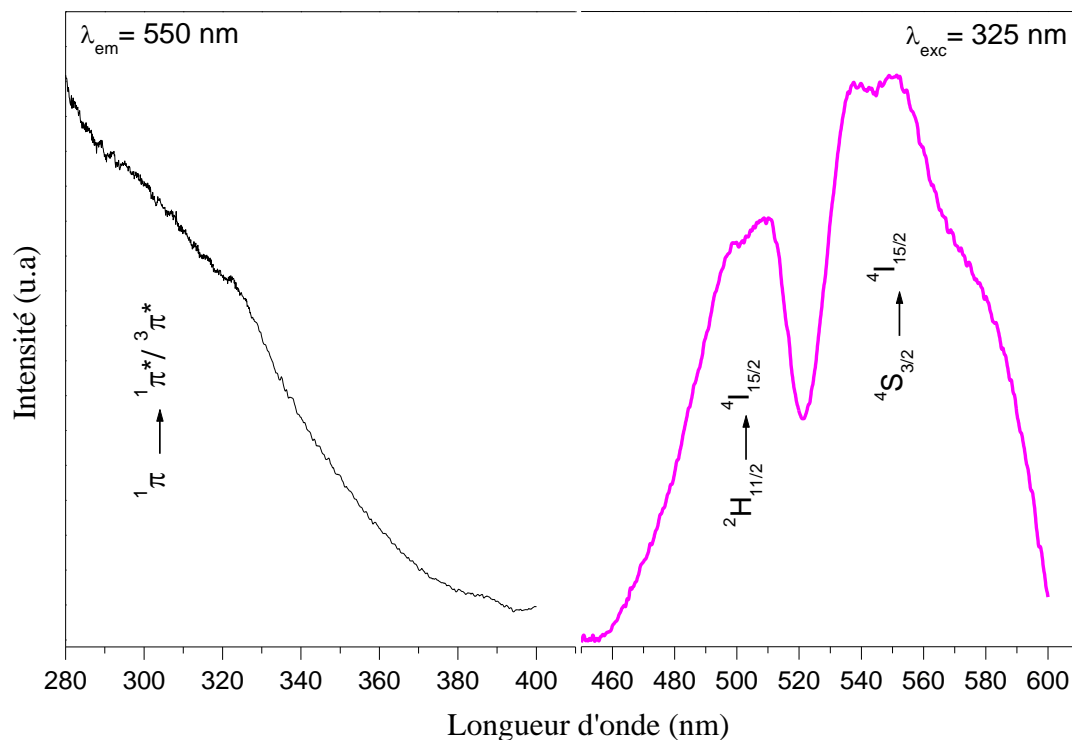


Figure IV. 24: Spectres excitation/ émission du composé **2b** à base d'Er dans le visible.

III. Série c

III. 1 Synthèse

Quatre (04) composés ont été préparés par la méthode de synthèse hydrothermale.

On a dissout 0,1 g (0,28 mmol) de LnCl₃.6H₂O (Ln = Dy (**1c**), Eu (**2c**), Sm (**3c**), Tb (**4c**), 1,5 équivalent (0,42 mmol) d'acide fumarique ainsi que 1,5 équivalent (0,42 mmol) de 1,10-phénantroline monohydrate dans 10 ml d'eau bidistillée (conductivité de 1,4 μS/cm). On a ensuite soumis le mélange à une agitation magnétique pendant 30 minutes. Le pH de la solution a été ajusté à 5 en ajoutant quelques gouttes d'une solution aqueuse de NaOH (1M). Le mélange final a été transvasé dans un contenant en téflon de 25 ml.

Les synthèses ont été réalisées dans des autoclaves soumis à une température de 150 °C pour une durée de 48 heures, suivis d'un refroidissement jusqu'à 25 °C.

Les produits des 04 synthèses ont été obtenus sous forme de poudres microcristallines, récupérés par filtration, rincés avec de l'eau bidistillée et séchés à température ambiante.

III. 2 Caractérisation des composés de la série c

Nous n'avons pas pu résoudre la structure de cette série de composés car les produits des synthèses ont été obtenus sous forme de poudre cristalline. Nous avons essayé plusieurs méthodes de synthèse, à savoir la méthode hydrothermale, solvothermale, diffusion lente sur gel et diffusion lente sur tubes fins en variant les paramètres et les conditions de synthèse mais malheureusement, nous ne sommes toujours pas arrivés à obtenir des monocristaux afin de pouvoir les analyser par DRX sur monocristal et déterminer la structure de ces composés.

III. 2. 1 Diffraction des rayons X sur poudre

Afin de pouvoir étudier l'isostructuralité des composés **1c** (Dy), **2c** (Eu), **3c** (Sm) et **4c** (Tb) de la série **c** ainsi que leur originalité, nous avons procédé à l'analyse de diffraction des rayons X des poudres obtenues.

La superposition des diagrammes DRX expérimentaux des quatre composés (**Figure IV. 25**) montre qu'ils sont identiques et qu'ils présentent les mêmes pics de diffraction, ce qui prouve que ces composés sont iso-structuraux et qu'ils ont la même structure cristalline.

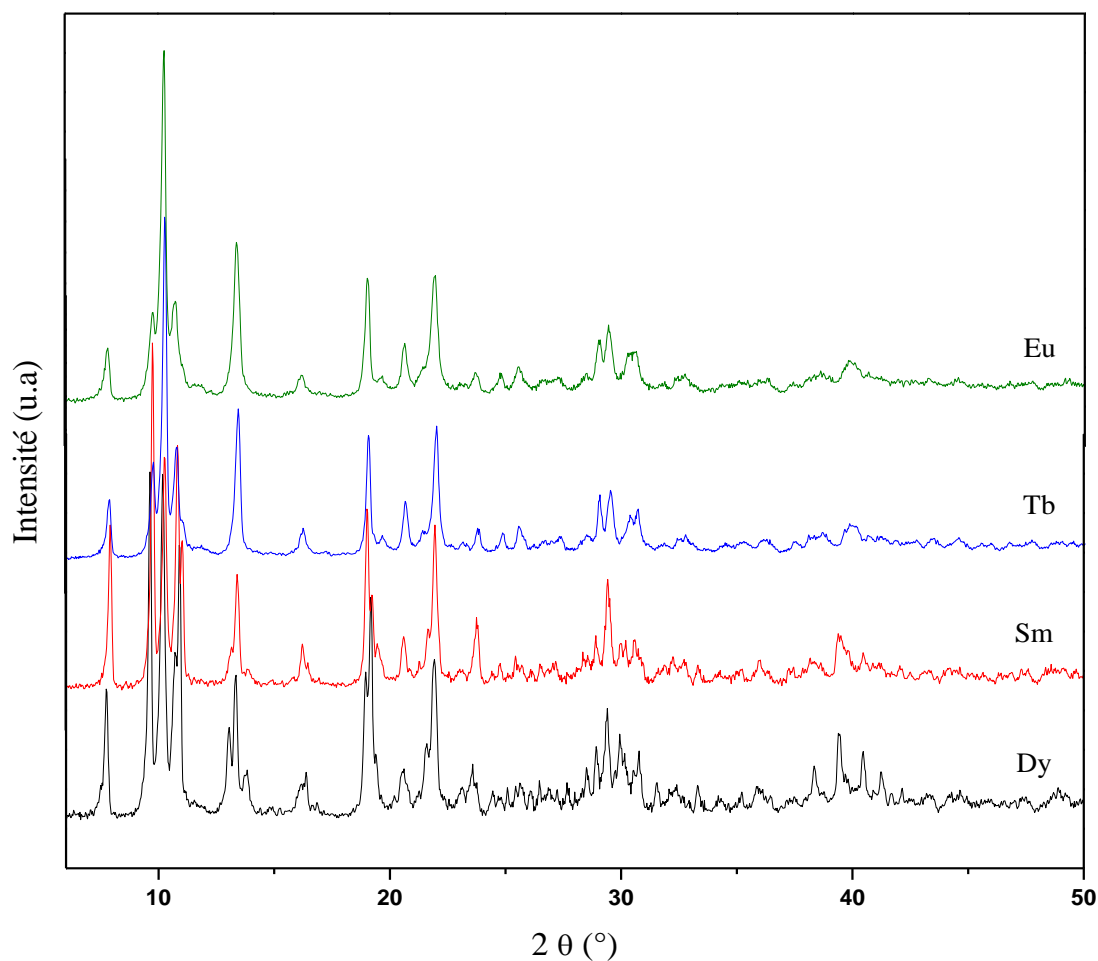


Figure IV. 25: Les diagrammes DRX sur poudre des composés de la série **c**.

L'originalité de la structure des composés de la série **c** a été vérifiée en comparant le diffractogramme de poudre de **1c** avec les diffractogrammes simulés des deux série **a** et **b** précédemment décrite. Sachant que ces structures sont les seules qui existent avec l'association de Ln^{3+} , phénantroline et fumarate [1].

Les diagrammes DRX des trois structures sont superposés dans la **Figure IV. 26**. La comparaison montre que la structure des composés de la série **c** est différente de celles de la série **a** et **b**, ce qui confirme son originalité.

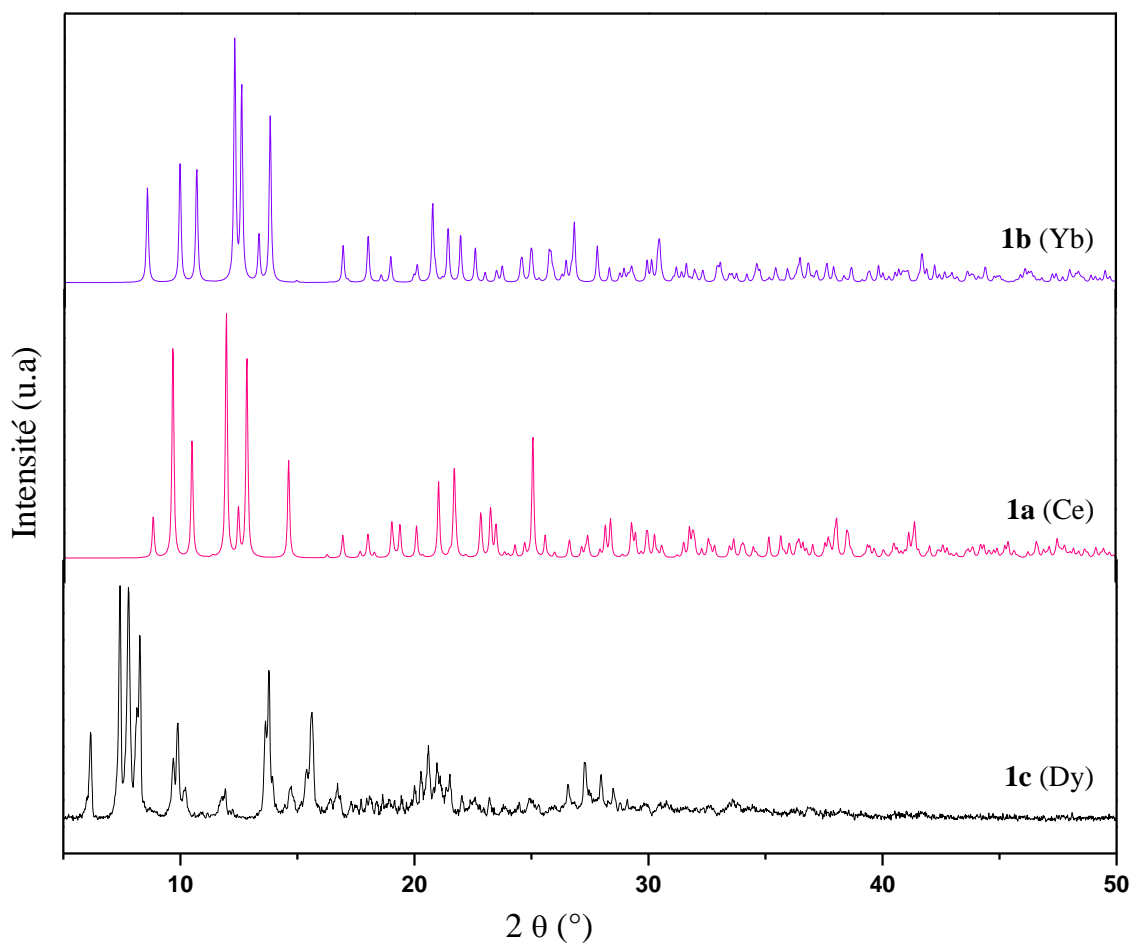


Figure IV. 26: Les diagrammes DRX de **1c**, **1a** et **1b** superposés.

III. 2. 2 Spectroscopie infra-rouge

Pour confirmer la présence des deux ligands (phénantroline et fumarate) dans la structure des composés de la série **c**, nous avons analysé les échantillons **1c**, **2c**, **3c** et **4c** par spectroscopie IR. Les spectres IR enregistrés sont identiques pour toute la série, de ce fait, seul le spectre de **1c** (Figure IV. 27) sera décrit ci-après.

La présence de la phénantroline est confirmée par l'apparition de deux pics intenses vers 849 et 730 cm⁻¹, caractéristiques des vibrations de déformation δ des liaisons C-H (hors du plan) des cycles aromatiques de la phénantroline [8-10]. Tandis que les pics intenses qui se manifestent autour de 1606 et 1551 cm⁻¹ ainsi que ceux vers 1420 et 1383 cm⁻¹ sont typiques des vibrations d'élongation asymétriques ν_{asy} et symétriques ν_{sy} respectivement, des groupements COO⁻ confirmant la présence des ligands fumarate [4-7]. L'absence de fortes bandes entre 1730 et 1690 cm⁻¹ indique que les molécules d'acide fumarique sont totalement déprotonées dans cette structure [16].

La fixation des deux ligands au centre métallique est confirmée par l'apparition d'un pic vers 420 cm^{-1} , associé aux vibrations d'élongation des liaisons Ln-N et Ln-O [11].

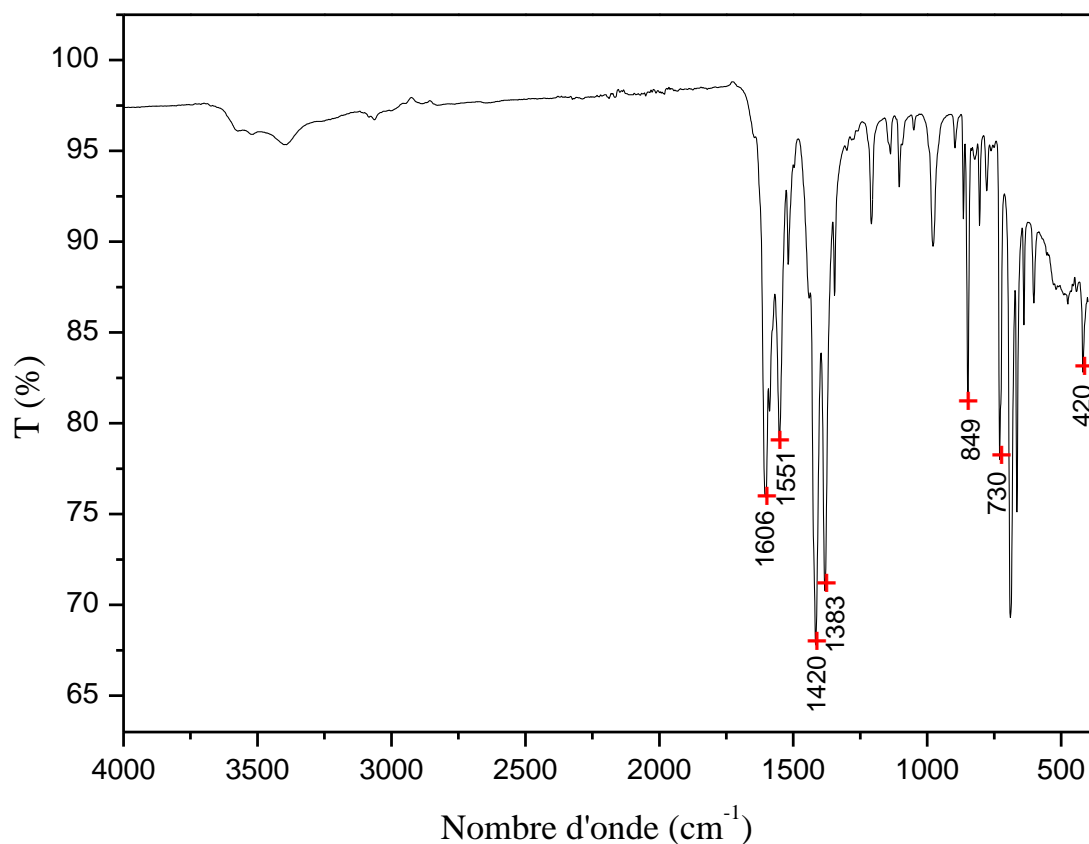


Figure IV. 27: Spectre IR du composé **1c**.

III. 2. 4 Propriétés optiques

III. 2. 4. 1 Propriétés luminescentes du composé **1c** dans le visible

La (**Figure IV. 28. Gauche**) présente le spectre d'excitation du composé **1c** à base de Dy, sous irradiations de 575 nm. Ce spectre montre une large bande d'absorption centrée à 320 nm attribuée aux transitions $^1\pi \rightarrow ^1\pi^*/^3\pi^*$ caractéristiques du ligand phénantroline, ce qui indique que ce ligand présente un effet d'antenne efficace dans ce composé. En plus d'un pic vers 387 nm typique de la transition électronique intrinsèque $^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}$ de l'ion Dy^{3+} [13,14].

Le spectre d'émission (**Figure IV. 28. Droite**) enregistré sous irradiations UV de 320 nm, présente trois pics à 480, 575 et 659 nm. Les pics d'émission obtenus peuvent être attribués aux transitions électroniques propres du Dy^{3+} , à savoir $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^9\text{H}_{15/2}$, $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ et $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{11/2}$ respectivement [17,18].

La transition ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ domine le spectre par un fort pic maximal à 575 nm, ce qui conduit à une émission de lumière mauve claire.

La durée de vie de ce composé est estimée à **0,00882 ms (8,82 μs)**. Cette valeur est relativement élevée comparée à certaines rapportées dans la littérature pour les composés de coordination à base de Dy^{3+} [19-22].

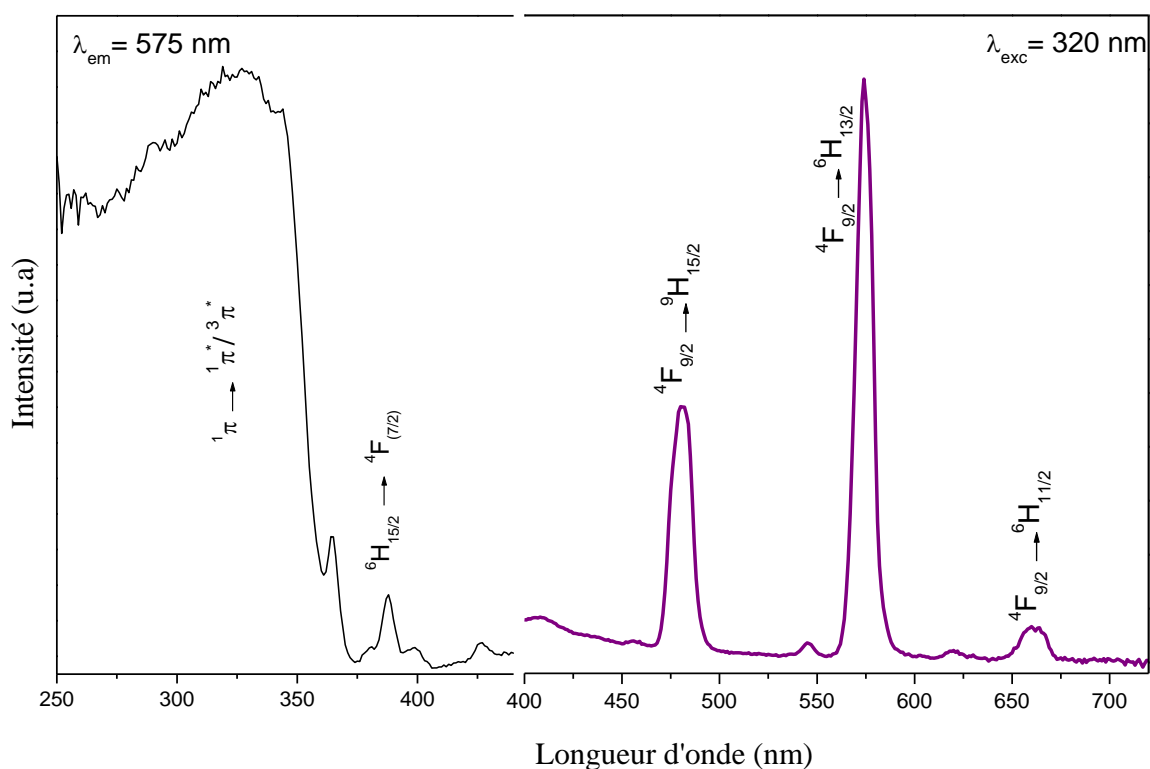


Figure IV. 28: Spectres excitation/ émission du composé **1c** à base de Dy dans le visible.

III. 2. 4. 2 Propriétés luminescentes du composé **2c** dans le visible

La (**Figure IV. 29. Gauche**) représente le spectre d'excitation du composé **2c** à base d'Eu, soumis à des irradiations de 616 nm. Le spectre montre une large bande d'absorption centrée à 320 nm attribuée aux transitions intrinsèques de la phénantroline ${}^1\pi \rightarrow {}^1\pi^*/{}^3\pi^*$, ce qui prouve que ce ligand joue bien son rôle d'antenne dans ce composé. Le spectre présente aussi quatre pics vers 380, 394, 415 et 464 nm correspondants aux transitions électroniques de l'ion Eu^{3+} , à savoir ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_7$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$ et ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ respectivement [13,14].

Le spectre d'émission (**Figure IV. 29. Droite**) enregistré sous irradiations UV de 320 nm montre la présence des pics des transitions électroniques typiques de l'ion Eu^{3+} dans le domaine du visible, soient ceux à 591, 616 et 696 nm assignés aux transitions électroniques ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ et ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ respectivement [17,18,23].

La transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ domine le spectre par un pic intense maximal vers 616 nm, produisant une émission de lumière rouge.

La durée de vie de ce composé est de **1,6917 ms**. Cette valeur est comparable voir meilleure que celles rapportées dans la littérature des composés de coordination à base d'ions Eu³⁺ [9,24-29].

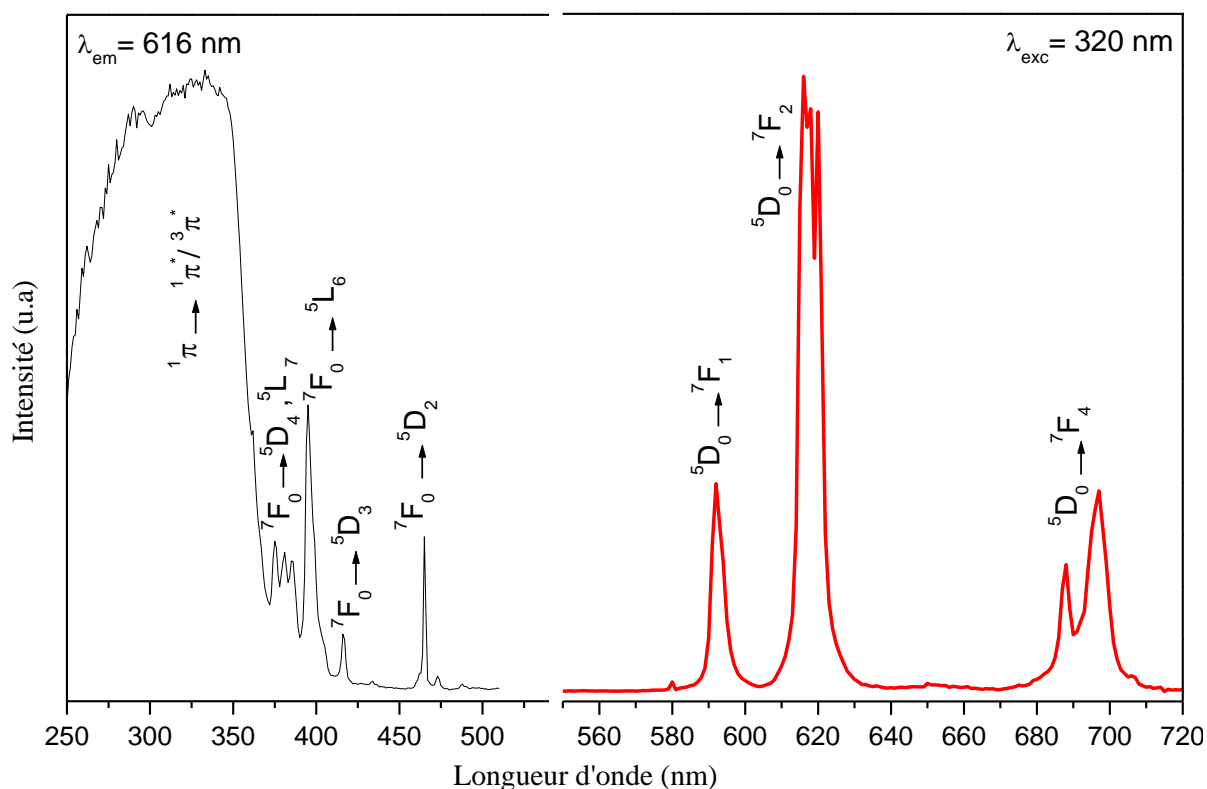


Figure IV. 29: Spectres excitation/ émission du composé **2c** à base d'Eu dans le visible.

III. 2. 4. 3 Propriétés luminescentes du composé **3c** dans le visible

Le spectre d'excitation (**Figure IV. 30. Gauche**) du composé à base de Sm enregistré sous irradiations de 598 nm, montre une large bande d'absorption centrée à 320 nm attribuée aux transitions intrinsèques $^1\pi \rightarrow ^1\pi^*/^3\pi^*$ du ligand phénantroline qui révèle l'effet d'antenne efficace de ce ligand. Ainsi qu'une succession de petits pics enregistrés entre 370 et 450 nm correspondants aux transitions électroniques $^6H_{5/2} \rightarrow ^6P_{3/2}$, $^4G_{9/2}$, $^4I_{13/2}$, $^4G_{7/2}$, $^4F_{3/2}$ propres à l'ion Sm³⁺ [13,14].

Le spectre d'émission (**Figure IV. 30. Droite**), enregistré sous excitation UV de 320 nm, présente quatre bandes d'émission centrées à 563, 597, 643 et 702 nm attribuée aux transitions

électroniques $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$, $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$, $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ et $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$ respectivement. Ces quatre transitions sont typiques de l'ion Sm³⁺ [13,18,23].

La transition $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$ domine le spectre par un fort pic maximal à 598 nm, qui entraîne une émission de lumière rouge.

La durée de vie pour ce composé est de **0,00967 ms (9,67 μs)**. Cette valeur est comparable et parfois mieux que certaines rapportées dans la littérature pour les composés de coordination à base d'ion Sm³⁺ [19,22,30].

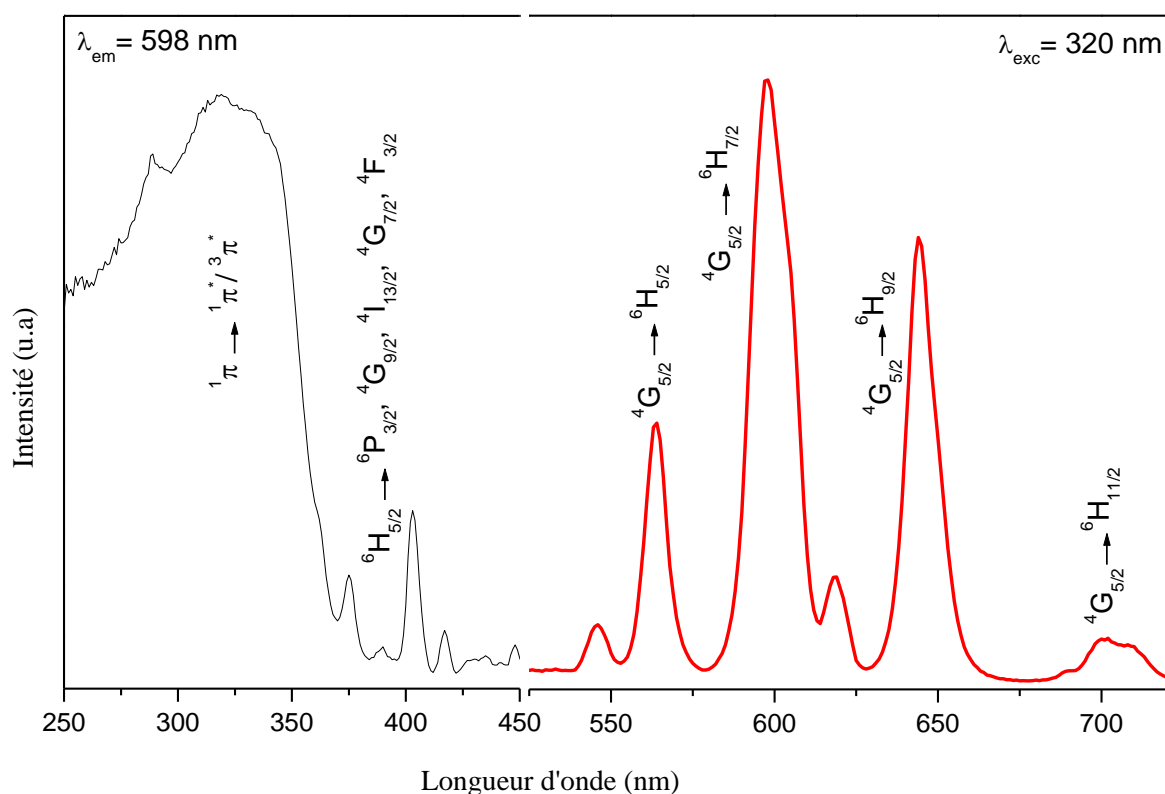


Figure IV. 30: Spectres excitation/ émission du composé **3c** à base de Sm dans le visible.

III. 2. 4. 4 Propriétés luminescentes du composé **4c** dans le visible

Le spectre d'excitation (**Figure IV. 31. Gauche**) du composé **4c** à base de Tb présente une large bande d'absorption centrée à 320 nm attribuée aux transitions $^1\pi \rightarrow ^1\pi^*/^3\pi^*$ typiques du ligand phénantroline qui indique que ce ligand joue efficacement le rôle d'antenne dans ce composé [13,14]. Cette bande a été enregistrée en irradiant l'échantillon par des rayonnements de longueur d'onde de 545 nm.

Le spectre d'émission (**Figure IV. 31. Droite**), enregistré sous excitation UV de 320 nm, montre six pics caractéristiques des transitions électroniques de l'ion Tb³⁺ dans le domaine du

visible. Ces pics apparaissent vers 488, 544, 584, 621, 646 et 676 nm, ils sont assignés aux transitions électroniques $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_2$ et $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_{1,0}$ respectivement [17,18,23].

La transition $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ domine le spectre par un fort pic maximal à 545 nm, responsable de l'émission de lumière verte.

La durée de vie pour ce composé est estimée à **0,54584 ms**. Cette valeur est meilleure que celles enregistrées pour les composés de coordination à base de Tb^{3+} déjà rapportés dans la littérature [12,13,27,31].

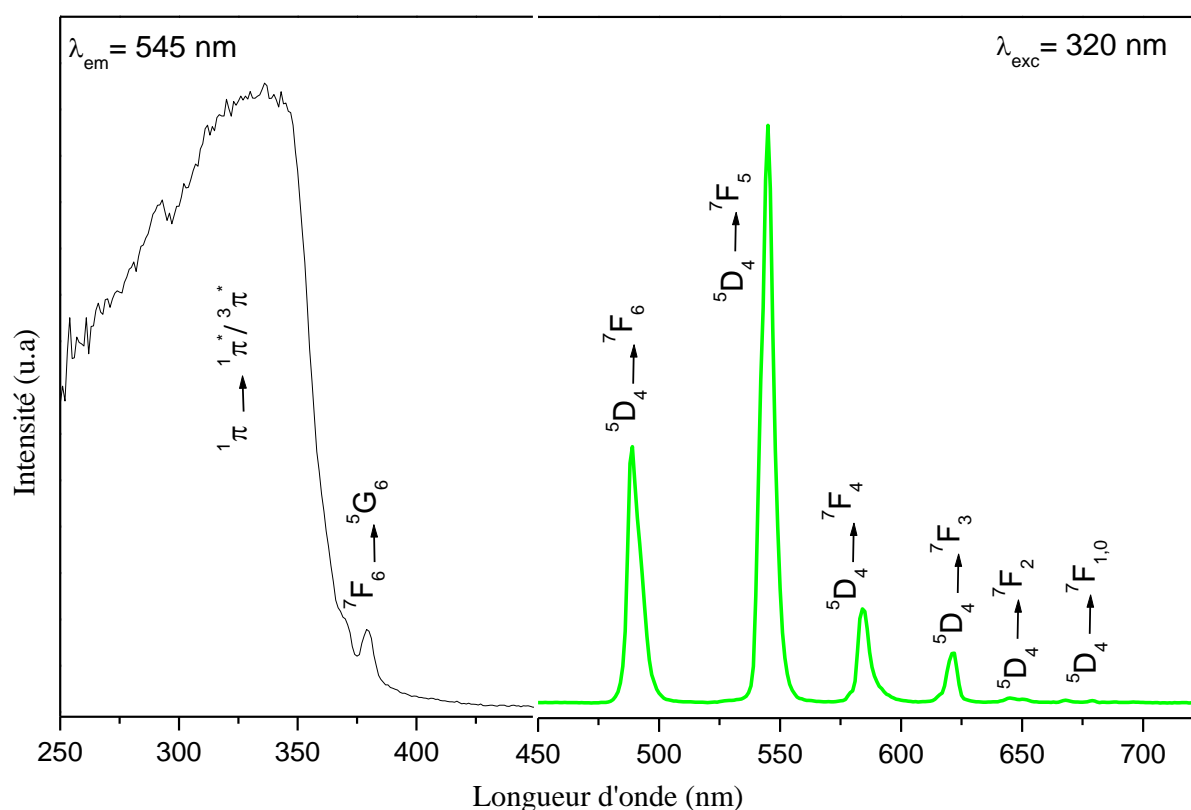


Figure IV. 31: Spectres excitation/ émission du composé **4c** à base de Tb dans le visible.

IV. Conclusion

Trois séries de polymères de coordination à base de Ln^{3+} ont été préparées par méthode de synthèse hydrothermale.

Pour la série **a** de formule chimique $[\text{Ln}_2(\text{fum})_3(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ ($\text{Ln} = \text{Ce}$ (**1a**), Pr (**2a**) et Nd (**3a**)): la résolution structurale a révélé un pseudo-réseau 3D qui cristallise dans le système triclinique et groupe d'espace $P\bar{1}$. La stabilité de cette structure est assurée par des liaisons

hydrogène ainsi que des interactions d'empilement π - π . L'étude du comportement thermique de cette série de composés a montré que ces polymères de coordination sont stables jusqu'à 300 °C. L'étude des propriétés optiques dans le visible du polymère de coordination à base de Pr³⁺ a révélé que ce composé présente une bonne émission avec la présence de tous les pics des transitions électroniques du Pr³⁺. Sachant que l'apparition de toutes ces transitions est rarement observée pour les composés à base de Pr³⁺. Ce qui prouve que la phénantroline joue bien son rôle d'antenne dans ce matériau.

Pour la série **b** de formule chimique [Ln₂(fum)₃(phen)₂]_n (Ln = Yb (**1b**) et Er (**2b**)): l'étude structurale a montré que ces composés cristallisent dans le système triclinique, groupe d'espace $P \bar{1}$, ils se présentent sous forme de pseudo-réseaux 3D dont la stabilité est assurée par des interactions π - π entre les cycles aromatiques de la phénantroline ainsi que les liaisons hydrogène. Ces deux polymères de coordination sont stables thermiquement jusqu'à 340 °C. L'étude des propriétés optiques effectuée dans le domaine du visible sur le polymère de coordination à base d'Er³⁺ a montré l'apparition des pics d'émission typiques de l'ion Er³⁺, qui peut être expliqué par le fort effet d'antenne exercé par la phénantroline dans ce composé.

En ce qui concerne la série **c** : la structure des composés de cette série n'a pas été résolue car les produits ont été obtenus sous forme de poudres microcristallines. Plusieurs synthèses ont été réalisées en variant les différents paramètres et testant plusieurs méthodes de synthèse mais nous n'avons pas pu obtenir cette série sous forme de monocristaux. Les composés de coordination de cette série ont montré des propriétés optiques intéressantes lors de leur excitation avec des rayonnements UV de 320 nm. Leurs spectres d'émission dans le domaine du visible ont montré de très belles signatures avec l'apparition des pics des transitions électroniques des ions Dy³⁺, Eu³⁺, Sm³⁺ et Tb³⁺. Les durées de vie ont été estimées à 8,82 μ s pour **1c** (Dy³⁺) ; 1,6917 ms pour **2c** (Eu³⁺) ; 9,67 μ s pour **3c** (Sm³⁺) et 0,54584 ms pour **4c** (Tb³⁺), ces valeurs enregistrées sont comparables ou parfois meilleures que certaines déjà rapportées dans la littérature pour les composés de coordination luminescents à base de Ln³⁺.

Références bibliographiques

- [1] L. Huang and L. P. Zhang, "Hydrothermal synthesis and structural characterization of three novel lanthanide coordination polymers with fumarate and 1,10-phenanthroline," *J. Mol. Struct.*, vol. 692, no. 1-3, pp. 249–253, 2004.
- [2] Y. Luo, Y. Zheng, G. Calvez, S. Freslon, K. Bernot, C. Daiguebonne, T. Roisnel and O. Guillou, "Synthesis, crystal structure and luminescent properties of new lanthanide-containing coordination polymers involving 4,4'-oxy-bis-benzoate as ligand," *CrystEngComm*, vol. 15, no. 4, pp. 706–720, 2013.
- [3] C. Piguet, J. C. G. Bünzli, G. Bernardinelli, G. Hopfgartner, and A. F. Williams, "Self-assembly and photophysical properties of lanthanide dinuclear triple-helical complexes," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 115, no. 18, pp. 8197–8206, 1993.
- [4] X. F. Tan, J. Zhou, L. Fu, H. P. Xiao, H. H. Zou, and Q. Tang, "A series of new lanthanide fumarates displaying three types of 3-D frameworks," *Dalt. Trans.*, vol. 45, no. 12, pp. 5253–5261, 2016.
- [5] C. Das, A. Upadhyay, K. U. Ansari, N. Ogiwara, T. Kitao, S. Horike and M. Shanmugam, "Lanthanide-Based Porous Coordination Polymers: Syntheses, Slow Relaxation of Magnetization, and Magnetocaloric Effect," *Inorg. Chem.*, vol. 57, no. 1, pp. 6584–6598, 2018.
- [6] K. Chainok, N. Ponjan, C. Theppitak, P. Khemthong, F. Kielar, W. Dungkaew, Y. Zhou and S. R. Batten, "Temperature-dependent 3D structures of lanthanide coordination polymers based on dicarboxylate mixed ligands," *CrystEngComm*, vol. 20, no. 46, pp. 7446–7457, 2018.
- [7] N. Pawlak, G. Oczko, and P. Starynowicz, "Synthesis, crystal structure, and photoluminescence of lanthanide fumarates (Ln = Sm, Eu, Nd, Er)," *Polyhedron*, vol. 101, pp. 152–159, 2015.
- [8] T. H. Yang, L. Fu, R. A. S. Ferreira, M. M. Nolasco, J. Rocha, L. D. Carlos, and F. N. Shi, "Influence of the Crystal Structure on the Luminescence Properties of Mixed Eu,La–(1,10-Phenanthroline) Complexes," *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2015, no. 29, pp. 4861–4868, 2015.

- [9] R. Maouche, S. Belaid, B. Benmerad, S. Bouacida, S. Freslon, C. Daiguebonne, Y. Suffren, G. Calvez, K. Bernot, C. Roiland, L. Le Pollès, and O. Guillou, "Luminescence properties of lanthanide complexes-based molecular alloys," *Inorganica Chim. Acta*, vol. 501, pp. 119309, 2020.
- [10] F. Vanden Bussche, A. M. Kaczmarek, J. Schmidt, C. V. Stevens, and P. Van Der Voort, "Lanthanide grafted phenanthroline-polymer for physiological temperature range sensing," *J. Mater. Chem. C*, vol. 7, no. 35, pp. 10972–10980, 2019.
- [11] K. Nakamoto, *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds: part a: Theory and applications in inorganic chemistry*, 6th ed. Wiley, 2009.
- [12] X. F. Tan, J. Zhou, H. H. Zou, L. Fu, Q. Tang, and P. Wang, "A series of lanthanide glutarates: lanthanide contraction effect on crystal frameworks of lanthanide glutarates," *RSC Adv.*, vol. 7, no. 29, pp. 17934–17940, 2017.
- [13] R. Maouche, S. Belaid, B. Benmerad, S. Bouacida, C. Daiguebonne, Y. Suffren, S. Freslon, K. Bernot, and O. Guillou, "Highly Luminescent Europium-Based Heteroleptic Coordination Polymers with Phenanthroline and Glutarate Ligands," *Inorg. Chem.*, vol. 60, no. 6, 3707–3718, 2021.
- [14] R. Maouche, S. Belaid, B. Benmerad, S. Bouacida, C. Daiguebonne, Y. Suffren, and 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, 129164, 2021.
- [15] K. Nigoghossian, T. Miyashita, A. Omura, G. Yeroslavsky, D. T. Kim Dung, K. Okubo, M. Umezawa, M. Kamimura, and K. Soga, "Infrared to visible upconversion luminescence of trivalent erbium tetrafluoroborate complexes," *Opt. Mater. Express*, vol. 10, no. 10, p. 1749, 2020.
- [16] 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, pp. 1679–1689, 2019.
- [17] K. Krekić, D. Klintuch, and R. Pietschnig, "Facile access to efficiently luminescent Ln³⁺ phosphonic ester coordination polymers (Ln = Eu, Tb, Dy)," *Chem. Commun.*, vol. 53, no.

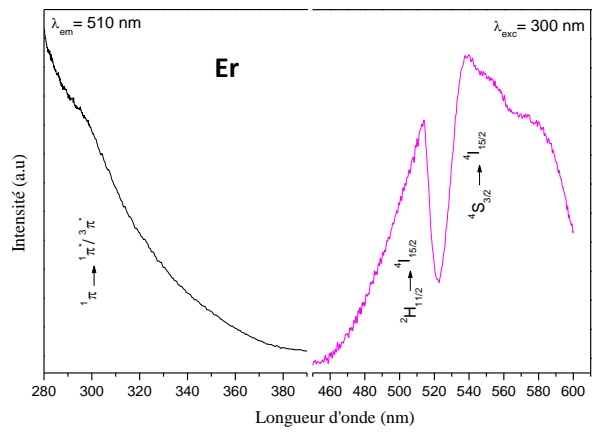
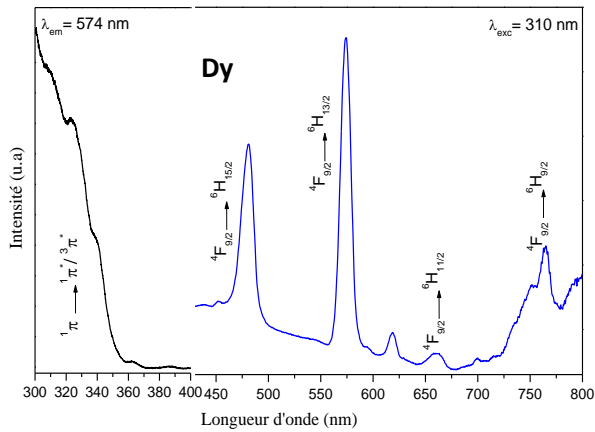
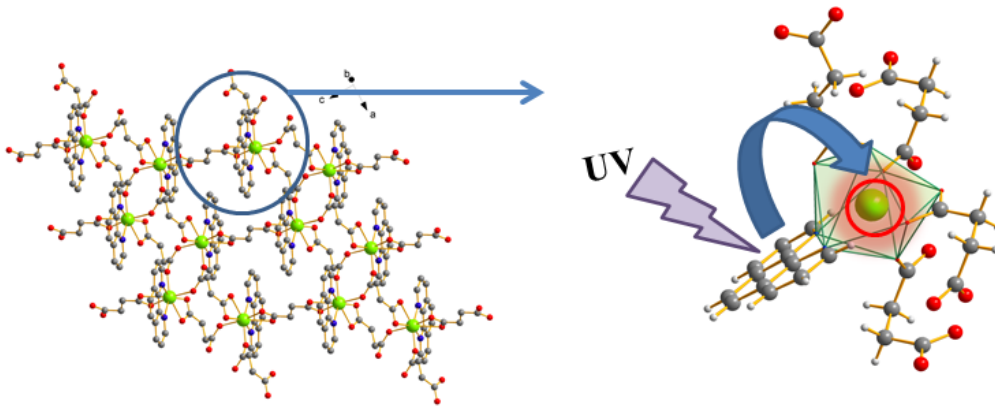
80, pp. 11076–11079, 2017.

- [18] Y. L. Lu, Y. Ma, L. Z. Sun, X. N. Kuang, X. L. Xin, H. L. Han, M. Liu, Z. F. Li, and Q. H. Jin, "1D lanthanide coordination polymers containing biphosphonate ligand: Synthesis, structures and luminescence properties," *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 118, p. 108045, 2020.
- [19] Y. Han, P. Yan, J. Sun, G. An, X. Yao, Y. Li, and G. Li, "Luminescence and white-light emitting luminescent sensor of tetrafluoroterephthalate-lanthanide metal–organic frameworks," *Dalt. Trans.*, vol. 46, no.14, pp. 4642–4653, 2017.
- [20] X. Liu, J. Zhou, H. H. Zou, and L. Fu, "A 2-D dysprosium glutarate exhibiting slow magnetic relaxation and luminescent properties," *J. Coord. Chem.*, vol. 71, no. 16-18, pp. 2722–2731, 2018.
- [21] L. L. Luo, X. L. Qu, Z. Li, X. Li, and H. L. Sun, "Isostructural lanthanide-based metal–organic frameworks: structure, photoluminescence and magnetic properties," *Dalt. Trans.*, vol. 47, no. 3, pp. 925–934, 2018.
- [22] Y. Chen, L. Huang, R. Gao, Y. Chen, Z. Huang, and W. Zhang, "Dy(III) and Sm(III) Coordination Polymers Based on 2,4-Pyridinedicarboxylic Acid: Synthesis, Structures, Luminescence and Magnetism," *J. Clust. Sci.*, vol. 31, pp. 1013–1019, 2020.
- [23] I. Badiane, S. Freslon, Y. Suffren, C. Daugebonne, G. Calvez, K. Bernot, M. Camara, and O. Guillou, "High Brightness and Easy Color Modulation in Lanthanide-Based Coordination Polymers with 5-Methoxyisophthalate as Ligand: Toward Emission Colors Additive Strategy," *Cryst. Growth Des.*, vol. 17, no. 3, pp. 1224–1234, 2017.
- [24] W. P. Lustig and J. Li, "Luminescent metal–organic frameworks and coordination polymers as alternative phosphors for energy efficient lighting devices," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 373, no. 3, pp. 116–147, 2018.
- [25] J. Wang, Y. Suffren, C. Daugebonne, S. Freslon, K. Bernot, G. Calvez, L. Le Pollès, C. Roiland, and 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.

- [26] Z. V. Dobrokhotova, S. P. Petrosyants, A. B. Ilyukhin, Y. S. Zavorotny, V. I. Gerasimova, Y. A. Mikhlina, N. N. Efimov, and V. M. Novotortsev, "New neutral and anionic thiocyanate complexes of Y(III) and Eu(III) with 2,2'-bipyridine and 1,10-phenanthroline: Synthesis, structures, thermal behavior and photophysical properties," *Inorganica Chim. Acta*, vol. 456, pp. 76–85, 2017.
- [27] J. L. Du, X. Y. Wang, X. Y. Zou, Y. X. Li, W. Z. Li, X. Yao, and G. M. Li, "Structures and luminescent sensors of mixed-counterions based salen-type lanthanide coordination polymers," *Luminescence*, vol. 33, no. 6, pp. 1040–1047, 2018.
- [28] J. J. Li, T. T. Fan, X. L. Qu, H. L. Han, and X. Li, "Temperature-induced 1D lanthanide polymeric frameworks based on Ln_n (n = 2, 2, 4, 6) cores: synthesis, crystal structures and luminescence properties," *Dalt. Trans.*, vol. 45, no. 7, pp. 2924–2935, 2016.
- [29] X. Q. Song, Y. K. Lei, X. R. Wang, M. M. Zhao, Y. Q. Peng, and G. Q. Cheng, "Lanthanide coordination polymers: Synthesis, diverse structure and luminescence properties," *J. Solid State Chem.*, vol. 218, pp. 202–212, 2014.
- [30] R. B. Arthur, A. D. Nicholas, R. J. Roberts, Z. Assefa, D. B. Leznoff, and H. H. Patterson, "Luminescence Investigation of Samarium(III)/Dicyanoaurate(I)-based Coordination Networks with and without Auophilic Interactions," *Gold Bull.*, vol. 51, pp. 1–10, 2018.
- [31] Y. Luo, L. Zhang, L. Zhang, B. Yu, Y. Wang, and W. Zhang, "Multiporous Terbium Phosphonate Coordination Polymer Microspheres as Fluorescent Probes for Trace Anthrax Biomarker Detection," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 11, no. 17, pp. 15998–16005, 2019.

Chapitre V

Structure à base de Ln^{3+} /phénantroline/succinate)



Sommaire

Chapitre V : Structure à base de Ln³⁺/phénantroline/succinate

I. Synthèse	115
II. Résolution et affinement de la structure	116
II. 1 Choix du monocristal	116
II. 2 Résolution structurale et description de la structure [Ho ₂ (suc) ₃ (phen) ₂] _n	117
III. Caractérisation des composés [Ln ₂ (suc) ₃ (phen) ₂] _n	124
III. 1 Diffraction des rayons X sur poudre.....	124
III. 2 Spectroscopie infra-rouge.....	124
III. 3 Analyse thermique	125
III.4 Propriétés optiques	126
III. 4. 1 Propriétés luminescentes du composé [Dy ₂ (suc) ₃ (phen) ₂] _n dans le visible	126
III. 4.2 Propriétés luminescentes du composé [Er ₂ (suc) ₃ (phen) ₂] _n dans le visible	127
IV. Conclusion	128
Références bibliographiques	129

Ce chapitre présente les résultats de l'étude menée sur une famille de quatre (04) polymères de coordination constitués d'ions Ln³⁺, d'acide succinique comme ligand flexible et espaceur ainsi que de la 1,10-phénantroline qui joue le rôle d'antenne dans ces composés.

Nous présentons la résolution structurale et la caractérisation des polymères de coordination conçus, leur stabilité thermique ainsi que l'étude des propriétés luminescentes dans le domaine du visible.

I. Synthèse

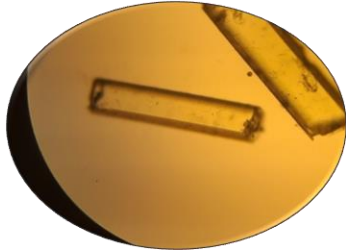
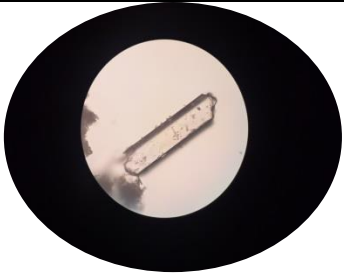

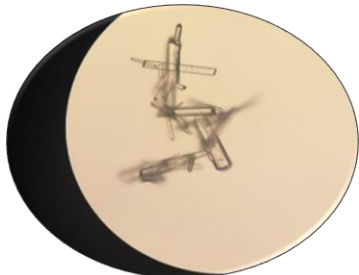
Les composés de cette série ont été synthétisés par voie hydrothermale.

Un mélange de 0,02 mmol de LnCl₃.6H₂O (Ln = Dy (1), Ho (2), Er (3) et Yb (4)), 1 équivalent (0,02 mmol) de 1,10-phénantroline monohydrate, 1,5 équivalent (0,03 mmol) d'acide succinique et 10 ml d'eau bidistillée avec une conductivité de 1,2 μS/cm a été agité pendant une heure. Ensuite, le pH des solutions est ajusté à 5 en ajoutant quelques gouttes d'une solution aqueuse de NaOH (1 M). Le mélange est ensuite transféré dans des contenants en téflon de 25 ml. La synthèse a été effectuée dans des autoclaves, chauffés à 150 °C pendant 72 heures, suivi d'un refroidissement jusqu'à 25 °C.

Les produits obtenus sous forme de monocristaux ont été récupérés par filtration, lavés avec de l'eau bidistillée et laissés sécher à l'air libre.

Les rendements des synthèses ainsi qu'un aperçu des monocristaux sous microscope sont regroupés dans le tableau suivant (**Tableau V. 1**):

Tableau V. 1: Rendement des synthèses, couleur et aperçu des cristaux sous microscope.

Composé	Rendement de la synthèse	Couleurs des cristaux	Aperçu sous microscope
Ho (1)	0,126 g (92 %)	Monocristaux de couleur jaune	
Dy (2)	0,085g (62 %)	Monocristaux incolores	
Er (3)	0,121 g (88,32 %)	Monocristaux de couleur rose	
Yb (4)	0,123 g (90 %)	Monocristaux incolores	

II. Résolution et affinement de la structure

Les cristaux des composés à base d'Ho ont été analysés par DRX sur monocristal afin de résoudre la structure.

II. 1 Choix du monocristal

Des cristaux jaunes en forme d'aiguilles avec les dimensions $0,412 \times 0,104 \times 0,092 \text{ mm}^3$ ont été soigneusement sélectionnés pour l'analyse DRX sur monocristal à l'aide d'un microscope optique (agrandissement $\times 40$) afin qu'ils soient convenables pour l'analyse en termes de taille, de morphologie et d'homogénéité (**Figure V. 1**).



Figure V. 1: Photographie des cristaux à base d'Ho vus sous microscope optique.

II. 2 Résolution structurale et description de la structure [Ho₂(suc)₃(phen)₂]_n

Le tableau suivant (**Tableau V. 2**) regroupe les données concernant l'affinement des cristaux et la structure finale du composé [Ho₂(suc)₃(phen)₂]_n :

Tableau V. 2: Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et affinement du composé [Ho₂(suc)₃(phen)₂]_n .

Données cristallographiques	
Formule brute	C ₁₈ H ₁₄ Ho N ₂ O ₆
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	519,24
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> $\bar{1}$
Volume de la maille (Å ³)	878,81(20)
Multiplicité Z, Z'	Z: 2, Z': 1
Densité calculée D _c (g.cm ⁻³)	1,96212
Paramètres de maille	
a (Å)	7,3994(7)
b (Å)	10,0582(4)
c (Å)	12,940(2)
α (°)	112,454(6)
β (°)	91,89(1)
γ (°)	97,502(6)
Collecte de données	
Température (k)	293 (2)

μ (Mo-K α) (mm ⁻¹)	4,540
Domaine de θ (°)	3,824-28,976
F(000)	502
Réflexions utilisées	4640
Affinement de la structure	
R ₁	0,0467
wR ₂	0,0461
Paramètres	244
S	1,022
N° CCDC	2363321

▪ Description de la structure

Toutes les figures décrivant la structure ont été dessinées à l'aide du programme DIAMOND. Dans certains cas, les atomes d'hydrogène sont retirés pour des raisons de clarté.

[Ho₂(suc)₃(phen)₂]_n cristallise dans le système triclinique, groupe d'espace $P \bar{1}$. Il est isostructural avec ses analogues à base d'ytterbium et d'erbium [1]. L'unité asymétrique de ce composé est constituée d'un ion Ho³⁺, d'une molécule de 1,10-phénantroline et d'une molécule et demie de succinate (**Figure V. 2**).

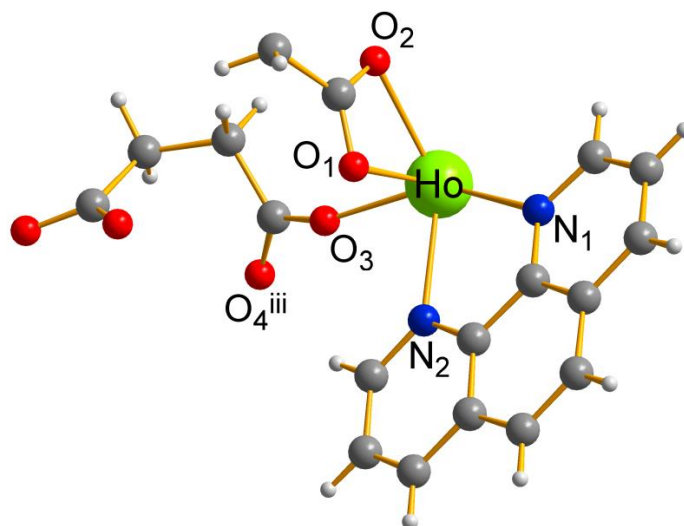


Figure V. 2: L'unité asymétrique de [Ho₂(suc)₃(phen)₂]_n.

Nous pouvons décrire la sphère de coordination de Ho³⁺ comme étant un dodécaèdre triangulaire déformé (**Figure V. 3**). Chaque ion Ho³⁺ est octacoordiné, il forme des liaisons avec

deux atomes d'azote (N_1, N_2) provenant de la molécule chélate 1,10-phénantroline, et six atomes d'oxygène ($\text{O}_1, \text{O}_2, \text{O}_3, \text{O}_4^{\text{iii}}, \text{O}_5^{\text{iv}}, \text{O}_6^{\text{iv}}$) fournis par quatre molécules de succinate.

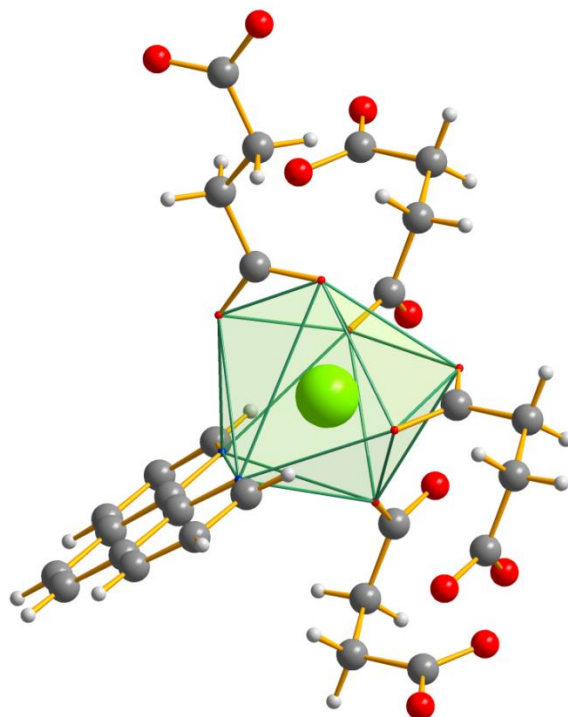


Figure V. 3: Le polyèdre de coordination formé autour de Ho^{3+} dans $[\text{Ho}_2(\text{suc})_3(\text{phen})_2]_n$.

Dans cette structure toutes les molécules d'acide succinique sont totalement déprotonées.

Les ligands succinate liés à l'ion central adoptent deux types de modes de coordination, un succinate est coordonné en mode chélate bidentate par l'intermédiaire de ses deux groupements carboxylates (**Figure V. 4** .gauche). Il se présente en conformation anti avec un angle de torsion de -180° ($\text{C}_{13}-\text{C}_{14}-\text{C}_{14}-\text{C}_{13}$).

Cependant, les trois autres succinate sont coordonnés en mode bidentate pontant par un groupement carboxylate et en mode bidentate chélate par le second (**Figure V. 4** .droite), ils prennent la conformation gauche avec un angle de torsion de $58,701^\circ$ ($\text{C}_{15}-\text{C}_{16}-\text{C}_{17}-\text{C}_{18}$).

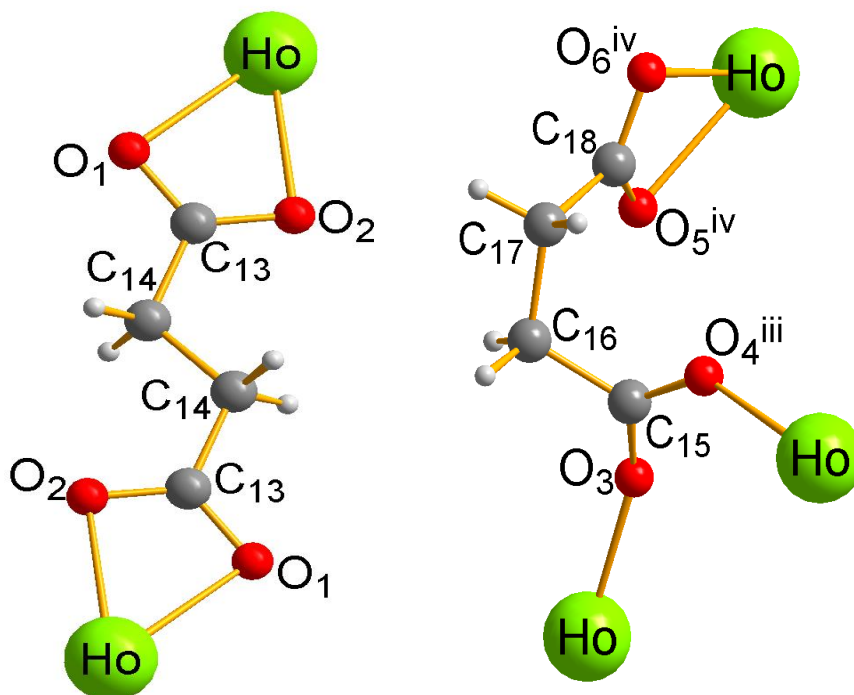


Figure V. 4: Les modes de coordination des ligands succinate dans $[\text{Ho}_2(\text{suc})_3(\text{phen})_2]_n$.

Les distances entre deux ions Ho^{3+} liés par les fonctions COO^- des ligands succinate sont de 6,4714 Å, 7,3994 Å et 9,2818 Å. Tandis que la distance la plus courte (5,2809 Å) est celle entre deux Ho^{3+} adjacents pontés par un seul groupement carboxylate du ligand succinate adoptant le mode pontant/bidentate. Les principales distances intermétalliques Ho-Ho sont représentées dans (**Figure V. 5**) en pointillés noirs.

La distance intermétallique moyenne ($d = 2r$) calculée entre chaque ion Ho^{3+} et les autres ions Ho^{3+} voisins est de 9,434 Å. Cette valeur a été calculée de la même manière que pour les composés de la série **a** et **b** (**Chapitre IV**) en appliquant le modèle approximatif rapporté dans la littérature [2].

Cette distance est suffisante pour réduire les transferts d'énergie intermétalliques qui ont un impact négatif sur le rendement de la luminescence, sachant qu'il est communément reconnu que ces transferts sont négligeables lorsque la distance moyenne Ln-Ln est proche ou supérieure à 10 Å [3].

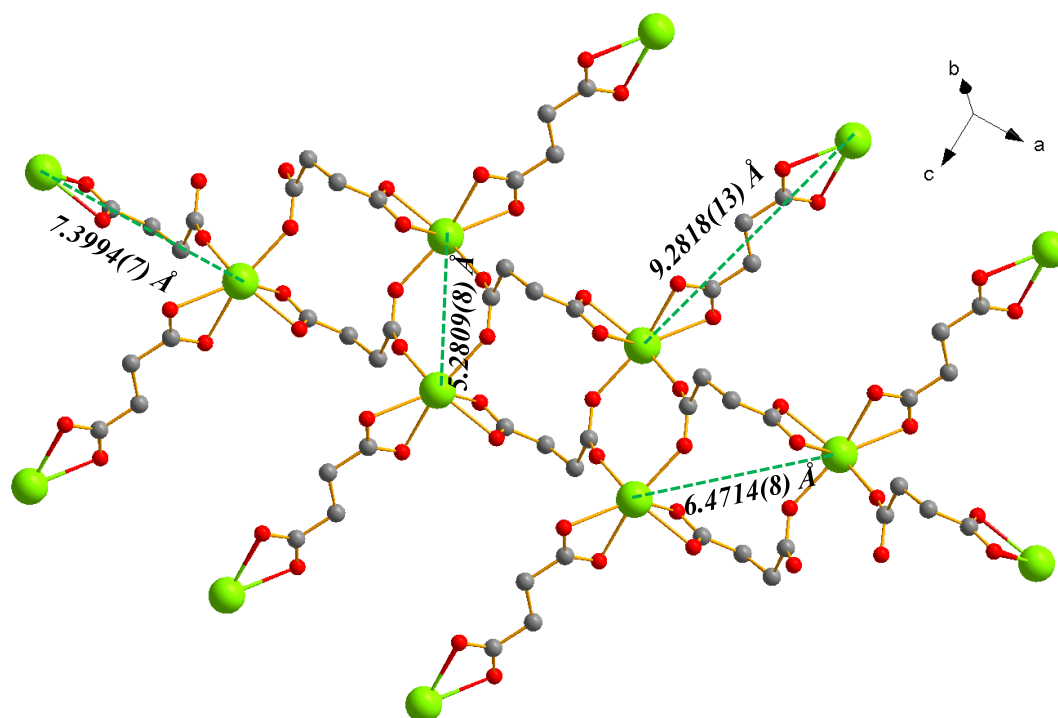


Figure V. 5: Les principales distances intermétalliques Ho-Ho dans $[\text{Ho}_2(\text{suc})_3(\text{phen})_2]_n$.

Les longueurs des liaisons Ho-O formées entre chaque Ho³⁺ et les atomes d'oxygène des succinate qui l'entourent varient de 2,223 Å à 2,432 Å tandis que celles des liaisons Ho-N sont d'environ 2,53 Å. Les longueurs de liaisons Ho-O ainsi que les angles établis entre les atomes d'oxygène des ligands succinate et les atomes d'azote de la phénantroline autour de l'ion central Ho³⁺ sont donnés dans le **Tableau V. 3**.

Tableau V. 3: Les longueurs de liaisons (Å) ainsi que les angles principaux (°) dans $[\text{Ho}_2(\text{suc})_3(\text{phen})_2]_n$.

Ho ₁ -O ₁	2,4166(21)	Ho ₁ -O ₅	2,3434(23)
Ho ₁ -O ₂	2,4027(32)	Ho ₁ -O ₆	2,4326(18)
Ho ₁ -O ₃	2,2231(21)	Ho ₁ -N ₁	2,5251(18)
Ho ₁ -O ₄	2,263(3)	Ho ₁ -N ₂	2,5314(22)
O ₁ -Ho ₁ -O ₂	53,69(8)	O ₃ -Ho ₁ -O ₅ ^{iv}	137,21(8)
O ₁ -Ho ₁ -O ₃	84,10(8)	O ₃ -Ho ₁ -O ₆ ^{iv}	82,51(8)
O ₁ -Ho ₁ -O ₄ ⁱⁱⁱ	145,79(7)	O ₃ -Ho ₁ -N ₁	147,29(8)
O ₁ -Ho ₁ -O ₅ ^{iv}	119,31(8)	O ₃ -Ho ₁ -N ₂	82,76(8)
O ₁ -Ho ₁ -O ₆ ^{iv}	129,34(7)	O ₄ ⁱⁱⁱ -Ho ₁ -O ₅ ^{iv}	86,77(8)
O ₁ -Ho ₁ -N ₁	79,00(7)	O ₄ ⁱⁱⁱ -Ho ₁ -O ₆ ^{iv}	83,05(7)

O ₁ -Ho ₁ -N ₂	72,14(7)	O ₄ ⁱⁱⁱ -Ho ₁ -N ₁	87,79(8)
O ₂ -Ho ₁ -O ₃	89,24(8)	O ₄ ⁱⁱⁱ -Ho ₁ -N ₂	73,66(8)
O ₂ -Ho ₁ -O ₄ ⁱⁱⁱ	160,35(8)	O ₅ ^{iv} -Ho ₁ -O ₆ ^{iv}	54,77(7)
O ₂ -Ho ₁ -O ₅ ^{iv}	79,94(8)	O ₅ ^{iv} -Ho ₁ -N ₁	75,35(7)
O ₂ -Ho ₁ -O ₆ ^{iv}	77,48(9)	O ₅ ^{iv} -Ho ₁ -N ₂	136,38(7)
O ₂ -Ho ₁ -N ₁	102,58(8)	O ₆ ^{iv} -Ho ₁ -N ₁	129,60(7)
O ₂ -Ho ₁ -N ₂	125,78(9)	O ₆ ^{iv} -Ho ₁ -N ₂	152,15(7)
O ₃ -Ho ₁ -O ₄ ⁱⁱⁱ	90,79(8)	N ₁ -Ho ₁ -N ₂	65,50(7)

(iii) 1-x, 1-y, 1-z; (iv) -1+x, y, z

Les ions trivalents Ho sont liés le long de l'axe *a* par des molécules de succinate adoptant les modes bidentate pontant et bidentate chélate, mais, le long de l'axe *c*, ils sont reliés par des molécules de succinate adoptant le mode bidentate chélate, ce qui conduit à la formation d'une structure à 2D (**Figure V. 6**).

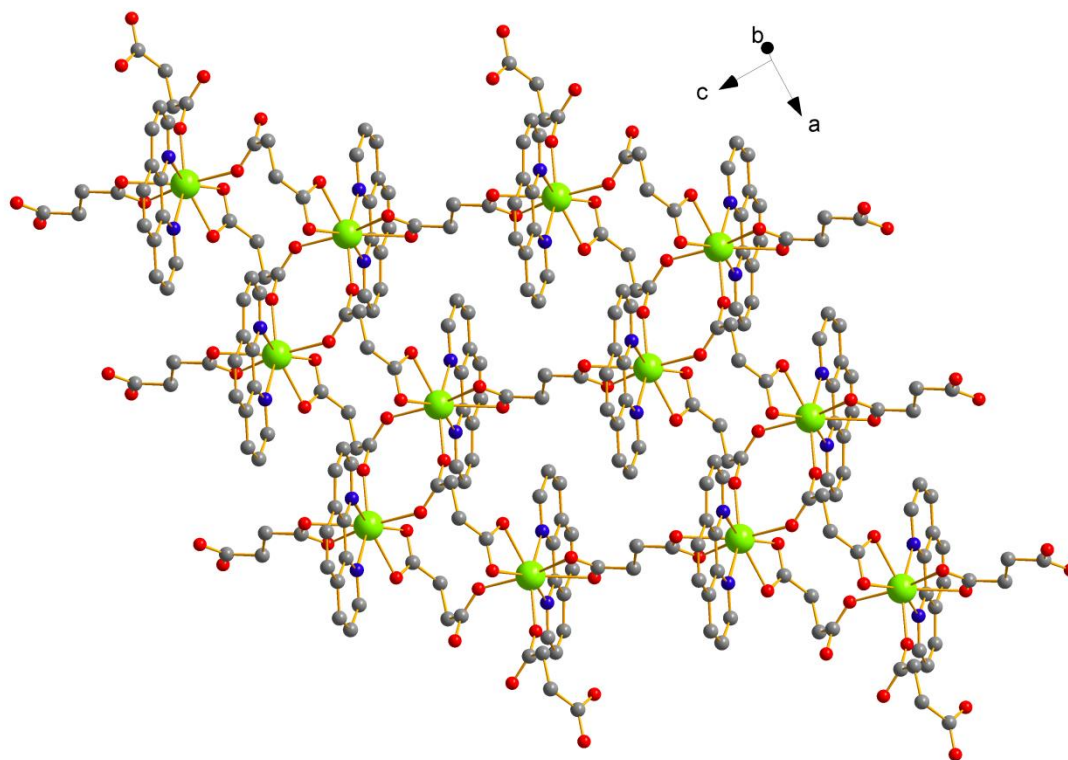


Figure V. 6: Vue en projection du réseau à 2D de [Ho₂(suc)₃(phen)₂]_n.

Le pseudo-réseau 3D obtenu est assuré par de faibles interactions d'empilement π - π entre les cycles aromatiques de chaque deux ligands phénantroline parallèles et opposés (**Figure V. 7**), ainsi que les liaisons hydrogène entre les atomes d'oxygène des succinates et les atomes d'hydrogène des cycles aromatiques de la phénantroline (**Figure V. 8**).

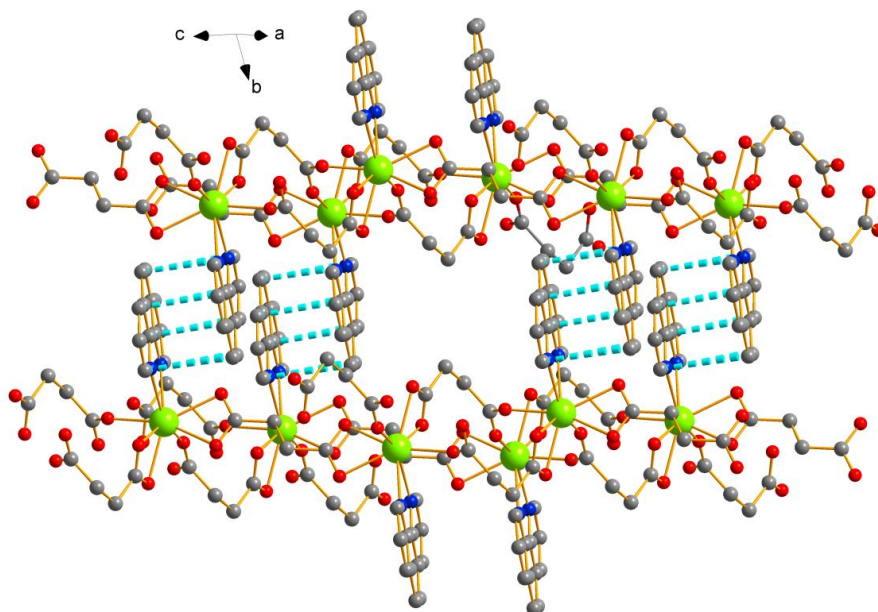


Figure V. 7: Vue en projection du pseudo-réseau 3D. Les interactions π - π sont représentées par des pointillés bleus.

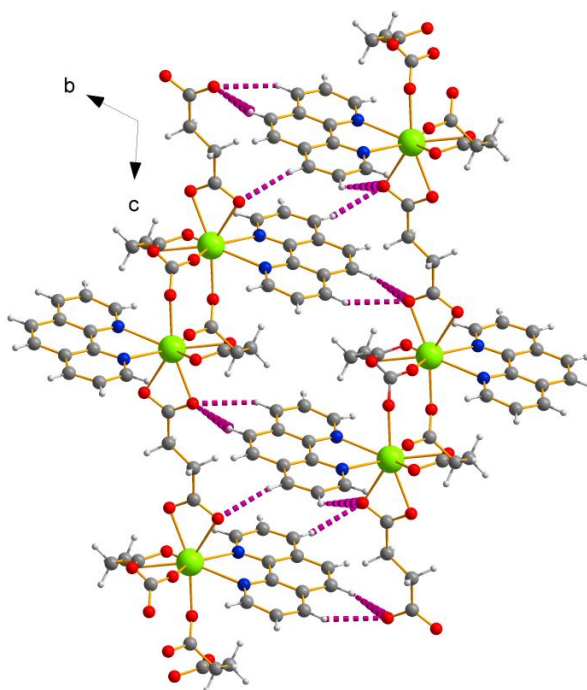


Figure V. 8: Les liaisons hydrogène dans $[\text{Ho}_2(\text{suc})_3(\text{phen})_2]_n$ sont représentées par des pointillés violets.

III. Caractérisation des composés [Ln₂(suc)₃(phen)₂]_n

III. 1 Diffraction des rayons X sur poudre

La comparaison entre les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre des composés **2** (Dy), **3** (Er) et **4** (Yb) avec le diagramme simulé du composé **1** (Ho) obtenu à partir de l'analyse de diffraction des rayons X sur monocristal est cruciale pour évaluer la pureté et l'isostructuralité de tous les composés de la série synthétisée.

La comparaison (**Figure V. 9**) a montré que les diffractogrammes sont superposables, ce qui montre que les quatre composés de la série sont iso-structuraux et présentent la même structure cristalline.

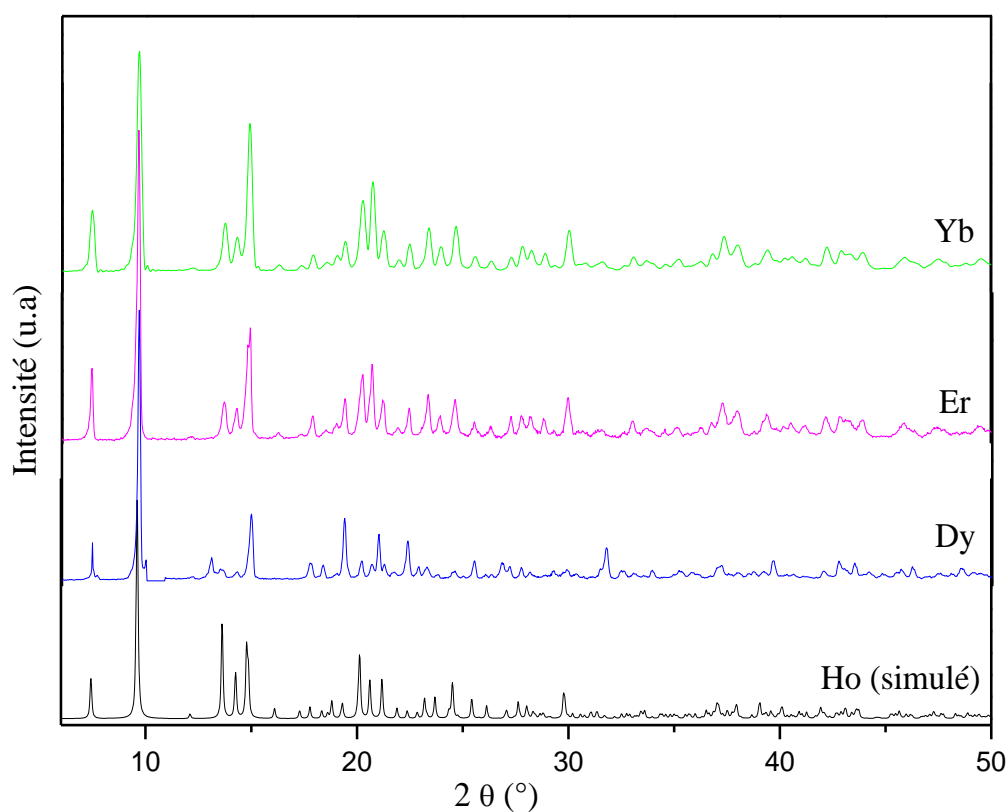


Figure V. 9: Le diagramme simulé de **1** ainsi que les diagrammes DRX sur poudre de **2,3** et **4**.

III. 2 Spectroscopie infra-rouge

Tous les spectres IR des composés synthétisés sont similaires et confirment la coordination des deux ligands succinate et phénantroline. L'analyse du spectre du composé **1** (**Figure V. 10**) a révélée l'apparition de pics d'absorption intenses vers 1546 cm⁻¹ et 1442 cm⁻¹ attribués respectivement aux vibrations d'élongation asymétriques et symétriques des groupements (COO⁻) de l'acide succinique déprotoné [4] [5].

Des vibrations de déformation (C-H) hors du plan caractéristiques de la phénantroline sont observées à 847 et 728 cm⁻¹, ce qui prouve la présence de la molécule de 1,10-phénantroline dans ces composés [6][7][8].

Les vibrations d'élongation des liaisons Ln-O et Ln-N apparaissent vers les faibles nombres d'onde à 423 cm⁻¹ [9], ce qui confirme la fixation des deux ligands par l'intermédiaire de leurs atomes donneurs, confirmé par l'analyse de diffraction des rayons X sur monocristal.

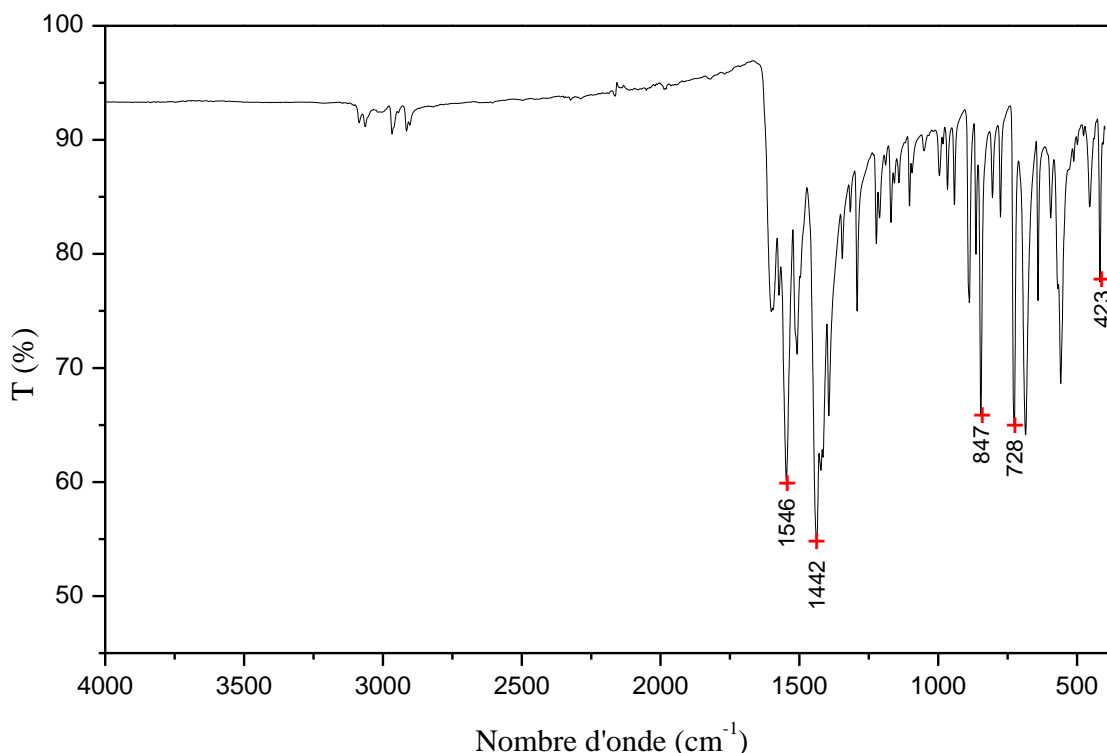


Figure V. 10: Spectres IR du composé 1.

III. 3 Analyse thermique

Le comportement thermique des polymères de coordination [Ln₂(suc)₃(phen)₂]_n a été étudié par analyse thermogravimétrique (ATG) et analyse calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

Le processus de décomposition thermique des quatre composés **1**, **2**, **3** et **4** est identique car ils sont iso-structuraux [7][10]. Par conséquent, seul le composé **1** sera étudié ici en détail.

Les courbes TG/DSC (Figure V. 11) de ces composés présentent une seule étape de perte de masse entre 335 °C et 800 °C. Ces polymères de coordination sont stable jusqu'à 335 °C, puis un pic endothermique apparaît vers 434 °C qui correspond à une perte de masse de (théorique : **56,17 %**; expérimental : **56,82 %**) attribuée à la décomposition des ligands organiques.

Après chauffage jusqu'à 1000 °C, le résidu final correspondant à un mélange de Ln₂O₃ et des traces de ligands organiques est d'environ (théorique : **48,36 %** ; expérimental : **43,18 %**).

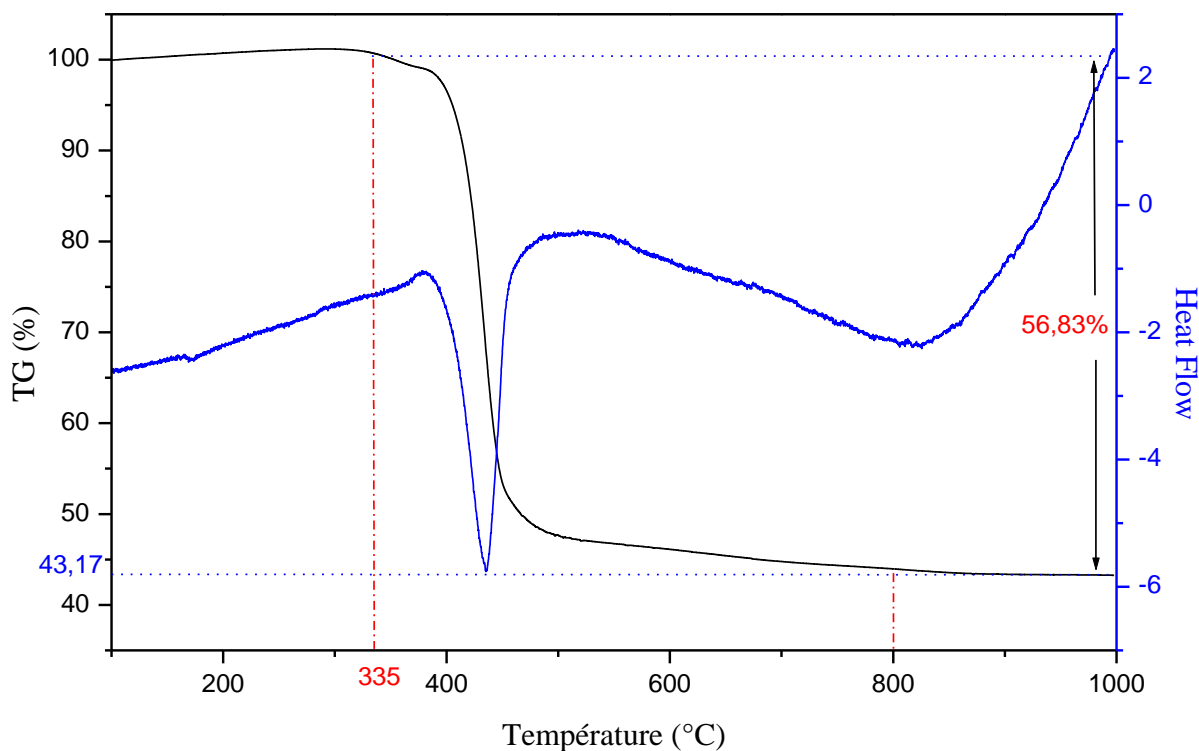


Figure V. 11: Courbes TG/DSC du composé 1.

III.4 Propriétés optiques

III. 4. 1 Propriétés luminescentes du composé $[\text{Dy}_2(\text{suc})_3(\text{phen})_2]_n$ dans le visible

La (Figure V. 12. gauche) représente le spectre d'excitation du polymère de coordination à base de Dy, soumis à une irradiation de 574 nm. L'analyse montre une large bande d'absorption centrée à 310 nm typique de la transition $^1\pi \rightarrow ^1\pi^*/^3\pi^*$ caractéristique du ligand 1,10-phénantroline [10,11], ce qui indique que ce ligand joue bien le rôle d'antenne dans ce composé.

Le spectre d'émission (Figure V. 12. droite) enregistré sous irradiation UV de 310 nm montre la présence des pics des transitions électroniques typiques de l'ion Dy^{3+} dans le domaine du visible, soient ceux à 481, 574, 659 et 765 nm assignés aux transitions électroniques $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$, $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$, $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{11/2}$ and $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$, respectivement [10,12,13].

Le spectre est dominé par la transition électronique $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ vers 574 nm, qui entraîne une émission de coloration mauve claire.

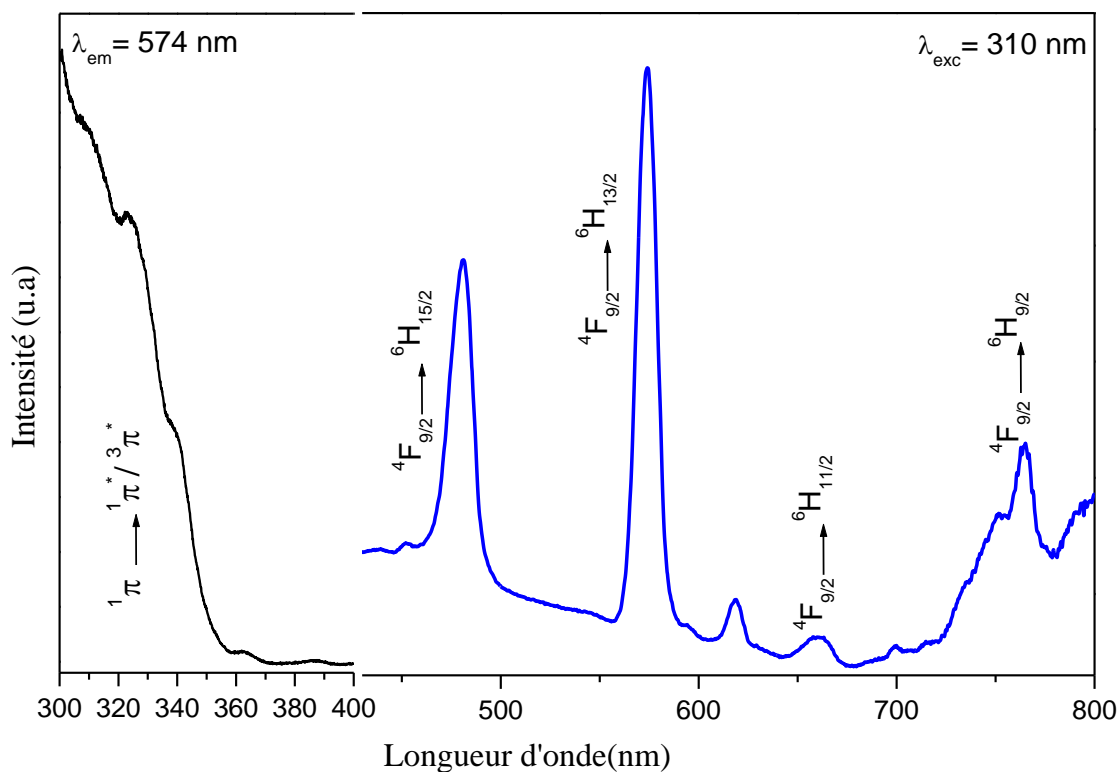


Figure V. 12: Spectres excitation/ émission du composé à base de Dy dans le visible

III. 4.2 Propriétés luminescentes du composé $[\text{Er}_2(\text{suc})_3(\text{phen})_2]_n$ dans le visible

(**Figure V. 13.** gauche) le spectre d'excitation du polymère de coordination à base d'Er présente une large bande d'absorption centrée à 300 nm attribuée à la transition $1\pi \rightarrow 1\pi^*/3\pi^*$ caractéristique du ligand 1,10-phénantroline qui révèle l'effet d'antenne efficace de ce ligand dans ce composé [10,11], cette bande a été enregistrée en irradiant l'échantillon par des rayonnements de longueur d'onde 510 nm.

Le spectre d'émission (**Figure V. 13.** droite), enregistré sous irradiation UV de 300 nm, montre deux bandes caractéristiques des transitions électroniques de l' Er^{3+} dans le domaine du visible, la première centrée à 510 nm attribuée à la transition électronique ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ et la deuxième centrée à 538 nm assignée à la transition électronique ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ [10,14,15].

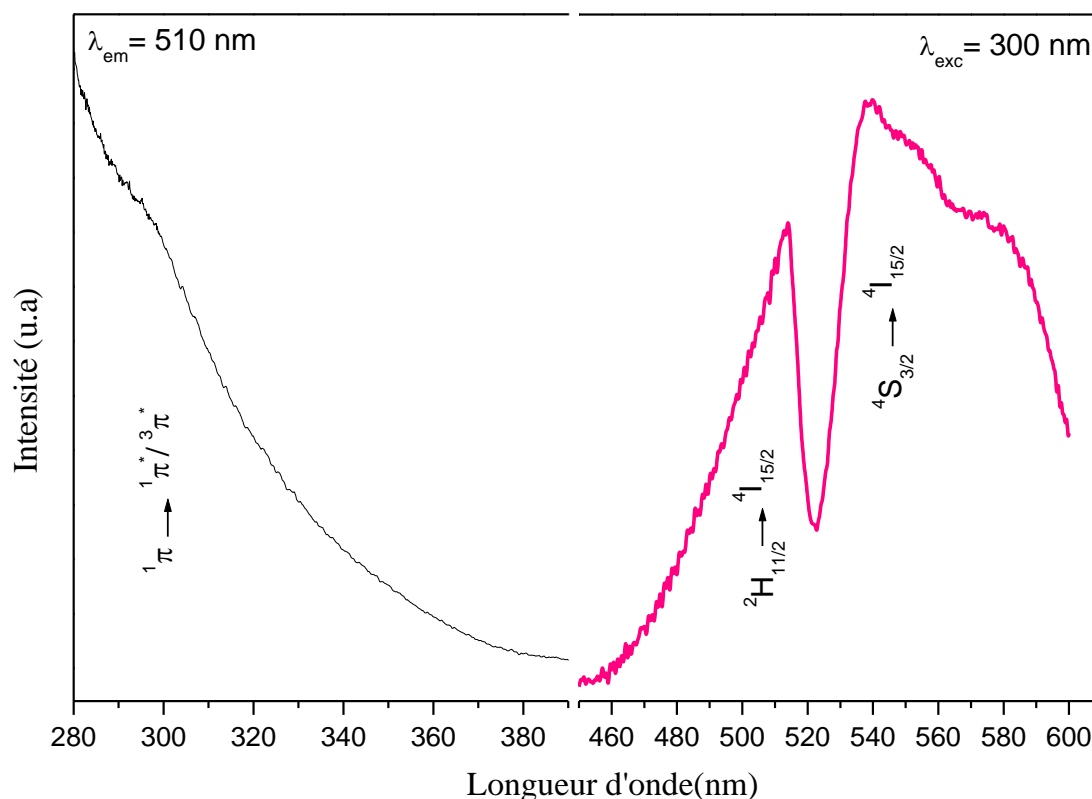


Figure V. 13: Spectres excitation/ émission du composé à base d'Er dans le visible.

IV. Conclusion

Une série de quatre (04) polymères de coordination a été synthétisée par la méthode hydrothermale. L'étude de leur structure par diffraction de RX sur monocristal a révélé la formule suivante : $[\text{Ln}_2(\text{suc})_3(\text{phen})_2]_n$ ($\text{Ln} = \text{Ho}$ (1), Dy (2), Er (3) et Yb (4)). L'analyse thermogravimétrique a montré que ces polymères de coordination sont thermiquement stables jusqu'à 335 °C.

L'étude des propriétés optiques du polymère de coordination à base de Dy et celui à base d'Er a été effectuée à l'état solide dans le domaine du visible. Les spectres d'émission de ces deux composés ont montrés de belles signatures, avec la présence de tous les pics d'émission caractéristiques de leurs transitions électroniques dans le visible. Les spectres d'absorption ont aussi présentés une importante bande d'absorption centrée à 310 nm pour le PC à base de Dy et 300 nm pour celui d'Er, attribuée aux transitions $1\pi \rightarrow 1\pi^*/3\pi^*$ typiques de la phénantroline. Ce qui témoigne que les propriétés optiques des deux composés étudiés résultent du fort effet d'antenne de la phénantroline.

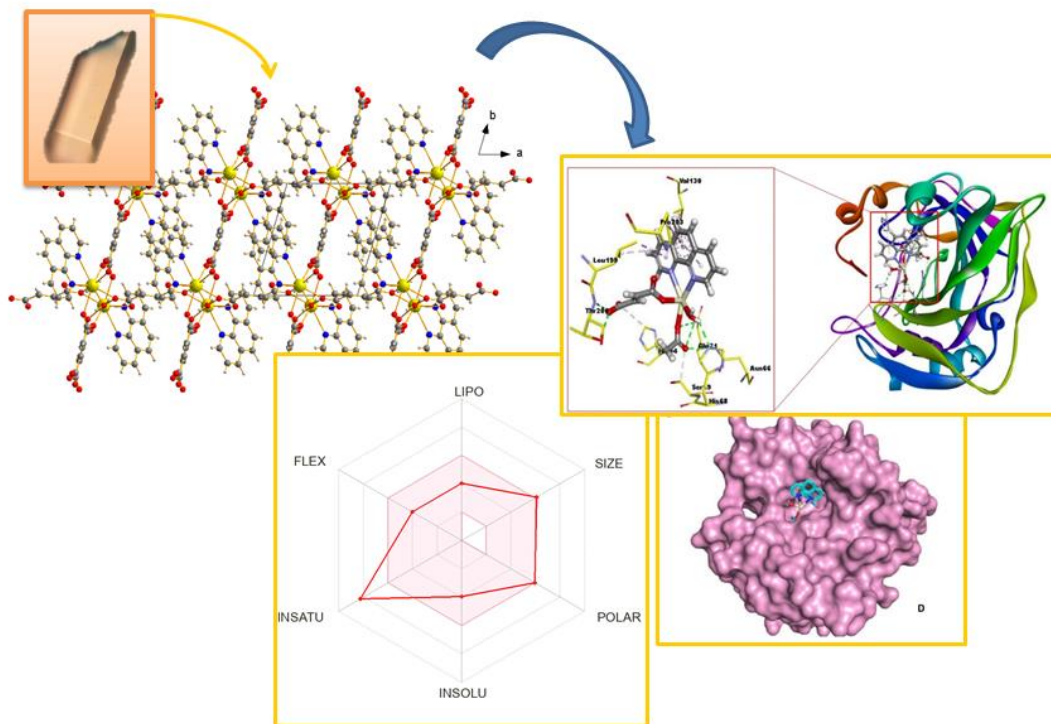
Références bibliographiques

- [1] C. Liu, H. Wen, and S. Tan, "First examples of ternary lanthanide succinate complexes: hydro-solvothermal syntheses and structures of lanthanide coordination polymers of succinic acid and 1,10-phenanthroline," *J. Mol. Struct.*, vol. 794, no. 1-3, pp. 190–195, 2006.
- [2] Y. Luo, Y. Zheng, G. Calvez, S. Freslon, K. Bernot, C. Daiguebonne, T. Roisnel and O. Guillou, "Synthesis, crystal structure and luminescent properties of new lanthanide-containing coordination polymers involving 4,4'-oxy-bis-benzoate as ligand," *CrystEngComm*, vol. 15, no. 4, pp. 706–720, 2013.
- [3] C. Piguet, J. C. G. Bünzli, G. Bernardinelli, G. Hopfgartner, and A. F. Williams, "Self-assembly and photophysical properties of lanthanide dinuclear triple-helical complexes," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 115, no. 18, pp. 8197–8206, 1993.
- [4] C. A. F. de Oliveira, F. F. da Silva, I. Malvestiti, V. R. D. S. Malta, J. D. L. Dutra, N. B. da Costa Jr., R. O. Freire, and S. Alves Jr., "Synthesis, characterization, luminescent properties and theoretical study of two new coordination polymers containing lanthanide [Ce(III) or Yb(III)] and succinate ions," *J. Mol. Struct.*, vol. 1041, pp. 61–67, 2013.
- [5] N. Rahahlia, B. Benmerad, A. Guehria-Laïdoudi, S. Dahaoui, and C. Lecomte, "Three-dimensional ionic frameworks built up from La (III) and Ce (III) succinates," *J. Mol. Struct.*, vol. 833, no. 1-3, pp. 42–48, 2007.
- [6] T. H. Yang, L. Fu, R. A. S. Ferreira, M. M. Nolasco, J. Rocha, L. D. Carlos, and F. N. Shi, "Influence of the Crystal Structure on the Luminescence Properties of Mixed Eu,La-(1,10-Phenanthroline) Complexes," *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2015, no. 29, pp. 4861–4868, 2015.
- [7] R. Maouche, S. Belaid, B. Benmerad, S. Bouacida, S. Freslon, C. Daiguebonne, Y. Suffren, G. Calvez, K. Bernot, C. Roiland, L. Le Pollès, and O. Guillou, "Luminescence properties of lanthanide complexes-based molecular alloys," *Inorganica Chim. Acta*, vol. 501, pp. 119309, 2020.
- [8] X. Li, Y. B. 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.
- [9] K. Nakamoto, *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds: part a: Theory and applications in inorganic chemistry*, 6th ed. Wiley, 2009.
- [10] R. Maouche, S. Belaid, B. Benmerad, S. Bouacida, C. Daiguebonne, Y. Suffren, S. Freslon, K. Bernot, and O. Guillou, "Highly Luminescent Europium-Based Heteroleptic Coordination Polymers with Phenanthroline and Glutarate Ligands," *Inorg. Chem.*, vol. 60, no. 6, pp. 3707–3718, 2021.
- [11] R. Maouche, S. Belaid, B. Benmerad, S. Bouacida, C. Daiguebonne, Y. Suffren, and 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, 129164, 2021.
- [12] S. V. Larionov, Y. A. Bryleva, L. A. Glinskaya, V. F. Plyusnin, A. S. Kupryakov, A. M. Agafontsev, A. V. Tkachev, A. S. Bogomyakov, D. A. Piryazev, and I. V. Korolkov, "Ln(III) complexes (Ln = Eu, Gd, Tb, Dy) with a chiral ligand containing 1.10-phenanthroline and (–)-menthol fragments: synthesis, structure, magnetic properties and photoluminescence," *Dalt. Trans.*, vol. 46, no. 34, pp. 11440–11450, 2017.
- [13] J. F. Chen et al., "Two-dimensional dysprosium(III) coordination polymer: Structure, single-molecule magnetic behavior, proton conduction, and luminescence," *Front. Chem.*, vol. 10, pp. 974914, 2022.
- [14] J. C. G. Bünzli and S. V. Eliseeva, "Basics of Lanthanide Photophysics," In *Lanthanide Luminescence*, Springer Series on Fluorescence, vol. 7, Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 1–45, 2010.
- [15] K. Nigoghossian, T. Miyashita, A. Omura, G. Yeroslavsky, D. T. Kim Dung, K. Okubo, M. Umezawa, M. Kamimura, and K. Soga, "Infrared to visible upconversion luminescence of trivalent erbium tetrafluoroborate complexes," *Opt. Mater. Express*, vol. 10, no. 7, pp. 1749, 2020.

Chapitre VI

Etude de l'activité biologique du nouveau MOF



Sommaire

Chapitre VI : Etude de l'activité biologique du nouveau MOF



I. Introduction.....	134
II. Analyse de docking moléculaire.....	135
II. 1 Préparation de la protéine et du Ce-MOF	135
II. 2 Docking du Ce-MOF	135
II. 2 Interprétation des résultats	136
III. Propriétés de ressemblance aux médicaments et analyse ADMET	139
IV. Conclusion	141
Références bibliographiques	142

Liste d'abréviations

AIH: Absorption Intestinale Humaine

AMR: Réfractivité molaire atomique

Asn66: Asparagine 66

BHE: Barrière hémato-encéphalique

Caco-2: Cancer Coli

CYP: Cytochromes P450

Gln71: Glutamine 71

HBA: Nombre d'accepteurs de liaisons-H

HBD: Nombre de donneurs de liaisons-H

hERG : (De l'anglais ; human ether-a-go-go related gene), protéine jouant le rôle de canal ionique

His68: Histidine 68

His94: Histidine 94

Leu199: Leucine 199

nRB: Nombre de liaisons rotatives

Pro203: Proline 203

Ser69: Serine 69

Thr200: Threonine 200

TPSA: surface polaire topologique

Val130: Valine 130

I. Introduction

Les polymères de coordination (PCs) ou MOFs sont aussi connus pour leur activité biologique, qui a attiré et continue d'attirer jusqu'à présent l'attention des chercheurs pour développer de nouveaux polymères de coordination qui pourront être des candidats prometteurs comme antibactériens, anti-inflammatoires et anticancéreux. Ce qui a conduit à une évolution significative dans le nombre de travaux visant des PCs présentant des propriétés biologiques [1-5].

Le cancer, une maladie complexe et multifactorielle qui se manifeste par une augmentation et une multiplication cellulaires incontrôlées, demeure un enjeu majeur pour la santé mondiale malgré les avancées en matière de diagnostic et de traitement. Le dérèglement de différents processus cellulaires, tels que la régulation du pH, est l'une des principales caractéristiques du cancer, car elle joue un rôle essentiel dans le développement de la tumeur et la formation de métastases [6-8].

L'anhydrase carbonique IX (AC IX), une enzyme transmembranaire qui a été identifiée comme étant un facteur clé dans la régulation du microenvironnement tumoral, notamment dans les conditions acides liées à l'hypoxie (inadéquation entre les besoins tissulaires en oxygène et les apports) [9]. L'AC IX est présente dans de nombreuses tumeurs solides et joue un rôle dans la survie des cellules cancéreuses, la prolifération et la formation de métastases [10].

Récemment, la recherche s'est orientée vers l'identification de nouvelles molécules qui inhibent l'activité de l'AC IX afin de perturber la croissance tumorale et stimuler les cellules cancéreuses aux traitements existants [11]. Les MOFs à base de lanthanides se sont révélés être une option prometteuse dans l'immobilisation des enzymes en raison de leur stabilité thermique et chimique exceptionnelle, ainsi que de leur fonctionnalité remarquable [12-14].

Il a été démontré que les métaux Ln peuvent potentiellement être utilisés dans le traitement de la tuberculose et la détection de biomolécules [15]. L'oxalate de cérium (Ce) a été aussi utilisé pour traiter l'hyperémèse gravidique (nausées extrêmement sévères et vomissements excessifs pendant la grossesse) [16].

Dans ce contexte, nous avons étudié l'activité biologique du nouveau MOF synthétisé à base de cérium, de formule chimique $[\text{Ce}_2(\text{fum})_3(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ **1a**.

Nous présentons dans ce chapitre les résultats de l'étude effectuée par la technique de docking moléculaire pour évaluer l'efficacité de **1a** en tant qu'inhibiteur de l'AC IX. Nous présentons aussi l'analyse des propriétés ADMET (Absorption, Distribution, Métabolisme, Excrétion et

Toxicité) de **1a** effectuée pour tester la viabilité de ce nouveau MOF en tant que candidat thérapeutique.

II. Analyse de docking moléculaire

L'analyse de docking moléculaire du Ce-MOF (**1a**) dans l'anhydrase carbonique IX (CA IX) (PDB : 5FL4) a été réalisée à l'aide de UCSF Chimera [17] et de l'algorithme AutoDockVina [18].

II. 1 Préparation de la protéine et du Ce-MOF

La structure cristalline de l'anhydrase carbonique IX a été extraite de la base de données Protein Data Bank (PDB) et préparée avec le programme Chimera en supprimant les molécules d'eau, les hétéroatomes et les entités non-protéiniques tout en conservant le ligand co-cristallisé (9FK) (**Figure IV. 1**). La structure 3D du Ce-MOF (**1a**), obtenue par DRX sur monocristal, a été convertie du format CIF au format mol2 à l'aide du logiciel OpenBabel pour l'optimisation ultérieure de la géométrie et la minimisation de l'énergie.

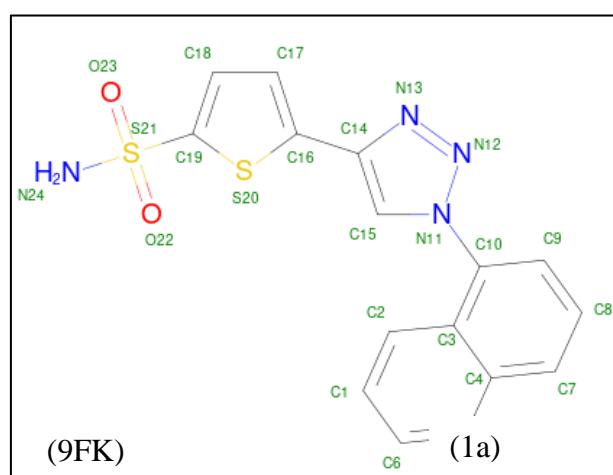


Figure VI. 1: La structure du ligand co-cristallisé (9FK).

II. 2 Docking du Ce-MOF

Les simulations de docking ont été mises en place en définissant le site de liaison basé sur l'emplacement du ligand co-cristallisé (9FK) et des paramètres de grille appropriés. AutoDockVina avec Chimera a ensuite été utilisé pour effectuer des simulations d'amarrage avec des paramètres de recherche exhaustives. Les résultats de l'amarrage ont été analysés pour identifier les modes de liaison et les interactions entre **1a** et l'anhydrase carbonique IX. En outre, une procédure de redocking a été menée pour le ligand co-cristallisé (9FK) afin de valider le protocole de docking. La visualisation et l'analyse des conformations de docking et des

interactions ont été effectuées à l'aide de Discovery studio et de Pymol pour comprendre les interactions de liaison moléculaire entre le Ce-MOF (**1a**) et l'enzyme.

II. 2 Interprétation des résultats

Avant d'effectuer les simulations de docking de **1a** avec l'anhydrase carbonique IX humaine (CAIX), une validation rigoureuse du protocole de docking moléculaire a été entreprise. L'objectif était d'obtenir la plus faible valeur d'écart quadratique moyen (RMSD) tout en conservant le même schéma d'interaction observé dans la structure cristalline et en minimisant le score d'énergie de liaison. La valeur RMSD résultante pour CAIX a été déterminée à 0,72 Å, accompagnée d'une énergie de liaison de -33,05 kJ/mol, ce qui indique un résultat de validation satisfaisant.

Les résultats de docking présentés dans le **Tableau VI. 1** révèlent des informations importantes sur les interactions de liaison entre **1a** et l'anhydrase carbonique IX humaine. Les énergies de liaison calculées pour le ligand co-cristallisé (9FK) et **1a** indiquent de fortes affinités envers le site actif de l'AC IX, avec **1a** présentant une énergie de liaison légèrement inférieure de -35,14 kJ/mol par rapport à -33,05 kJ/mol pour le ligand co-cristallisé.

Tableau VI. 1: Résultats du docking du Ce-MOF (**1a**) avec l'anhydrase carbonique IX humaine (PDB:5FL4).

Composé	Energie de liaison (kJ/mol)	Interactions Hydrogen (Distance Å)	Interactions Hydrophobes
Le ligand Co-cristallisé (9FK)	-33,05	N24-Thr200 (2,69), O23-Thr200 (3,01)	Leu199, Val130, Leu134
Ce-MOF (1a)	-35,14	O21-Asn66 (3,08), O21-Gln71(2,99), O19-Gln71 (3,07), O29-Thr200 (2,42), H17-His68 (2,27), O30-His94 (3,60) O21-Ser69 (2,99)	Leu199, Val130, Pro203

La visualisation des complexes de docking (**Figure VI. 2**) permet de comprendre l'arrangement spatial et les schémas d'interaction entre **1a** et CA IX. L'examen détaillé met

en évidence les résidus spécifiques impliqués dans la liaison hydrogène et les changements globaux de conformation induits par la liaison de **1a**.

L'analyse des interactions hydrogène permet d'élucider les résidus clés impliqués dans la liaison de **1a**. Pour le ligand co-cristallisé, les interactions avec Thr200 sont importantes, avec des distances de 2,69 Å et 3,01 Å observées. En revanche, **1a** forme des liaisons hydrogène avec plusieurs résidus, dont Asn66, His94, Gln71, His68, Ser69 et Thr200, ce qui indique un profil d'interaction plus large dans le site actif de l'AC IX.

Les interactions hydrophobes jouent un rôle crucial dans la stabilisation des complexes substrat-enzyme (le substrat dans ce cas représente le Ce-MOF). Le ligand co-cristallisé et **1a** présentent tous deux des interactions avec des résidus hydrophobes tels que Leu199 et Val130, ce qui contribue à la stabilité globale des complexes. En outre, **1a** présente des interactions avec Pro203, ce qui améliore encore son affinité de liaison.

Ces résultats obtenus sont très intéressants et offrent des perspectives pour le développement de nouveaux agents thérapeutiques ciblant l'Anhydrase Carbonique IX humaine.

Les Figures suivantes (VI. 2, VI. 3 et VI. 4) représentent les résultats de l'analyse des interactions moléculaires entre **1a** et l'anhydrase carbonique IX.

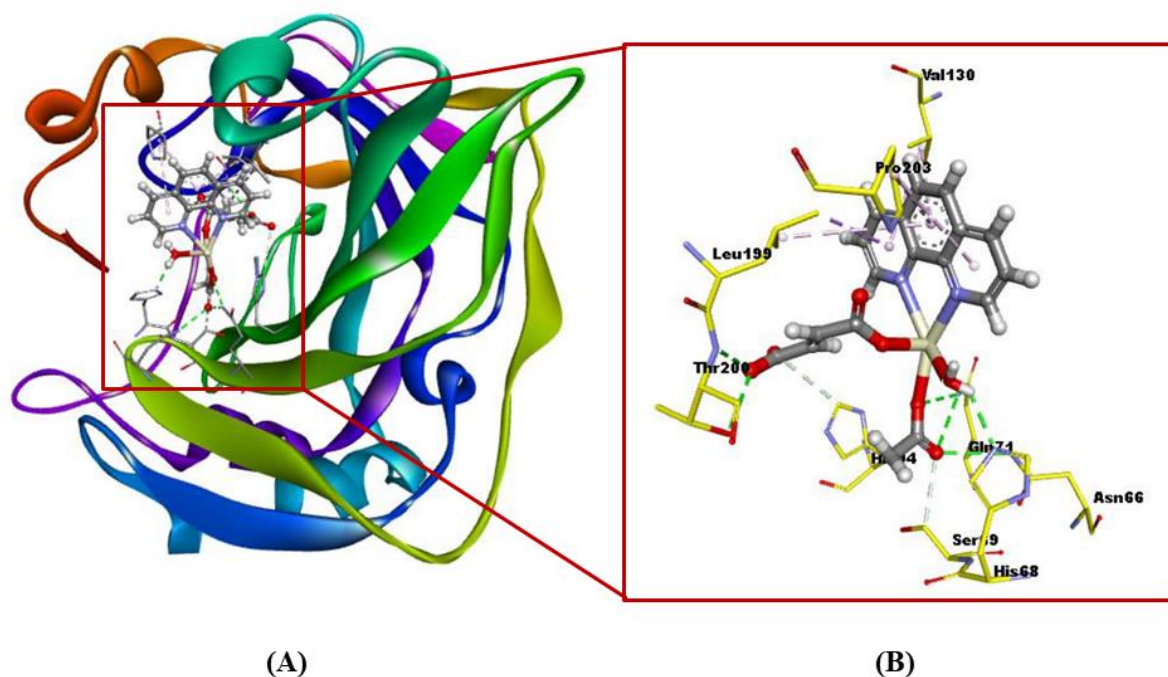


Figure VI. 2: (A) : Simulation de docking de l'anhydrase carbonique IX et **1a** analysée par Discovery Studio, (B) : Examen détaillé des schémas d'interaction entre l'anhydrase carbonique IX et **1a**, mettant en évidence les liaisons hydrogène en pointillés verts ; **1a** en bâtonnets et les résidus récepteurs en interaction en lignes jaunes.

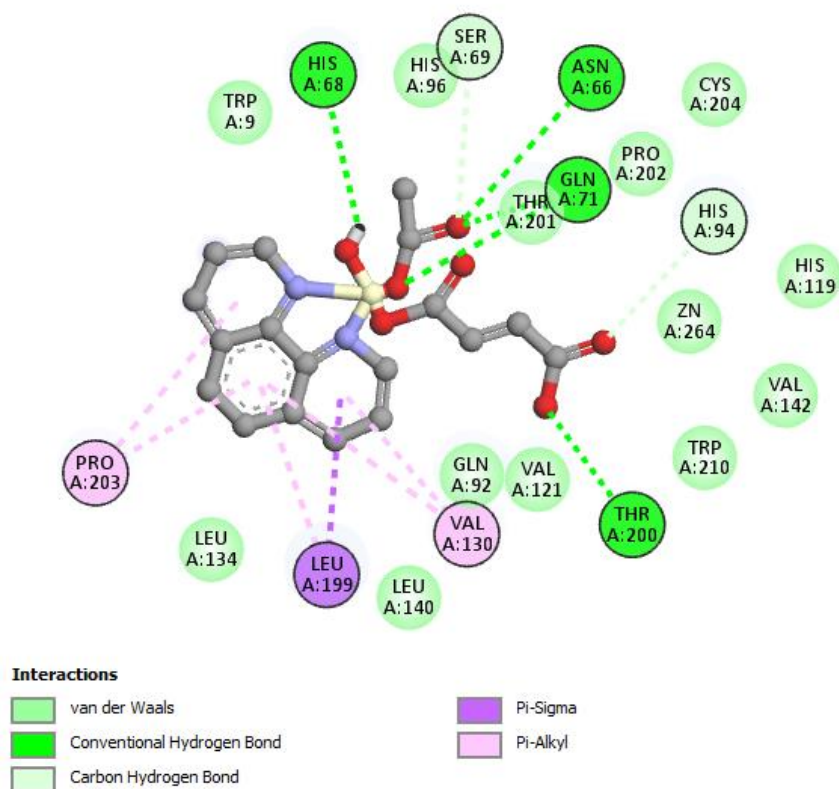


Figure VI. 3: Visualisation du complexe de docking en 2D à l'aide de Discovery Studio, avec diverses représentations d'interactions.

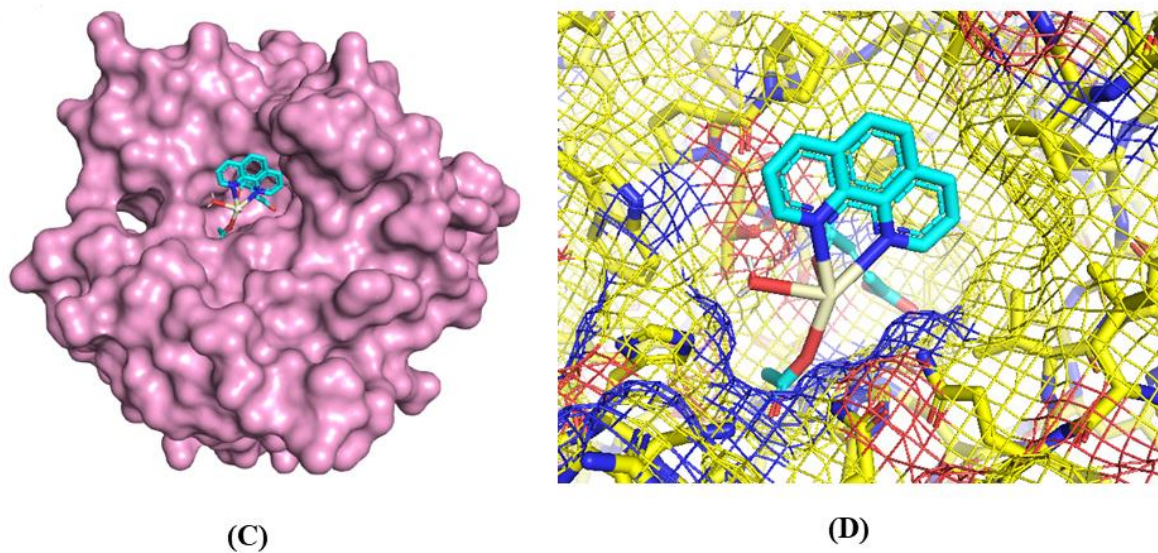


Figure VI. 4: (C) : représentation de l'interface d'interaction. (D) : Vue de la surface du maillage de **1a** et de l'anhydrase carbonique IX à l'aide de PyMOL.

III. Propriétés de ressemblance aux médicaments et analyse ADMET

Les propriétés de ressemblance aux médicaments et les caractéristiques ADMET de **1a** ont été évaluées afin de déterminer son potentiel en tant que candidat thérapeutique (**Tableau VI. 2**). Notre analyse a révélé des attributs physicochimiques favorables, notamment un poids moléculaire (PM) de 510,43 g/mol, une faible valeur LogP de 0,58 et une solubilité modérée (LogS) de - 4,43. En outre, il présente un nombre modéré d'accepteurs (HBA) et de donneurs (HBD) de liaisons hydrogène, ce qui suggère un potentiel d'interactions favorable avec les cibles biologiques et s'aligne sur la règle des cinq de Lipinski [19], ainsi que sur les critères de Veber [20] et d'Egan [21].

Les résultats de cette étude montrent une compatibilité avec les paramètres de ressemblance aux médicaments et renforcent le profil de similarité médicamenteuse favorable de **1a**, indiquant son potentiel en tant que candidat thérapeutique viable.

Tableau VI. 2: Les propriétés de ressemblance aux médicaments de **1a**.

	MW g/mol	LogP	Log S	HBA	HBD	TPSA (\AA^2)	AMR	nRB	Lipinski	Ghose	Veber	Egan
1a	510,43	0,58	- 4,43	7	1	88,76	91,92	6	Oui	Non	Oui	Oui

HBD: Nombre de donneurs de liaisons-H; HBA: Nombre d'accepteurs de liaisons-H; nRB : Nombre de liaisons rotatives; AMR: Réfractivité molaire atomique

Le diagramme radar de biodisponibilité (**Figure VI. 5**) met également en évidence l'espace physicochimique optimal pour les candidats-médicaments, Les résultats montrent un score de biodisponibilité favorable pour **1a** qui se situe dans la zone souhaitable pour les propriétés clés à savoir, la lipophilie, la taille, la polarité, la solubilité, l'insaturation et la flexibilité.

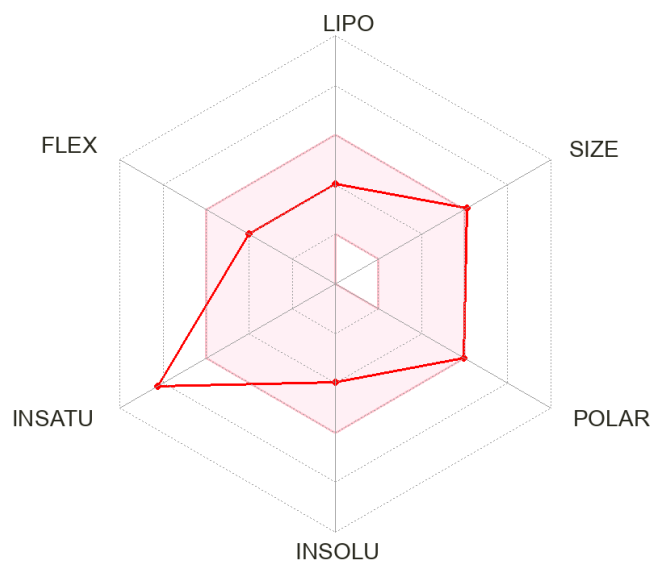


Figure VI. 5: Espace physicochimique pour **1a** présenté dans l'analyse radar de biodisponibilité. La zone rose définit la plage optimale pour chaque propriété, à savoir la lipophilie, la taille, la polarité, la solubilité, l'insaturation et la flexibilité

En ce qui concerne les propriétés ADMET décrites dans le **Tableau VI. 3**, **1a** présente des caractéristiques prometteuses en matière d'absorption, de distribution, de métabolisme, d'excrétion et de toxicité. En ce qui concerne l'absorption, le ligand **1a** présente une perméabilité moyenne à travers les cellules Caco-2 et l'absorption intestinale humaine (AIH), ce qui indique un potentiel d'absorption gastro-intestinale. Bien que sa capacité à pénétrer la barrière hémato-encéphalique (BHE) soit élevée, ce qui suggère la possibilité d'une activité sur le système nerveux central.

Sur le plan métabolique, **1a** présente une inhibition minimale des principales isoenzymes du cytochrome P450 (CYP) (CYP1A2, CYP2C19, CYP2C9 et CYP2D6), à l'exception du CYP3A4, pour lequel il agit comme un inhibiteur. Cette inhibition du CYP3A4 peut influencer les interactions médicamenteuses et la clairance métabolique, un aspect essentiel à prendre en compte dans les études cliniques.

Du point de vue de l'excrétion, **1a** présente une faible clairance (Cl), ce qui indique une longue exposition systémique et une accumulation potentielle.

En outre, l'hépatotoxicité suscite des inquiétudes, comme le montre sa réponse positive aux tests d'hépatotoxicité. Bien qu'il ne présente pas de génotoxicité (mutagenèse d'Ames) ni de sensibilisation cutanée, les effets hépatotoxiques observés doivent être considérés avec précaution.

Tableau VI. 3: Les propriétés ADMET de **1a**.

	Critères	Evaluation
Absorption-Distribution	Pénétration BHE	Elevée
	Caco2	Moyenne
	Absorption intestinale humaine	Moyenne
Métabolisme	Inhibition du CYP1A2	Non
	Inhibition du CYP2C19	Non
	Inhibition du CYP2C9	Non
	Inhibition du CYP2D6	Non
	Inhibition du CYP3A4	Oui
Excrétion	Clairance	Faible
Toxicité	hERG	Non
	Mutagenèses d'Ames	Non
	Sensibilisation cutanée	Non
	Cancérogénicité	Non
	Hepatotoxicité	Oui
	Corrosion oculaire	Non
	Toxicité respiratoire	Non

IV. Conclusion

L'étude par docking moléculaire des propriétés biologiques du nouveau Ce-MOF de formule chimique [Ce₂(phen)₂(fum)₃(H₂O)₂]_n (**1a**) a révélé des interactions prometteuses et une forte affinité entre **1a** et l'Anhydrase Carbonique IX (AC IX), avec un large profil d'interaction dans le site actif de l'enzyme (AC IX) en formant des liaisons avec un nombre important de résidus.

Les résultats de l'évaluation des propriétés de ressemblance aux médicaments et des caractéristiques ADMET, renforce le profil de similarité médicamenteuse de **1a**, indiquant son potentiel en tant que candidat thérapeutique viable. **1a** a montré des caractéristiques prometteuses en termes d'absorption, de distribution, de métabolisme, d'excrétion et de toxicité. Cependant, les effets hépatotoxiques ainsi que la capacité élevée de **1a** à pénétrer la barrière hémato-encéphalique (BHE) remarquables doivent être considérés avec précautions lors des études cliniques.

Ces résultats ouvrent la voie à de futures études visant à optimiser **1a** et à développer de nouveaux agents thérapeutiques anticancéreux ciblant l'AC IX humaine.

Références bibliographiques

- [1] M. Aghaee, K. Mohammadi, P. Hayati, P. Sharafi-Badr, F. Yazdian, A. G. Alonso, S. Rostamnia, F. Eshghi "A novel 3D Ag (I) metal-organic coordination polymer (Ag-MOCP): Crystallography, Hirshfeld surface analysis, antibacterial effect and molecular docking studies," *J. Solid State Chem.*, vol. 310, pp. 123013, 2022.
- [2] A. Das, P. Sharma, A. Frontera, M. Barcelo-Oliver, A. K. Verma, R. S. Ahmed, S. Hussain, and M. K. Bhattacharyya, "Supramolecular assemblies involving biologically relevant antiparallel π -stacking and unconventional solvent driven structural topology in maleato and fumarato bridged Zn(II) coordination polymers: antiproliferative evaluation and theoretical," *New J. Chem.*, vol. 45, no. 29, pp. 13040–13055, 2021.
- [3] A. V. Gurbanov, F. Firoozbakht, N. Pourshirband, P. Sharafi-Badr, P. Hayati, B. Souri, F. Eshghi, W. Kaminsky, G. Mahmoudi, F. Verpoort, and Z. Mehrabadi, "A new 1D Mn(II) coordination polymer: Synthesis, crystal structure, hirshfeld surface analysis and molecular docking studies," *Heliyon*, vol. 10, no. 8, pp. e29565, 2024.
- [4] L. Xu, L. Huang, Y. Lu, and X. Chen, "Retracted: Luminescent In(III)-based coordination polymer for selectively sensing $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, antibacterial and anti-inflammatory effect on the infectious abortion," *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 52, no. 3, pp. 178–187, 2020.
- [5] G. Nie, Y. Mao, Z. Lva, M. Lv, W. Caoa, Y. Song, Y. Hong, H. Wang, and J. Yi, "Mixed-ligand Cu(II)-containing coordination polymer based on V-shape carboxylate and pyridinyl co-linkers: structural insights, molecular docking and anti-breast cancer activity evolution," *J. Exp. Nanosci.*, vol. 14, no. 1, pp. 160–170, 2019.
- [6] C. Schiliro and B. L. Firestein, "Mechanisms of Metabolic Reprogramming in Cancer Cells Supporting Enhanced Growth and Proliferation," *Cells*, vol. 10, no. 5, pp. 1056, 2021.
- [7] A. Pulumati, A. Pulumati, B. S. Dwarakanath, A. Verma, and R. V. L. Papineni, "Technological advancements in cancer diagnostics: Improvements and limitations," *Cancer Rep.*, vol. 6, no. 2, pp. e1764, 2023.
- [8] B. J. Czowski, R. Romero-Moreno, K. J. Trull, and K. A. White, "Cancer and pH Dynamics: Transcriptional Regulation, Proteostasis, and the Need for New Molecular

- Tools," *Cancers (Basel)*, vol. 12, no. 10, pp. 2760, 2020.
- [9] S. Pastorekova and R. J. Gillies, "The role of carbonic anhydrase IX in cancer development: links to hypoxia, acidosis, and beyond," *Cancer Metastasis Rev.*, vol. 38, no. 1–2, pp. 65–77, 2019.
- [10] J. Pastorek and S. Pastorekova, "Hypoxia-induced carbonic anhydrase IX as a target for cancer therapy: From biology to clinical use," *Semin. Cancer Biol.*, vol. 31, pp. 52–64, 2015.
- [11] S. Kalinin, A. Malkova, T. Sharonova, V. Sharoyko, A. Bunev, C. T. Supuran, and M. Krasavin, "Carbonic Anhydrase IX Inhibitors as Candidates for Combination Therapy of Solid Tumors," *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 22, no. 24, pp. 13405, 2021.
- [12] N. C. Martinez-Gomez, H. N. Vu, and E. Skovran, "Lanthanide Chemistry: From Coordination in Chemical Complexes Shaping Our Technology to Coordination in Enzymes Shaping Bacterial Metabolism," *Inorg. Chem.*, vol. 55, no. 20, pp. 10083–10089, 2016.
- [13] B. Sadhu and V. Mishra, "The coordination chemistry of lanthanide and actinide metal ions with hydroxypyridinone-based decoration agents: orbital and density based analyses," *Dalt. Trans.*, vol. 47, no. 46, pp. 16603–16615, 2018.
- [14] D. Hong and H.-M. Zhao, "Eu(III)-coordination polymer: inhibitory activity on cervical cancer via inducing ROS mediated apoptosis," *Drug Dev. Ind. Pharm.*, vol. 46, no. 12, pp. 1919–1926, 2020.
- [15] C. H. Evans, *Biochemistry of the Lanthanides*, Springer Science & Business Media, New York, vol. 8, 1990.
- [16] S. V. Eliseeva and J.-C. G. Bünzli, "Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, no. 1, pp. 189–227, 2010.
- [17] E. F. Pettersen, T. D. Goddard, C. C. Huang, G. S. Couch, D. M. Greenblatt, E. C. Meng, and T. E. Ferrin, "UCSF Chimera—A visualization system for exploratory research and analysis," *J. Comput. Chem.*, vol. 25, no. 13, pp. 1605–1612, 2004.
- [18] O. Trott and A. J. Olson, "AutoDock Vina: Improving the speed and accuracy of docking with a new scoring function, efficient optimization, and multithreading," *J.*

Comput. Chem., vol. 31, no. 2, pp. 455–461, 2010.

- [19] V. Ivanović, M. Rančić, B. Arsić, and A. Pavlović, "Lipinski's rule of five, famous extensions and famous exceptions", *Popular Scientific Article*, vol. 3, no. 1, pp. 171–177, 2020.
- [20] D. F. Veber, S. R. Johnson, H-Y. Cheng, B. R. Smith, K. W. Ward, and K. D. Kopple, "Molecular properties that influence the oral bioavailability of drug candidates", *Journal of Medicinal Chemistry*, vol. 45, no. 12, pp. 2615–2623, 2002.
- [21] W. J. Egan, K. M. Merz, and J. J. Baldwin, "Prediction of drug absorption using multivariate statistics", *Journal of Medicinal Chemistry*, vol. 43, no. 21, pp. 3876–3877, 2000.

[Conclusion générale]

Conclusion générale

L'objectif du présent projet de thèse est de synthétiser de nouveaux polymères de coordination (PCs) à base de terres rares, de les identifier et d'étudier leurs propriétés optiques et biologiques.

Dans notre travail, nous avons suivi la stratégie, développée récemment dans notre laboratoire (LPCMC), qui consiste à associer un ligand rigide et un ligand flexible pour la formation de polymères de coordination. Pour ce faire, nous avons sélectionné la 1,10-phénantroline comme ligand rigide et l'acide fumarique ou succinique en tant que ligand flexible. Cette approche a permis de synthétiser quatre séries de polymères de coordination à base de terres rares par voie hydrothermale.

Les trois premières séries (**a**, **b** et **c**) ont été préparées à partir de $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, de phénantroline et d'acide fumarique. La résolution structurale par DRX sur monocristal des deux premières séries (**a** et **b**) a révélé que les deux structures cristallisent dans le système triclinique, groupe d'espace $P\bar{1}$ et présentent les formules suivantes : $[\text{Ln}_2(\text{fum})_3(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ ($\text{Ln} = \text{Ce}$ (**1a**), Pr (**2a**) et Nd (**3a**)) pour la série **a** et $[\text{Ln}_2(\text{fum})_3(\text{phen})_2]_n$ ($\text{Ln} = \text{Yb}$ (**1b**) et Er (**2b**)) pour la série **b**. Ces deux séries de composés ont été caractérisées par spectroscopie IR, diffraction des RX sur poudre et leur comportement thermique a été étudié par analyse ATG/ATD. L'analyse thermique a montré que les deux séries de PCs sont stables jusqu'à 300 °C et 340 °C pour la série **a** et **b** respectivement. L'étude des propriétés optiques des composés émettant dans le domaine du visible a été menée par l'enregistrement de leurs spectres d'excitation et d'émission. Les spectres d'émission ont montrés de belles signatures avec l'apparition de tous les pics caractéristiques des transitions électroniques des Ln^{3+} en question.

Les composés de la troisième série (**c**) ont été caractérisés par spectroscopie IR et diffraction des RX sur poudre. Leur structure n'a pas été résolue car nous n'avons pas réussi à l'obtenir sous forme de monocristaux adéquats pour l'analyse de DRX sur monocristal. Cette série de quatre composés a été obtenue avec les ions Ln^{3+} suivants : Dy , Eu , Sm et Tb . Nous avons étudié leurs propriétés optiques dans le visible en enregistrant leurs spectres d'excitation et d'émission qui ont tous montrés de très belles signatures. Les mesures de leur durées de vie ont révélées des valeurs très intéressantes qui ont été estimées à 8,82 μs pour **1c** (Dy^{3+}) ; 1,6917 ms pour **2c** (Eu^{3+}) ; 9,67 μs pour **3c** (Sm^{3+}) et 0,54584 ms pour **4c** (Tb^{3+}), ces valeurs sont comparables ou

parfois meilleures que celles déjà rapportées dans la littérature pour les composés de coordination luminescents à base de Ln^{3+} .

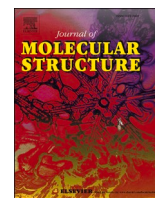
La quatrième série a été élaborée à partir de $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, de phénantroline et d'acide succinique. La résolution structurale par DRX sur monocristal a révélé que les PCs de cette série de formule $[\text{Ln}_2(\text{suc})_3(\text{phen})_2]_n$ ($\text{Ln} = \text{Ho}$ (1), Dy (2), Er (3) et Yb (4)) cristallisent dans le système triclinique et groupe d'espace $P \bar{1}$. Les composés de cette série ont été caractérisés par spectroscopie IR, diffraction des RX sur poudre et leur stabilité thermique a été étudiée par analyse ATG/ATD qui a montré que ces PCs sont stables thermiquement jusqu'à 335 °C. Les propriétés optiques des PCs avec des Ln^{3+} émettant dans le visible ont été aussi étudiées. Les spectres d'émission ont également montrés de belles signatures avec l'apparition de tous les pics caractéristiques des transitions électroniques des Ln^{3+} en question.

Nous avons également étudié les propriétés biologiques du PC à base de Ce^{3+} (de la série **a**) $[\text{Ce}_2(\text{fum})_3(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ par docking moléculaire afin d'évaluer son pouvoir inhibiteur contre l'anhydrase carbonique IX humaine (AC IX). Les résultats ont révélés des interactions prometteuses entre ce PC et AC IX suggérant son potentiel en tant qu'inhibiteur de cette enzyme. Les résultats de l'étude des propriétés de ressemblance aux médicaments et des caractéristiques ADMET (Absorption, Distribution, Métabolisme, Excrétion et Toxicité) ont confirmé la viabilité de notre composé en tant que nouveau candidat thérapeutique.

Au terme de cette étude, nous confirmons que l'approche qui consiste à associer un ligand rigide et un ligand flexible est efficace et nous a permis d'obtenir des structures intéressantes présentant des propriétés optiques et biologiques.

Les propriétés luminescentes obtenues pour ces composés sont très intéressantes et pourraient leur permettre de trouver des applications dans le domaine de la détection et la lutte contre la contrefaçon. En perspectives, nous prévoyons de poursuivre l'optimisation de la cristallisation des composés de la série **c** qui correspond aux ions les plus luminescents. Il serait intéressant aussi de synthétiser des composés hétéro-nucléaires afin d'étudier les transferts d'énergie entre les centres métalliques.

La première approche de l'étude des propriétés biologiques par docking moléculaire du PC à base de cérium a donné des résultats très encourageant. Nous envisageons de poursuivre cette étude avec tous nos composés en vue d'une application en thérapeutique.



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

Yasmine Cheddani^a, Ouided Benslama^b, Roza Maouche^a, Rafika Bouchene^{c,d}, Sofiane Bouacida^{c,e}, Magali Allain^f, Belkacem Benmerad^a, Sabrina Belaid^{a,*}

^a Université de Bejaia, Faculté des Sciences Exactes, Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux et Catalyse, Bejaia 06000, Algeria

^b Laboratory of natural substances, biomolecules, and biotechnological applications. Department of Natural and Life Sciences. Larbi Ben M'Hidi University, Oum El Bouaghi 04000, Algeria

^c Département Sciences de la Matière, Faculté des Sciences Exactes et Sciences de la Nature et de la Vie, Université d'Oum El Bouaghi, Oum El Bouaghi 04000, Algeria

^d Laboratoire des Sciences Analytiques, Matériaux et Environnement, Université d'Oum El Bouaghi, Oum El Bouaghi 04000, Algeria

^e Unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale, CHEMS, Université des frères Mentouri, Constantine 1, 25000, Algeria

^f Université d'Angers, CNRS, MOLTECH-Anjou, SFR MATRIX, Angers F-49000, France

ARTICLE INFO

Keywords:

Cerium MOF
1,10-phenanthroline
Fumaric acid
Carbonic anhydrase IX
Molecular docking
ADMET

ABSTRACT

In this study, a novel Cerium-based MOFs with 1,10-phenanthroline (phen) and fumaric acid (H₂fum) has been hydrothermally synthesized as single crystal structurally characterized by X-ray diffraction, IR spectroscopy and ATG measurements. This compound corresponds to the formula: [Ce₂(phen)₂(fum)₃(H₂O)₂]_n (**I**), it crystallizes in the triclinic system with space group $P\bar{1}$, with the following parameters: $a = 9.062(1) \text{ \AA}$, $b = 10.0608(5) \text{ \AA}$, $c = 10.603(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 72.545(6)^\circ$, $\beta = 77.57(1)^\circ$, $\gamma = 69.959(6)^\circ$, $V = 859.49(14) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$.

The structure revealed 2D bridged polymeric chains where the adjacent Ce(III) atoms are bridged by fumarate linkers with a mean intermetallic distance of about 9.36 Å. H···O bonds link the 2D sheets leading to a pseudo 3D network, while the stability of the structure is assured by a weak π - π stacking between parallel and opposed phen ligands.

The Ce³⁺ cation is nona-coordinated and it is in a distorted tricapped trigonal prism geometry.

Hirshfeld surface analysis was used to investigate the non-covalent intermolecular interactions and the dominant H···O, H···C and H···H contacts were quantified. The thermal properties of the considered coordination polymer (**I**) are also discussed and disclose that (**I**) is stable up to 300 °C. Besides, this study explores the potential of (**I**) as an inhibitor of the carbonic anhydrase IX enzyme (CA IX), a critical player in tumor microenvironment regulation. Through molecular docking simulations, we elucidate the binding interactions between (**I**) and CA IX, the results suggest the efficiency of (**I**) as a CA IX inhibitor. Moreover, we assessed the drug-likeness properties and ADMET characteristics of (**I**), providing valuable insights for its potential as a therapeutic agent.

1. Introduction

Lanthanides (Ln) include the rare-earth elements. The "earth" in the name "rare earths" is historically associated with the difficulty that chemists had in isolating them in a chemical form other than oxide-type

minerals. The "rare" description recalls their low concentration in ores, although the natural abundance is generally greater than that of silver or gold [1]. Lanthanides are key metals group for applications in advanced materials, catalysis, imaging agents and lasers. They have also shown extremely high application value in the field of biomedicine [2,3]. In

Abbreviations: CA IX, Carbonic Anhydrase IX; ADMET, Absorption, Distribution, Metabolism, Excretion, and Toxicity; DT, Differential Thermal; Asn66, Asparagine 66; His94, Histidine 94; Gln71, Glutamine 71; His68, Histidine 68; Ser69, Serine 69; Thr200, Threonine 200; Leu199, Leucine 199; Val130, Valine 130; Pro203, Proline 203; HBA, H-Bond Acceptors; HBD, H-Bond Donors; nRB, number Rotatable Bonds; AMR, Atom Molar Refractivity; Caco-2, Cancer Coli; HIA, Human Intestinal Absorption; BBB, Blood-Brain Barrier; CYP, Cytochromes P450.

* Corresponding author.

E-mail address: sabrina.belaid@univ-bejaia.dz (S. Belaid).

<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.138590>

Received 4 April 2024; Received in revised form 2 May 2024; Accepted 9 May 2024

Available online 9 May 2024

0022-2860/© 2024 Elsevier B.V. All rights are reserved, including those for text and data mining, AI training, and similar technologies.

Table 1

Crystal and final structure refinement data for (I).

Formula	C ₃₆ H ₂₆ Ce ₂ N ₄ O ₁₄
Formula weight (g.mol ⁻¹)	1018.85
Crystal system	Triclinic
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$
a (Å)	9.062(1)
b (Å)	10.0608(5)
c (Å)	10.603(1)
α (°)	72.545(6)
β (°)	77.57(1)
γ (°)	69.959(6)
V (Å ³)	859.49(14)
Z, Z'	Z: 2, Z': 1
D _c (g.cm ⁻³)	1.968
T (K)	293 (2)
μ (Mo-K α) (mm ⁻¹)	2.695
θ range for data collection (°)	4.061–29.993
F(000)	498
Data collected / unique	20,142 / 4988
R ₁ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0219
wR ₂ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0399
R ₁ (all data)	0.0327
wR ₂ (all data)	0.0416
S	1.028
CCDC number	2,343,651

that context, cerium oxalate has been used to treat hyperemesis gravidarum [4]. Furthermore, some Ln have showed antimicrobial properties and can potentially be used in tuberculosis and leprosy treatments [5]. Thanks to their intrinsic luminescent capabilities, some bioprobes based on lanthanide elements have been synthesized to detect biomolecules [4].

In recent times, Metal-Organic Frameworks (MOFs) have received much attention as highly organized hybrid organic-inorganic materials made of a particular metal ion and organic linker assembled by coordination bonds to form an infinite crystalline network [6,7], with fascinating structure [8,9]. MOFs have attracted extensive attention due to their outstanding characteristics, such as good crystallinity, remarkable multifunctionality, chemical stability, tunable topological structure, large specific surface areas and porosity. Therefore, they have real-world applications in various fields, including nonlinear optics [10–12], magnetism [13,14], storage [15], catalysis [16–19], drug delivery and cancer therapy [20–23].

Cancer, a complex and multifactorial disease characterized by uncontrolled cell growth and proliferation, remains a significant global health challenge [24]. Despite advancements in diagnosis and treatment, cancer stills one of the biggest challenge of healthcare systems worldwide [25]. One of the key hallmarks of cancer is the dysregulation of various cellular processes, including pH regulation, which plays a crucial role in tumor progression and metastasis [26]. Carbonic anhydrase IX (CA IX), a transmembrane enzyme, has emerged as a pivotal player in tumor microenvironment regulation, particularly in acidic conditions associated with hypoxia [27]. Overexpressed in a wide range of solid tumors, CA IX contributes to cancer cell survival, invasion, and metastasis, making it an opportunity for anticancer therapy [28]. Inhibition of CA IX activity is a promising strategy to disrupt tumor growth and sensitize cancer cells to existing treatments [29].

Recently, identifying novel molecules inhibiting CA IX activity has become a growing trend of research. Lanthanide-based MOFs have emerged as a promising support material for enzymatic immobilization compounds due to their high thermal and chemical stabilities and high

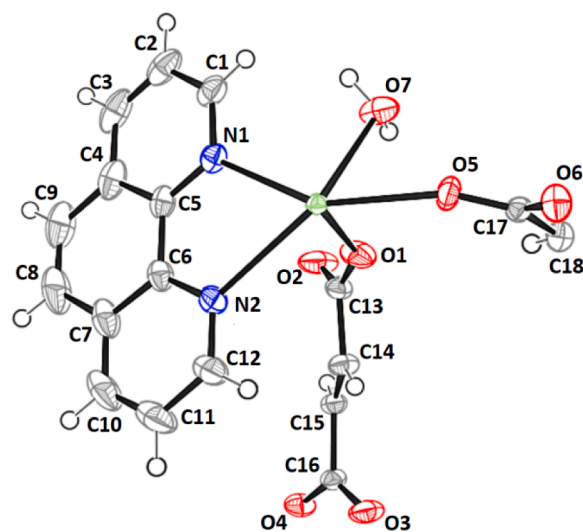


Fig. 2. Asymmetric unit of (I). The thermal ellipsoids depict 50 % of the probability level of the atoms.

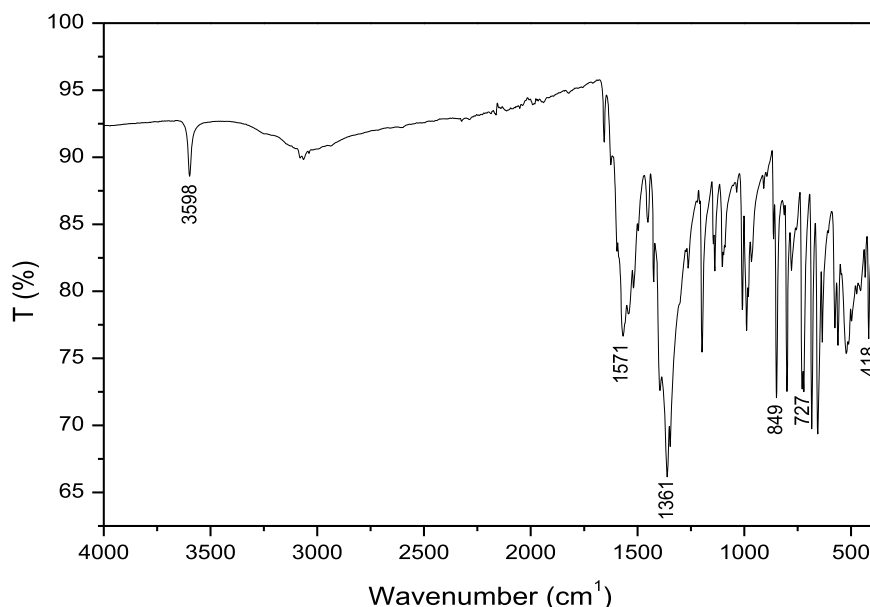


Fig. 1. IR spectrum of (I).

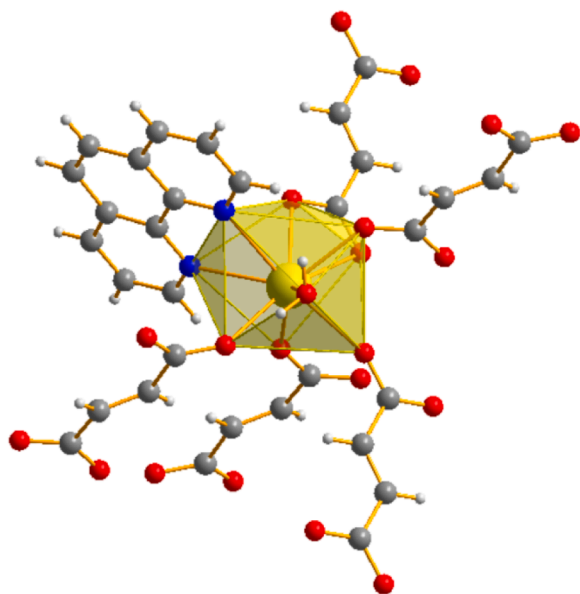


Fig. 3. Coordination polyhedron of Ce³⁺ion in (I).

Table 2
Selected geometric parameters in (I).

Ce-O ₁	2.4032(15)	Ce-O ₆	2.5883(15)
Ce-O ₃	2.4522(14)	Ce-O ₇	2.6031(14)
Ce-O ₄	2.4753(13)	Ce-N ₁	2.6686(17)
Ce-O ₅	2.8132(15)	Ce-N ₂	2.7319(16)
Ce-O ₅	2.4761(14)		
O ₁ -Ce-O ₃	84.98(5)	O ₄ -Ce-O ₆	72.70(5)
O ₁ -Ce-O ₄	133.15(5)	O ₄ -Ce-O ₇	66.01(5)
O ₁ -Ce-O ₅	155.54(5)	O ₄ -Ce-N ₁	84.90(5)
O ₁ -Ce-O ₅	92.73(5)	O ₄ -Ce-N ₂	134.68(5)
O ₁ -Ce-O ₆	140.98(5)	O ₅ -Ce-O ₅	77.02(5)
O ₁ -Ce-O ₇	67.21(5)	O ₅ -Ce-O ₆	124.24(5)
O ₁ -Ce-N ₁	81.27(5)	O ₅ -Ce-O ₇	75.89(5)
O ₁ -Ce-N ₂	73.74(5)	O ₅ -Ce-N ₁	150.97(5)
O ₃ -Ce-O ₄	133.18(5)	O ₅ -Ce-N ₂	144.06(5)
O ₃ -Ce-O ₅	72.64(5)	O ₆ -Ce-O ₅	48.02(4)
O ₃ -Ce-O ₅	70.82(5)	O ₆ -Ce-O ₇	128.77(5)
O ₃ -Ce-O ₆	93.99(5)	O ₆ -Ce-N ₁	71.73(5)
O ₃ -Ce-O ₇	136.50(5)	O ₆ -Ce-N ₂	68.75(5)
O ₃ -Ce-N ₁	134.28(5)	O ₇ -Ce-O ₅	129.33(4)
O ₃ -Ce-N ₂	73.11(5)	O ₇ -Ce-N ₁	75.60(5)
O ₄ -Ce-O ₅	78.62(5)	O ₇ -Ce-N ₂	124.99(5)
O ₄ -Ce-O ₅	67.17(4)	N ₁ -Ce-N ₂	61.19(5)

level of functionality [30,31]. Lanthanides are special metals group with electron shell [Xe]4d¹6s². They are usually stable as trivalent ions, except for cerium and europium, which can exist as quadrivalent and bivalent species, respectively. Chemistry of cerium depends strongly on its oxidation state. Ce (III) exhibits properties typically observed for rare earth elements, while Ce (IV) is mostly known for its oxidation behavior [32,33].

In this study, we aim to explore the potential of a novel cerium-based MOF compound; [Ce₂(phen)₂(fum)₃(H₂O)₂]_n (I); as an inhibitor of CA IX using computational docking techniques. We have chosen fumaric acid (H₂fum), as a bridging ligand suitable for the formation of coordination polymers [34-36] and 1,10-phenanthroline (phen) widely used in the development of complexes with chemotherapeutic and biological potentials [37-40]. To our knowledge, there is only one research study which considered the combination of these two ligands for the development of lanthanide based MOFs [41]. Additionally, we seek to assess the drug-likeness properties and ADMET characteristics of (I) to evaluate its potential as a therapeutic agent. By computationally modeling the interactions between (I) and CA IX and analyzing its drug-likeness

and ADMET properties, we aim to elucidate the binding mechanisms and assess the inhibitory efficiency of (I) against CA IX. Our objective is to provide comprehensive insights into the molecular interactions between (I) and CA IX, offering valuable information for the development of novel cancer therapeutic agents targeting this enzyme.

2. Methodology

2.1. Materials and measurements

All experimental reagents were used as purchased without further purification.

IR spectrum was performed at room temperature using a PerkinElmer Spectrum II model FT-IR spectrophotometer, employing ATR method in 4000–400 cm⁻¹ region with resolution of 4 cm⁻¹. Powder X-ray diffraction data were recorded on a Rigaku Mini flex-II diffractometer employing the Cu-K_α radiation (λ = 1.5406 Å) with scan step of 0.03° (2θ). The XRD diagram was registered on the range 5–60° (2θ). TG analysis was measured with SETARAM thermal analyzer Labsys evo, using crucibles of Platinum. The measurements were recorded under N₂ atmosphere from 23 to 1000 °C with 5 °C/min heating rate.

2.2. Synthesis of [Ce₂(fum)₃(phen)₂(H₂O)₂]_n (I)

The title compound was synthesized from a mixture of 0.1 g of CeCl₃·6H₂O, 0.045 g of fumaric acid and 0.070 g of 1,10-phenanthroline monohydrate dissolved in 10 ml of bidistilled water. The solution was maintained under magnetic stirring for 1 hour. The pH value of the mixture was then adjusted to 4 by the addition of an aqueous solution of NaOH (1 M). The mixture was transferred to a Teflon container (of 25 ml). The synthesis was carried out in an autoclave at a temperature of 150 °C for 3 days, followed by cooling to 25 °C: yellow single crystals were collected by simple filtration. Yield: 0.093 g (67.78%).

IR data: $\bar{\nu}$ (cm⁻¹): 3598 (w), 1568 (m), 1361 (s), 1198 (m), 1138 (w), 1103 (w), 1007 (m), 989 (m), 849 (s), 800 (s), 721 (s), 684 (s), 656 (s), 635 (m), 561 (m), 522 (m), 417 (m), 418 (m).

2.3. Crystallographic data collection

Suitable prism-shaped single crystals of (I) with dimensions 0.32 × 0.15 × 0.05 mm³ were carefully selected under microscope. Data collection were collected at 293 K on a BRUKER KappaCCD diffractometer, equipped with a graphite monochromator utilizing MoK_α radiation (λ = 0.71073 Å). The structure was solved by dual-space algorithm and refined on F² by full matrix least-squares techniques using SHELX programs (SHELXT 2018/2 [42] and SHELXL 2018/3 [43]). All non-H atoms were refined anisotropically and multiscan empirical absorption was corrected using SADABS program [44]. The H atoms were placed at calculated positions and refined using a riding model. Deposition Number 2,343,651 for (I) contain(s) the supplementary crystallographic data for this paper. These data are provided free of charge by the joint Cambridge Crystallographic Data Centre and Fachinformationszentrum Karlsruhe Access Structures service. Crystal and final structure refinement data are listed in (Table 1).

2.4. Hirshfeld surface analysis

Hirshfeld surfaces analysis has been performed using the version 17.5 of Crystal Explorer program [45]. The molecular Hirshfeld Surfaces (HS) was mapped in 3-D d_{norm} shape index, curvedness and fragment Patch surfaces. The d_{norm} was plotted using a standard (high) surface resolution and the associated 2-D finger print plot was displayed by using the standard 0.4–3.0 Å view with the d_e and d_i distance scales displayed on the graph axes.

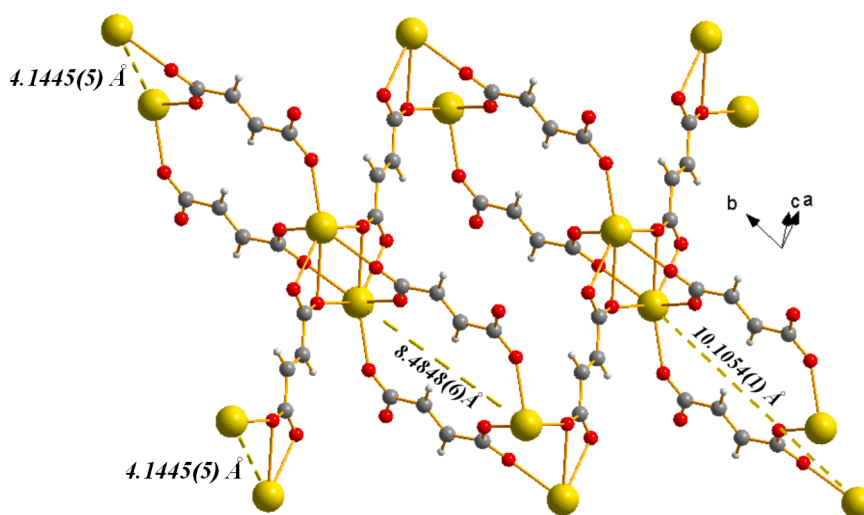


Fig. 4. Selected intermetallic distances in (I). Phenanthroline molecules are removed for clarity.

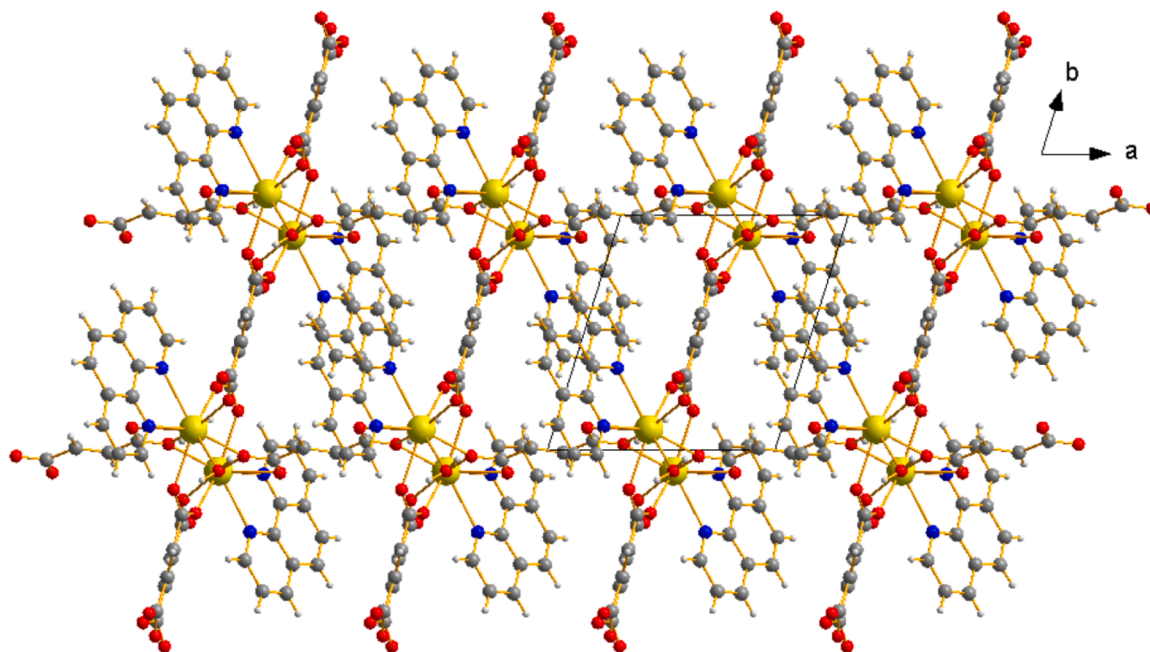


Fig. 5. Projection view along *c*-axis of the 2D structure of (I).

2.5. Virtual screening

Molecular docking analysis of the (I) ligand in carbonic anhydrase IX (CA IX) (PDB: 5FL4) was conducted using UCSF Chimera [46] and the AutoDockVina algorithm [47]. Initially, the crystal structure of carbonic anhydrase IX was retrieved from the Protein Data Bank (PDB) and prepared in Chimera by removing water molecules, heteroatoms, and non-protein entities while retaining the co-crystallized ligand (9FK). The 3D structure of the (I) ligand, obtained through crystallography, was converted from its CIF format to the mol2 format using OpenBabel for subsequent optimization of geometry and energy minimization. Docking simulations were set up by defining the binding site based on the location of the co-crystallized ligand (9FK) and appropriate grid parameters. AutoDockVina within Chimera was then employed to perform docking simulations with exhaustive search settings. Docking results were analyzed to identify binding modes and interactions between (I) and carbonic anhydrase IX. Additionally, a redocking procedure was conducted for the co-crystallized ligand (9FK) to validate the docking

protocol. Visual inspection and analysis of docking poses and interactions were carried out using Discovery studio and Pymol to understand the molecular binding interactions between the ligand and the enzyme.

2.6. Drug likeness and ADMET analysis

Drug likeness and ADMET (Absorption, Distribution, Metabolism, Excretion, and Toxicity) properties of the (I) ligand were assessed using the software tools SwissADME (<http://www.swissadme.ch/>) and ADMETlab 2.0 (<https://admetmesh.scbdd.com/>).

The smiles format of (I) was inputted into SwissADME and ADMETlab 2.0 for analysis. SwissADME provided insights into key drug-likeness parameters such as Lipinski's Rule of Five, Ghose filter, Veber rules, and Egan's bioavailability score. These parameters include molecular weight (MW), Lipophilicity (AlogP), Solubility (Log S), Hydrogen Bond Acceptors (HBA), Hydrogen Bond Donors (HBD), Topological Polar Surface Area (TPSA), and Atom Molar Refractivity

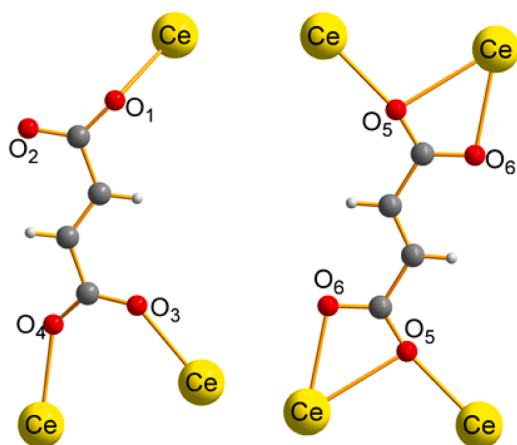


Fig. 6. Fumarate ligand coordination modes in (I).

(AMR), among others. Additionally, ADMETlab 2.0 was utilized to assess ADMET properties of MOF-Ce, including absorption across the gastrointestinal tract (Caco-2 permeability and Human Intestinal Absorption, HIA), blood-brain barrier penetration, metabolic stability (CYP450 inhibition), excretion (clearance), and potential toxicity (Hepatotoxicity, Ames mutagenesis, skin sensitization, carcinogenicity, and eye corrosion).

3. Results and discussion

3.1. IR spectroscopy

The infrared analysis of compound (I) confirms the presence of the two ligands (fumarate and 1,10-phenanthroline), by the apparition of the characteristic bands of COO^- groups of the deprotonated dicarboxylic acid, at 1571 cm^{-1} for the asymmetric stretching and 1361 cm^{-1} for the symmetric stretching [48]. In addition, the characteristic

bending vibrations of C-H (out of plane) of 1,10-phenanthroline ligand are viewed around 727 cm^{-1} and 849 cm^{-1} [49–51]. The binding of the two ligands to the metal center is confirmed by the appearance of peaks at low wavenumbers at 418 cm^{-1} , typical of Ce-O and Ce-N vibrations. The IR spectra of compound (I) shows also the presence of small pick around 3598 cm^{-1} characteristic of stretching vibration of O—H of water linked molecule [52] (Fig. 1).

3.2. Structural description of (I)

The coordination polymer (I) including cerium with formula $[\text{Ce}_2(\text{phen})_2(\text{fum})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ crystallizes in the triclinic system with space group $P\bar{1}$. It is isostructural with analogous complexes of lanthanum and praseodymium [41]. The asymmetric unit comprises one Ce^{3+} ion, one 1,10-phenanthroline ligand, one and a half fumarate ligands and one coordinated water molecule (Fig. 2).

The nona-coordinated Ce^{3+} cation is in a distorted tricapped trigonal prism geometry (Fig. 3), formed by two nitrogen atoms from a chelating 1,10-phenanthroline molecule (N_1 , N_2) and seven oxygen atoms from one coordinated water molecule and five carboxylate groups of five different fumarate ligands, of which one carboxylate coordinates in a chelating mode. The Ce-O bond lengths vary from $2.4032(15)\text{ \AA}$ to $2.8132(15)\text{ \AA}$, and the Ce-N bond lengths are $2.6686(17)$ and $2.7319(16)\text{ \AA}$ for Ce- N_1 and Ce- N_2 , respectively. The bond angles around the cerium atom range from $61.19(5)^\circ$ to $150.97(5)^\circ$. Selected geometric parameters are assembled in Table 2.

The distances between two adjacent metal atoms bridged by carboxylate groups is about $4.1445(5)\text{ \AA}$ while that between two Ce(III) linked by fumarate ligand range from $8.4848(6)\text{ \AA}$ to $10.1054(1)\text{ \AA}$ (Fig. 4).

The mean intermetallic distance ($d = 2r$) estimated between two close Ce(III) ions is about 9.36 \AA . This value has been calculated using the approximation model provided in the literature [53]. This model states that the volume occupied by an Ln(III) cation is equal to the asymmetric unit's volume divided by Z (lattice multiplicity). In our case, $V_{\text{occupied}} = 429.745\text{ \AA}^3$, this volume is considered as virtual sphere with a

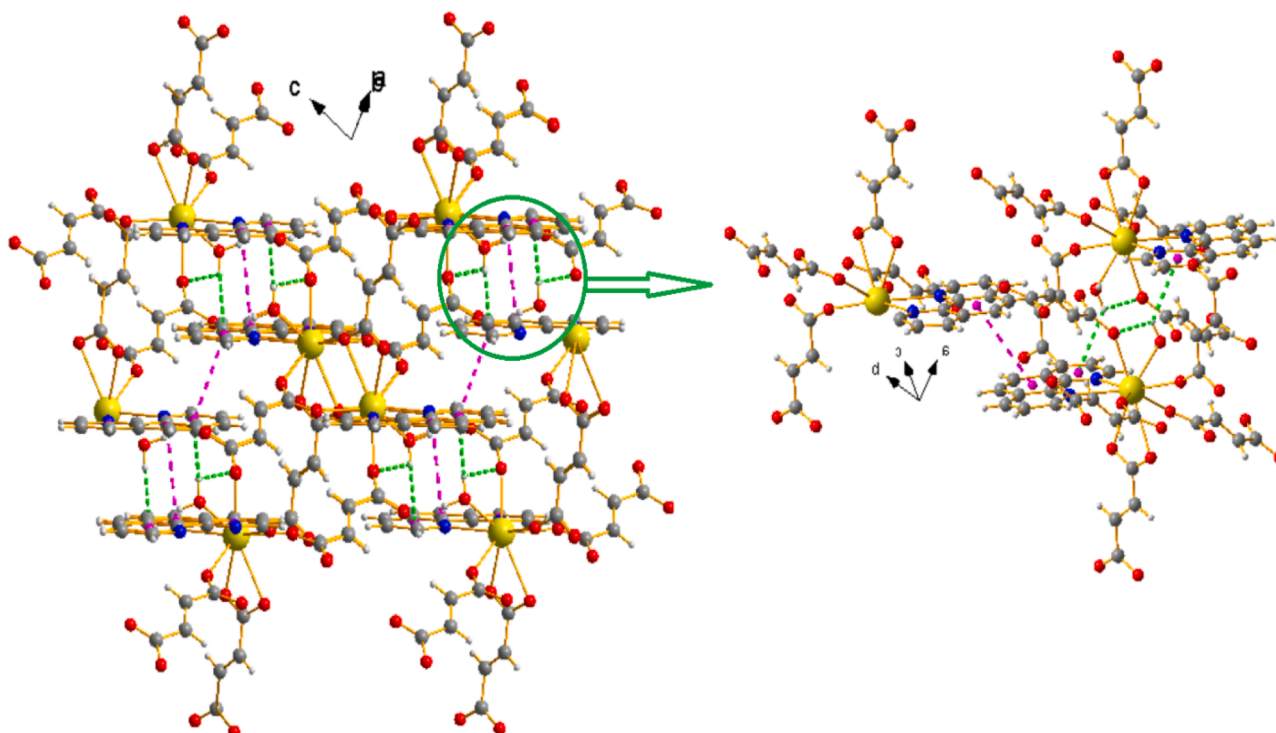


Fig. 7. Projection view of the supramolecular 3D network of (I).

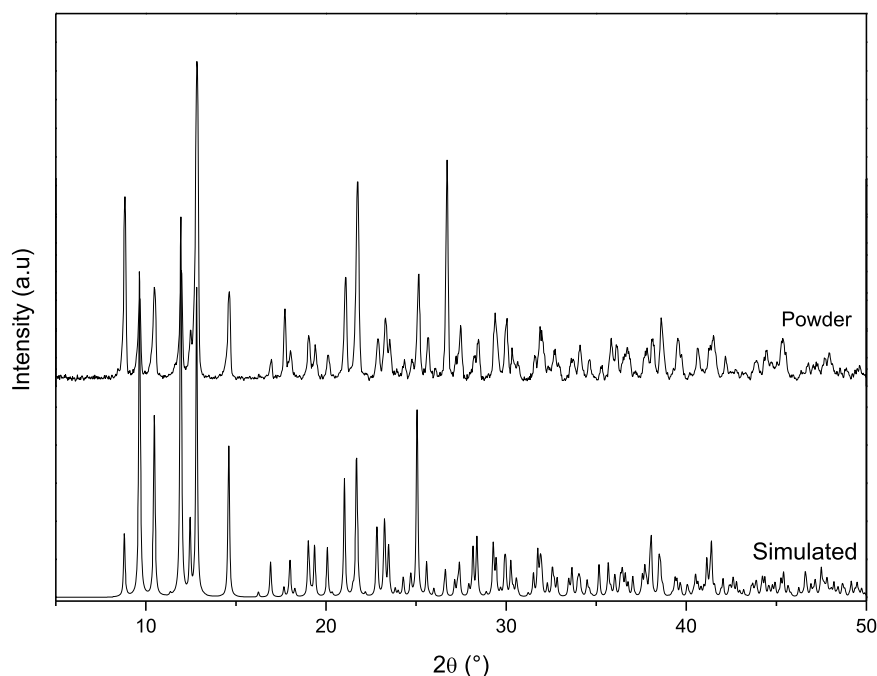


Fig. 8. Simulated and powder X-ray diffraction patterns of (I).

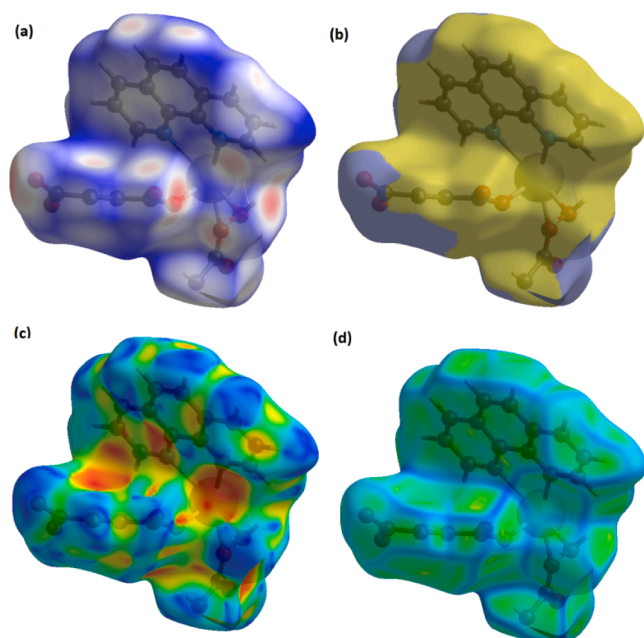


Fig. 9. Hirshfeld surface of (I) mapped with d_{norm} (a), shape index (b), curvedness (c) and fragment patch (d).

radius $r = 5.898 \text{ \AA}$.

The projection view of considered MOF structure along the c -axis, shown in Fig. 5, illustrates that the 2D polymeric chains of (I) are formed through bridging fumarate linkers. The 1,10-phenanthroline molecule extend outward on opposite sides of the chains. The dinuclear species with interatomic distance of $4.1445(5) \text{ \AA}$ can be viewed as the building unit. All carboxyl groups are deprotonated and three types of coordination modes of the five fumarate molecules surrounding Ce^{3+} ion are present: monodentate $\text{syn } \eta^0: \eta^1$ mode, bidentate $\text{syn-syn } \mu_2- \eta^1: \eta^1$ mode and chelating bridging $\mu_2- \eta^1: \eta^1$ mode (Fig. 6).

The 3D network of (I) is extended along the c axis (Fig. 7) where the

phenanthroline rings are stacked via aromatic $\pi \cdots \pi$ interactions with centroids distances of $\text{Cg1} \cdots \text{Cg1} = 3.4347(4) \text{ \AA}$ and $\text{Cg2} \cdots \text{Cg2} = 3.9737(4) \text{ \AA}$, Cg1 and Cg2 are the centroids of the ($\text{N}_1\text{-C}_5$) and ($\text{C}_4\text{-C}_9$) rings, respectively. Besides, the presence of coordinated water molecules strengthens the supramolecular arrangement of (I). It can participate as a hydrogen bond donor with neighboring chains via $\text{O}_7\text{-H}_{7A} \cdots \text{O}_2$ and $\text{O}_7\text{-H}_{7A} \cdots \pi$ interactions, at a distance of $\text{H}_{7A} \cdots \text{O}_2 = 2.00 \text{ \AA}$ and $\text{H}_{7A} \cdots \text{Cg1} = 2.72 \text{ \AA}$, respectively.

3.3. Powder X-ray diffraction of (I)

The comparison between the experimental powder X-ray diffraction (PXRD) pattern and the simulated one obtained from single crystal X-ray diffraction (SCXRD) analysis is crucial for assessing the purity of the material. The PXRD pattern of (I) and the simulated one obtained from SCXRD analysis are overlapped in Fig. 8. The similarity in shape between the two models provides strong evidence of the purity of studied cerium-based MOF compound.

3.4. Hirshfeld surface analysis

Hirshfeld surface (HS) is a graphical tool for understanding interactions nature and the most significant close contacts contributing in the crystal packing of (I). The intermolecular interactions were visualized by drawing the HS mapped over normalized contact distance d_{norm} (covering the ranges -1.2225 (red) to 0.9500 (blue)), shape-index, curvedness and Fragment Patch surfaces. From the d_{norm} map shown in Fig. 9a, it can be seen that the regions with intense red color are located over the lanthanide, the oxygen and the hydrogen atoms. These hot spots are attributed to hydrogen bonds including the contacts of the cerium and oxygen atoms of close molecules. The shape-index surface (Fig. 9b), mapped in the range of -1 \AA (concave) -1 \AA (convex), shows red concave regions indicating the presence of aromatic stacking interactions. The $\pi \cdots \pi$ interactions in the molecule are also designated by flat regions on the curvedness surface (Fig. 9c) mapped from -4 to 0.4 \AA . The fragment Patch surfaces (Fig. 9d), an additional colored properties of the HS surface, was mapped between 0 and 2 \AA . This color patches mapping help the identification of the closest coordination environment of the considered coordination polymer.

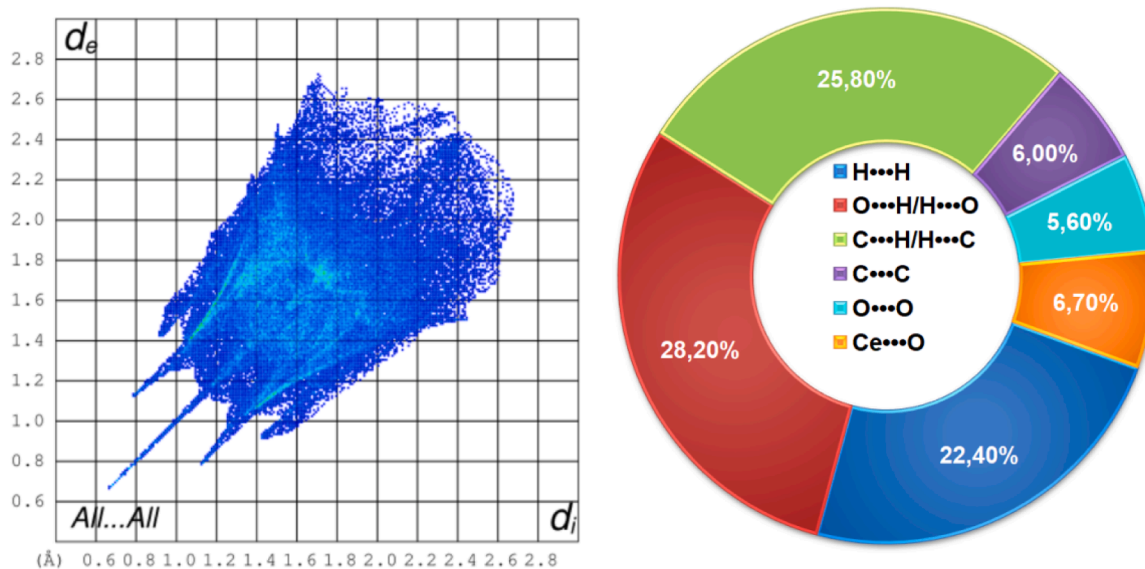


Fig. 10. The 2D fingerprint plots and the partial contributions of different interatomic contacts to the molecular HS of (I).

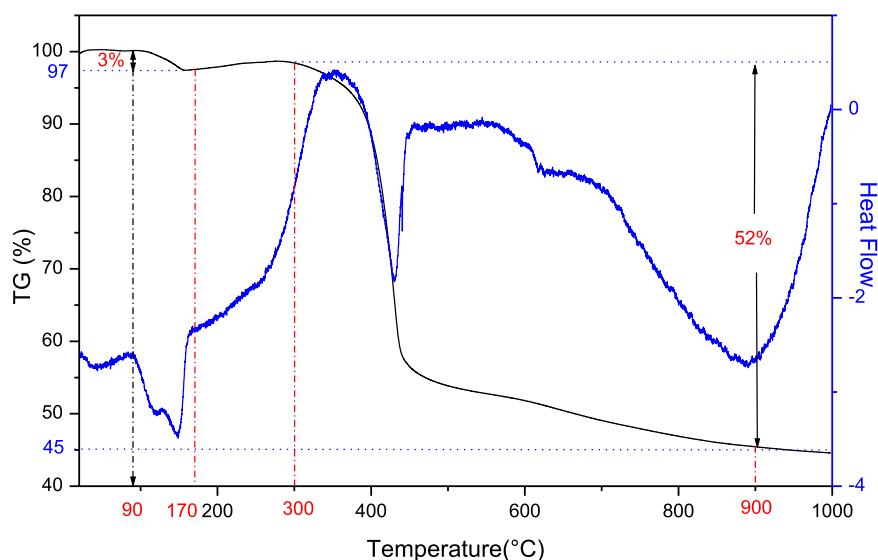


Fig. 11. TG/ATD curves of compound (I).

The two dimensional fingerprint plot and the partial contributions of different non covalent interactions to the molecular HS of (I) are shown in Fig. 10. As expected, the contacts O...H appear to be the most abundant contacts with a contribution of 28.2% followed by the contacts C...H (25.8%) and H...H (22.4%). The red color spot located over the cerium atom observed on d_{norm} map are attributed to the contact Ce...O which contribute to the total HS with 6.7%. The fingerprint analysis shows also that the contribution of C...C contact, which consolidates the presence of $\pi\cdots\pi$ interaction, is about 6%.

3.5. Thermal behavior

The TG/TD curves of compound (I) demonstrate that there are two decomposition steps, the first one occurs in the range of temperature (90–170) °C that corresponds to the loss of coordinated water molecule (theoretical: 3.50%, experimental: 3%), this loss of weight is associated to an endothermic peak centered at 160 °C. The coordination polymer is then stable until 300 °C. The second loss of weight occurs up of 300 °C that corresponds to the decomposition of the organic ligands

(theoretical: 52.16%, experimental: 52%), this weight loss is reflected by a strong endothermic peak centered at 440 °C. When heated to 1000 °C the residue is about (theoretical: 43.41%, experimental: 45%) which is consisted of Ce₂O₃ and traces of organic ligands as shown in (Fig. 11).

3.6. Molecular docking analysis

Prior to conducting the docking simulations of (I) with human carbonic anhydrase IX (CAIX), rigorous validation of the molecular docking protocol was undertaken. This validation process involved self-docking the co-crystallized ligand 9FK to establish the reliability of the protocol in reproducing known binding interactions. The aim was to achieve the lowest root-mean-square deviation (RMSD) value while maintaining the same interaction pattern observed in the crystal structure, along with minimizing the binding energy score. The resulting RMSD value for CAIX was determined to be 0.72 Å, accompanied by an energy score of -7.9 kcal/mol, indicative of a satisfactory validation outcome.

The docking results presented in Table 3 reveal significant insights into the binding interactions between (I) and human carbonic anhydrase

Table 3
Docking results of (I) with the human carbonic anhydrase IX (PDB:5FL4).

Compound	Binding energy (kcal/mol)	Hydrogen interactions (Distance Å)	Hydrophobic interactions
Co-crystallized ligand (9FK)	-7.9	N24-Thr200 (2.69), O23-Thr200 (3.01)	Leu199, Val130, Leu134
(I)	-8.4	O21-Asn66 (3.08), O21-Gln71 (2.99), O19-Gln71 (3.07), O29-Thr200 (2.42), H17-His68 (2.27), O30-His94 (3.60) O21-Ser69 (2.99)	Leu199, Val130, Pro203

Asn66 : asparagine 66 ; His94 : histidine 94 ; Gln71 : glutamine 71 ; His68 : histidine 68 ; Ser69 : serine 69 ; Thr200 : threonine 200 ; Leu199 : leucine 199 ; Val 130 : valine 130 ; Pro203 : proline 203.

IX. The binding energies calculated for both the co-crystallized ligand (9FK) and (I) indicate strong affinities towards the CA IX active site, with (I) exhibiting a slightly lower binding energy of -8.4 kcal/mol

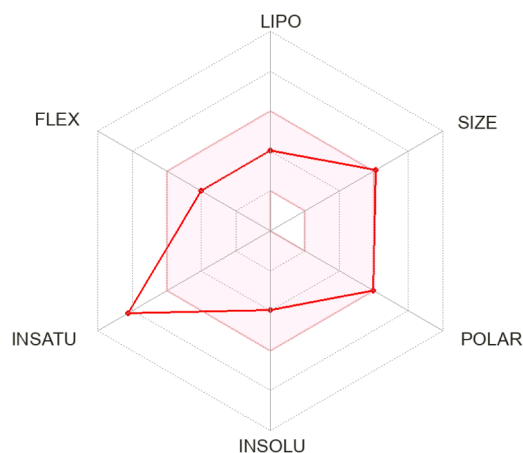


Fig. 13. Physicochemical space for the (I) ligand presented in bioavailability radar analysis. The pink area defines the optimal range for each property which are lipophilicity, size, polarity, solubility, unsaturation and flexibility.

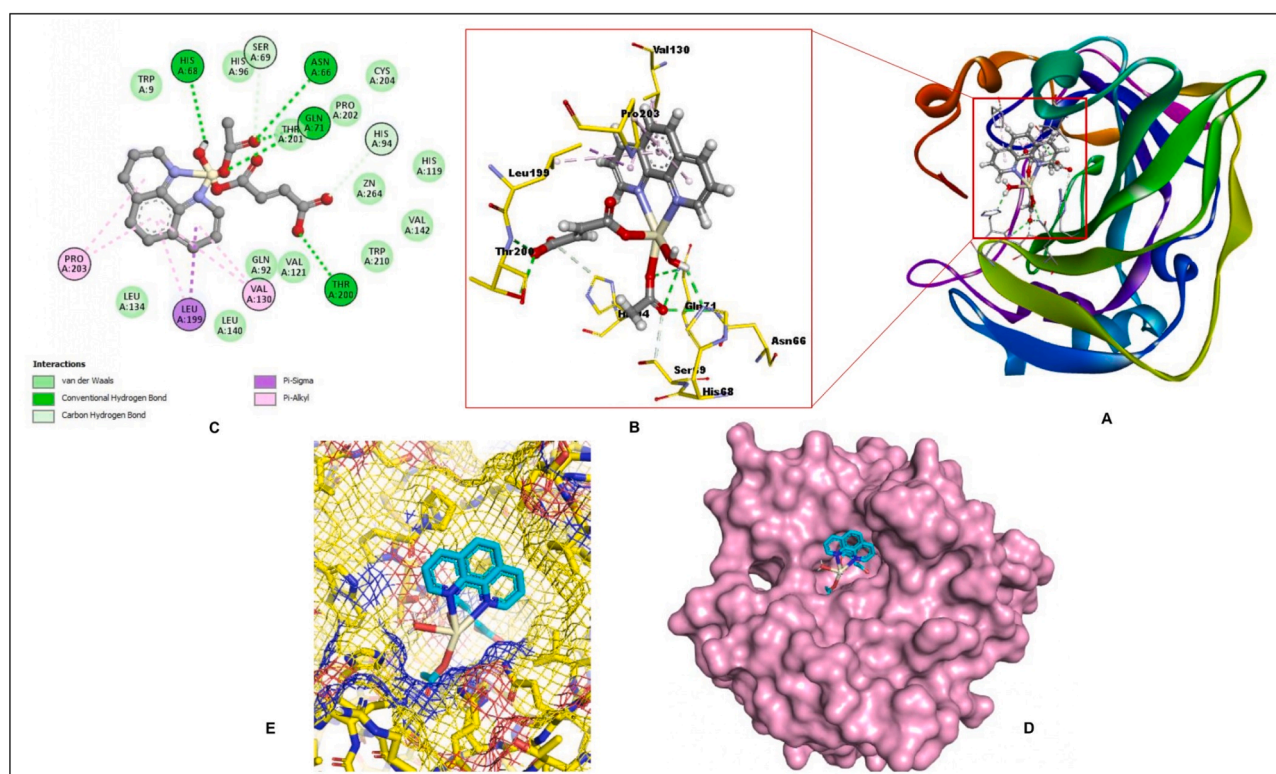


Fig. 12. Molecular interaction analysis between (I) and an carbonic anhydrase IX (A) Computational docking simulation of carbonic anhydrase IX and (I) analyzed via Discovery Studio. (B) Detailed examination of interaction patterns between carbonic anhydrase IX and (I), highlighting hydrogen bonds in green dotted lines; ligand (I) as atom-type color sticks and interacting receptor residues in yellow lines. (C) Visualization of docking complex in 2D using Discovery Studio, with various interaction representations. (D) surface representation of the interaction interface. (E) Mesh surface view of (I) and carbonic anhydrase IX using PyMOL.

Table 4
Drug-likeness properties of (I).

	MW g/mol	LogP	Log S	HBA	HBD	TPSA (\AA^2)	AMR	nRB	Lipinski	Ghose	Veber	Egan
(I)	510.43	0.58	-4.43	7	1	88.76	91.92	6	Yes	No	Yes	Yes

HBD: Num. H-bond donors; HBA: Num. H-bond acceptors; nRB: Num. number rotatable bonds; AMR: atom molar refractivity.

Table 5
ADMET properties of (I).

	Criteria	Evaluation
Absorption-Distribution	BBB penetration	High
	Caco2	Medium
	Human Intestinal Absorption	Medium
Metabolism	CYP1A2 inhibitor	No
	CYP2C19 inhibitor	No
	CYP2C9 inhibitor	No
	CYP2D6 inhibitor	No
	CYP3A4 inhibitor	Yes
Excretion	Clearance	Low
	Toxicity	No
Human Ether-a-go-go-Related Gene inhibition	Ames mutagenesis	Yes
	Skin Sensitization	No
	Carcinogenicity	No
	Hepatotoxicity	Yes
	Eye Corrosion	No
	Respiratorytoxicity	No
	NuclearReceptor-AndrogenReceptor	No
	NuclearReceptor-EstrogenReceptor	No

compared to -7.9 kcal/mol for the co-crystallized ligand.

The visualization of docking complexes in Fig. 12 provides a comprehensive understanding of the spatial arrangement and interaction patterns between (I) and CA IX. The detailed examination highlights the specific residues involved in hydrogen bonding and the overall conformational changes induced by ligand binding.

Analysis of hydrogen interactions elucidates key residues involved in ligand binding. For the co-crystallized ligand, interactions with Thr200 are prominent, with distances of 2.69 Å and 3.01 Å observed. In contrast, (I) forms hydrogen bonds with multiple residues, including Asn66, His94, Gln71, His68, Ser69 and Thr200, indicating a broader interaction profile within the active site of CA IX.

Hydrophobic interactions play a crucial role in stabilizing ligand-receptor complexes. Both the co-crystallized ligand and (I) exhibit interactions with hydrophobic residues such as Leu199 and Val130, contributing to the overall stability of the complexes. Additionally, (I) demonstrates interactions with Pro203, enhancing further its binding affinity.

Recent studies by [54,55] have explored the design of novel inhibitors targeting carbonic anhydrase IX (CA IX). Both studies investigated the molecular interactions and inhibitory potential of structurally diverse compounds through molecular docking simulations. Kakakhan et al. examined 1,2,3-triazole benzenesulfonamide derivatives, demonstrating potent inhibitory effects against hCA IX and XII. Buza et al. reported on benzenesulfonamides incorporating a 1,2,3-triazole scaffold as inhibitors of various hCA isoforms, including CA IX. Both studies highlighted the importance of tail modifications in enhancing inhibitory potency and selectivity. These findings, coupled with our investigation into the potential of (I) as a CA IX inhibitor through molecular docking simulations, contribute to the understanding of structure-activity relationships and offer insights for the development of novel anticancer agents.

3.7. Drug likeness and ADMET analysis

The drug likeness properties and ADMET characteristics of (I) were assessed to evaluate its potential as a therapeutic candidate (Table 4). Our analysis revealed favorable physicochemical attributes, including a molecular weight (MW) of 510.43 g/mol, a low LogP value of 0.58, and moderate solubility (Log S) of -4.43 . Additionally, it exhibits a moderate number of hydrogen bond acceptors (HBA) and donors (HBD), suggesting potential for favorable interactions with biological targets and aligning with Lipinski's Rule of Five, Veber, and Egan criteria. These findings resonate with previous studies such as those by Güleç et al. (2024) and Sever et al. (2020) [56,57], which similarly reported

compatibility with drug likeness parameters and favorable bioavailability scores for their investigated compounds targeting specific enzymes. For instance, Güleç et al. (2024) observed that all targeted compounds, including the most potent inhibitor, exhibited excellent compatibility with drug likeness descriptors. Similarly, Sever et al. (2020) reported good drug-like properties and predicted high oral absorption rates for their thiazolyl-pyrazoline derivatives. The consistency between our results and these studies reinforces the favorable drug likeness profile of (I), indicating its potential as a viable therapeutic candidate. The bioavailability radar plot in Fig. 13 further highlights the optimal physicochemical space for drug candidates, with (I) positioned within the desirable range for key properties.

Moving to the ADMET properties outlined in Table 5, the (I) ligand demonstrates promising characteristics related to absorption, distribution, metabolism, excretion, and toxicity. In terms of absorption, (I) shows medium permeability across Caco-2 cells and human intestinal absorption (HIA), indicating potential for gastrointestinal absorption. While its ability to penetrate the blood-brain barrier (BBB) is noted as high, suggesting the possibility of central nervous system activity, the possibility of side effects should be noted.

Metabolically, (I) exhibits minimal inhibition of major cytochrome P450 (CYP) isozymes (CYP1A2, CYP2C19, CYP2C9, and CYP2D6), except for CYP3A4, where it acts as an inhibitor. Such inhibition of CYP3A4 may influence drug-drug interactions and metabolic clearance, key aspect to consider in clinical studies.

Excretion-wise, (I) displays low clearance (Cl), indicating long systemic exposure and potential accumulation. Moreover, concerns arise regarding hepatotoxicity, as evidenced by its positive response in hepatotoxicity assays. While it does not exhibit genotoxicity (Ames mutagenesis) or skin sensitization, observed hepatotoxic effects need to be considered carefully.

4. Conclusion

In this investigation, a novel cerium-based MOF compound: $[\text{Ce}_2(\text{phen})_2(\text{fum})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (I); is synthesized and characterized especially with single crystal XRD analysis, which confirms a distorted tri-capped trigonal prism geometry around the Ce^{3+} cation formed by two nitrogen atoms from a chelating 1,10-phenanthroline molecule and seven oxygen donors, one from the coordinated water molecule and six from fumarate molecules. HS analysis explored that the $\text{O}\cdots\text{H}$, $\text{C}\cdots\text{H}$, $\text{H}\cdots\text{H}$ and $\pi\cdots\pi$ stacking interactions are responsible for the establishment of the supramolecular assembly of the crystal packing. The thermal properties of the complex explored that the coordination polymer is stable until 300 °C. Our investigation reveals promising interactions between (I) and CA IX, suggesting its potential as a CA IX inhibitor. The assessment of drug-likeness properties and ADMET characteristics supports the viability of (I) as a therapeutic candidate. These findings lay the groundwork for future studies aimed at optimizing (I) and developing novel cancer therapeutic agents targeting CA IX.

CRedit authorship contribution statement

Yasmine Cheddani: Writing – original draft, Conceptualization. **Ouided Benslama:** Validation, Investigation, Conceptualization. **Roza Maouche:** Investigation, Conceptualization. **Rafika Bouchene:** Investigation. **Sofiane Bouacida:** Investigation. **Magali Allain:** Investigation. **Belkacem Benmerad:** Investigation. **Sabrina Belaid:** Writing – review & editing, Validation, Supervision.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

Data will be made available on request.

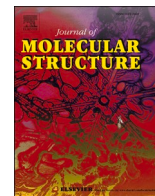
Acknowledgments

The authors are grateful to the Algerian MESRS (Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique), Université de Bejaia and ATRST (Agence Thématique de Recherche en Sciences et Technologie) for the Financial support.

References

- S.V. Eliseeva, J.C.G. Bünzli, Rare earths: jewels for functional materials of the future, *New J. Chem.* 35 (2011) 1165–1176, <https://doi.org/10.1039/C0NJ00969E>.
- J.W. Chung, Z. Gerelkhuu, J.H. Oh, Y.I. Lee, Recent advances in luminescence properties of lanthanide-doped up-conversion nanocrystals and applications for bio-imaging, drug delivery, and optosensing, *Appl. Spectrosc. Rev.* 51 (2016) 678–705, <https://doi.org/10.1080/05704928.2016.1167070>.
- Y. Yang, P. Su, Y. Tang, Stimuli-responsive lanthanide-based smart luminescent materials for optical encoding and bio-applications, *ChemNanoMat* 4 (2018) 1097–1120, <https://doi.org/10.1002/cnma.201800212>.
- S.V. Eliseeva, J.C.G. Bünzli, Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 189–227, <https://doi.org/10.1039/B905604C>.
- C.H. Evans, *Biochemistry of the Lanthanides*, Springer Science and Business Media, 2013.
- C. Janiak, J.K. Vieth, MOFs, MILs and more: concepts, properties and applications for porous coordination networks (PCNs), *New J. Chem.* 34 (2010) 2366, <https://doi.org/10.1039/C0NJ00275E>.
- T. Gorai, W. Schmitt, T. Gunnlaugsson, Highlights of the development and application of luminescent lanthanide based coordination polymers, MOFs and functional nanomaterials, *Dalton Trans.* 50 (2021) 770–784, <https://doi.org/10.1039/D0DT03684F>.
- B. Benmerad, A. Guehria-Laïdoudi, S. Dahaoui, C. Lecomte, A polynuclear coordination glutarate of lanthanum with an uncommon cage feature, *Acta Cryst. C60* (2004) m119–m122, <https://doi.org/10.1107/S0108270104000848>.
- B. Benmerad, A. Guehria-Laïdoudi, S. Dahaoui, C. Lecomte, The first suberate lanthanum (III) complex without uncoordinated water, *Acta Cryst. C60* (2004) m407–m409, <https://doi.org/10.1107/S0108270104014751>.
- 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.* 58 (2019) 2659–2668, <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b03277>.
- R. Maoche, S. Belaid, B. Benmerad, S. Bouacida, C. Daiguebonne, Y. Suffren, S. Freslon, K. Bernot, O. Guillou, Highly luminescent europium-based heteroleptic coordination polymers with phenantroline and glutarate ligands, *Inorg. Chem.* 60 (2021), <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c03417>, 3707–3711.
- O. Guillou, C. Daiguebonne, G. Calvez, K. Bernot, A. Long Journey in, Lanthanide chemistry: from fundamental crystallography studies to commercial anticounterfeiting taggants, *Acc. Chem. Res.* 49 (2016) 844–856, <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00058>.
- B. Benmerad, K. Aliouane, N. Rahahlia, A. Guehria-Laïdoudi, S. Dahaoui, C. Lecomte, Studies of two lanthanide coordination polymers built up from dinuclear units, *J. Rare Earths* 31 (2013) 85–93, [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(12\)60240-3](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(12)60240-3).
- M. Kumar, C.Q. Qiu, J.K. Zareba, A. Frontera, A.K. Jassal, S.C. Sahoo, S.J. Liu, H. N. Sheikh, Magnetic, luminescence, topological and theoretical studies of structurally diverse supramolecular lanthanide coordination polymers with flexible glutaric acid as a linker, *New J. Chem.* 43 (2019) 14546–14564, <https://doi.org/10.1039/C9NJ03664D>.
- M. Mohan, M. Essalhi, D. Durette, L.K. Rana, F.K. Ayevide, T. Maris, A. Duong, A rational design of microporous nitrogen-rich lanthanide metal-organic frameworks for CO₂/CH₄ separation, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 12 (2020) 50619–50627, <https://doi.org/10.1021/acsami.0c15395>.
- Y. Chen, M. Tang, Y. Wu, X. Su, X. Li, S. Xu, S. Zhuo, J. Ma, D. Yuan, C. Wang, W. Hu, A one-dimensional π -d conjugated coordination polymer for sodium storage with catalytic activity in Negishi coupling, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 58 (2019) 14731–14739, <https://doi.org/10.1002/anie.201908274>.
- S. Wang, S. Zhou, E. Sheng, M. Xie, K. Zhang, L. Cheng, Y. Peng, L. Mao, Z. Huang, Homolysis of the Eu - N bond - synthesis, structural characterization, and catalytic activity of novel europium (II) complexes, *Organometallics* 22 (2003) 3546–3552, <https://doi.org/10.1021/om030306p>.
- N. Wei, M.Y. Zhang, X.N. Zhang, G.M. Li, X.D. Zhang, Z.B. Han, Two series of solvent-dependent lanthanide coordination polymers demonstrating tunable luminescence and catalysis properties, *Cryst. Growth Des.* 14 (2014) 3002–3009, <https://doi.org/10.1021/cg500286v>.
- I. Zaamouchi, M.M. Kaci, Y. Zidane, S. Belaid, S. Bouacida, 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.* 1299 (2024) 137070, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.137070>.
- N. Rabiee, M. Atarod, M. Tavakolizadeh, S. Asgari, M. Rezaei, O. Akhavan, A. Pourjavadi, M. Jouyandeh, E.C. Lima, A.H. Mashhadzadeh, A. Ehsani, S. Ahmadi, M.R. Saeb, Green metal-organic frameworks (MOFs) for biomedical applications, *Microporous Mesoporous Mater.* 335 (2022) 111670, <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111670>.
- M.X. Wu, Y.W. Yang, Metal-organic framework (MOF)-based drug/cargo delivery and cancer therapy, *Adv. Mater.* 29 (2017) 1606134, <https://doi.org/10.1002/adma.201606134>.
- J. Zhao, Y. Kan, Z. Chen, H. Li, W. Zhang, MOFs-modified electrochemical sensors and the application in the detection of opioids, *Biosensors* 13 (2023) 284, <https://doi.org/10.3390/bios13020284>.
- J.E.D.S. Souza, G.P.D. Oliveira, J.Y. Alexandre, J.G. Neto, M.B. Sales, P.G.D. S. Junior, A.L.B.D. Oliveira, M.C.M.D. Souza, J.C.S. D.Santos, A comprehensive review on the use of metal-organic frameworks (MOFs) coupled with enzymes as biosensors, *Electrochem* 3 (2022) 89–113, <https://doi.org/10.3390/electrochem3010006>.
- C. Schiliro, B.L. Firestein, Mechanisms of metabolic reprogramming in cancer cells supporting enhanced growth and proliferation, *Cells* 10 (2021) 1056, <https://doi.org/10.3390/cells10051056>.
- A. Pulumati, A. Pulumati, B.S. Dwarakanath, A. Verma, R.V.L. Papineni, Technological advancements in cancer diagnostics: improvements and limitations, *Cancer Rep* 6 (2023) e1764, <https://doi.org/10.1002/cmr2.1764>.
- B. J. Czowski, R. Romero-Moreno, K.J. Trull, K. A. White, Cancer and pH Dynamics: transcriptional regulation, proteostasis, and the need for new molecular tools, *Cancers (Basel)* 12 (2020) 2760, <https://doi.org/10.3390/cancers12102760>.
- S. Pastorekova, R.J. Gillies, The role of carbonic anhydrase IX in cancer development: links to hypoxia, acidosis, and beyond, *Cancer Metastasis Rev.* 38 (2019) 65–77, <https://doi.org/10.1007/s10555-019-09799-0>.
- J. Pastorek, S. Pastorekova, Hypoxia-induced carbonic anhydrase IX as a target for cancer therapy: from biology to clinical use, *Semin. Cancer Biol.* 31 (2015) 52–64, <https://doi.org/10.1016/j.semcancer.2014.08.002>.
- S. Kalinin, A. Malkova, T. Sharonova, V. Sharoyko, A. Bunev, C.T. Supuran, M. Krasavin, Carbonic anhydrase IX inhibitors as candidates for combination therapy of solid tumors, *Int. J. Mol. Sci.* 22 (2021) 13405, <https://doi.org/10.3390/ijms222413405>.
- N.C. Martinez-Gomez, H.N. Vu, E. Skovran, Lanthanide chemistry: from coordination in chemical complexes shaping our technology to coordination in enzymes shaping bacterial metabolism, *Inorg. Chem.* 55 (2016) 10083–10089, <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b00919>.
- B. Sadhu, V. Mishra, The coordination chemistry of lanthanide and actinide metal ions with hydroxypyridinone-based decorporation agents: orbital and density based analyses, *Dalton Trans.* 47 (2018) 16603–16615, <https://doi.org/10.1039/C8DT03262A>.
- J. Jacobsen, A. Ienco, R. D'Amato, F. Costantino, N. Stock, The chemistry of Ce-based metal-organic framework, *Dalton Trans.* 49 (2020) 16551–16586, <https://doi.org/10.1039/D0DT02813D>.
- M.C. Heffern, L.M. Matosziuk, T.J. Meade, Lanthanide Probes for Bioresponsive Imaging, *Chem. Rev.* 114 (2013) 4496–4539, <https://doi.org/10.1021/cr400477t>.
- K. Chainok, N. Ponjan, C. Theppitak, P. Khemthong, F. Kieler, W. Dungkaew, Y. Zhou, S.R. Batten, Temperature-dependent 3D structures of lanthanide coordination polymers based on dicarboxylate mixed ligands, *CrystEngComm* 20 (2018) 7446–7457, <https://doi.org/10.1039/C8CE01430B>.
- N. Pawlak, G. Oczko, P. Starynowicz, Synthesis, crystal structure, and photoluminescence of lanthanide fumarates (Ln = Sm, Eu, Nd, Er), *Polyhedron* 101 (2015) 152–159, <https://doi.org/10.1016/j.poly.2015.08.037>.
- S.L. Yao, C. Cao, X.M. Tian, T.F. Zheng, S.J. Liu, X.L. Tong, J.S. Liao, J.L. Chen, H. R. Wen, Three Gd-based metal-organic frameworks constructed from similar dicarboxylate ligands with large magnetic entropy changes, *ChemistrySelect* 2 (2017) 10673–10677, <https://doi.org/10.1002/slct.201702223>.
- C. Deegan, M. McCann, M. Devereux, B. Coyle, D.A. Egan, In vitro cancer chemotherapeutic activity of 1,10-phenanthroline (phen), [Ag₂(phen)₃(mal)]·2H₂O, [Cu(phen)₂(mal)]·2H₂O and [Mn(phen)₂(mal)]·2H₂O (malH₂ = malonic acid) using human cancer cells, *Cancer Lett.* 247 (2007) 224–233, <https://doi.org/10.1016/j.canlet.2006.04.006>.
- M.K. Bhattacharyya, U. Saha, D. Dutta, A. Das, A.K. Verma, A. Frontera, Solvent-driven structural topology involving energetically significant intra- and intermolecular chelate ring contacts and anticancer activities of Cu(II) phenanthroline complexes involving benzoates: experimental and theoretical studies, *RSC Adv.* 9 (2019) 16339–16356, <https://doi.org/10.1039/C9RA01181A>.
- D. Dutta, H. Nath, A. Frontera, M.K. Bhattacharyya, A novel oxalato bridged supramolecular ternary complex of Cu(II) involving energetically significant π -hole interaction: experimental and theoretical studies, *Inorg. Chim. Acta* 487 (2019) 354–361, <https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.12.037>.
- U. Saha, D. Dutta, A. Bauzà, A. Frontera, B. Sarma, M.K. Bhattacharyya, Werner type clathrates involving guest benzoic acid and benzoate in discrete Mn(II) hosts: experimental and theoretical studies, *Polyhedron* 159 (2019) 387–399, <https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.11.068>.
- L. Huang, L.P. Zhang, Hydrothermal synthesis and structural characterization of three novel lanthanide coordination polymers with fumarate and 1,10-phenanthroline, *J. Mol. Struct.* 692 (2004) 249–253, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2004.02.012>.
- G.M. Sheldrick, SHELXT - integrated space-group and crystal-structure determination, *Acta Cryst. A71* (2015) 3–8, <https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>.

- [43] G.M. Sheldrick, Crystal structure refinement with SHELXL, *Acta Cryst.* C71 (2015) 3–8, <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>.
- [44] SADABS v2008/1, Sheldrick, G.M., (2008): Program for empirical absorption correction of area detector data.
- [45] M. J. Turner, J.J. McKinnon, S.K. Wolff, D.J. Grimwood, P. R. Spackman, D. Jayatilaka, M.A. Spackman, *CrystalExplorer17*, University of Western Australia, 2017.
- [46] E. F. Pettersen, T. D. Goddard, C.C. Huang, G.S. Couch, D.M. Greenblatt, E.C. Meng, T.E. Ferrin, UCSF Chimera—a visualization system for exploratory research and analysis, *J. Comput. Chem.* 25 (2004) 1605–1612, <https://doi.org/10.1002/jcc.20084>.
- [47] O. Trott, A.J. Olson, AutoDock Vina: improving the speed and accuracy of docking with a new scoring function, efficient optimization, and multithreading, *J. Comput. Chem.* 31 (2010) 455–461, <https://doi.org/10.1002/jcc.21334>.
- [48] X.F. Tan, J. Zhou, L. Fu, H.P. Xiao, H.H. Zou, Q. Tang, A series of new lanthanide fumarates displaying three types of 3-D frameworks, *Dalton Trans* 45 (2016) 5253–5261, <https://doi.org/10.1039/C6DT00205F>.
- [49] T.H. Yang, L. Fu, R.A.S. Ferreira, M.M. Nolasco, J. Rocha, L.D. Carlos, F.N. Shi, Influence of the crystal structure on the luminescence properties of mixed Eu, La-(1,10-phenanthroline) complexes, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2015 (2015) 4861–4868, <https://doi.org/10.1002/ejic.201500611>.
- [50] 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* 501 (2020) 119309, <https://doi.org/10.1016/j.ica.2019.119309>.
- [51] R. Maouche, S. Belaid, B. Benmerad, S. Bouacida, C. Daiguebonne, 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.* 1225 (2021) 129164, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129164>.
- [52] X.F. Tan, J. Zhou, H.H. Zou, L. Fu, Q. Tang, P. Wang, A series of lanthanide glutarates: lanthanide contraction effect on crystal frameworks of lanthanide glutarates, *RSC Adv.* 7 (2017) 17934–17940, <https://doi.org/10.1039/C7RA01552F>.
- [53] F. Paquin, J. Rivnay, A. Salleo, N. Stingelin, C. Silva, Multi-phase semicrystalline microstructures drive exciton dissociation in neat plastic semiconductors, *J. Mater. Chem. C3* (2015) 10715–10722, <https://doi.org/10.48550/arXiv.1310.8002>.
- [54] A. Buza, C. Türkeş, M. Arslan, Y. Demir, B. Dincer, A.R. Nixha, Ş. Beydemir, Discovery of novel benzenesulfonamides incorporating 1,2,3-triazole scaffold as carbonic anhydrase I, II, IX, and XII inhibitors, *Int. J. Biol. Macromol.* 239 (2023) 124232, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.124232>.
- [55] C. Kakakhan, Cüneyt Türkeş C, Güleç Ö, Y. Demir, M. Arslan, G. Özkemahlı, Ş. Beydemir, Exploration of 1,2,3-triazole linked benzenesulfonamide derivatives as isoform selective inhibitors of human carbonic anhydrase, *Bioorg. Med. Chem.* 77 (2023) 117111.
- [56] Ö. Güleç, C. Türkeş, Arslan Mustafa, Y. Demir, B. Dincer, A. Ece, Ö.İ. Küfrevioğlu, Ş. Beydemir, Novel spiroindoline derivatives targeting aldose reductase against diabetic complications: bioactivity, cytotoxicity, and molecular modeling studies, *Bioorg. Chem.* 145 (2024) (2024) 107221.
- [57] B. Sever, C. Türkeş, M.D. Altıntop, Y. Demir, Beydemir Ş Thiazolyl-pyrazoline derivatives: in vitro and in silico evaluation as potential acetylcholinesterase and carbonic anhydrase inhibitors, *Int. J. Biol. Macromol.* 163 (2020) 1970–1988.



Elaboration, structural characterization, thermal behavior and visible region photoluminescence properties of two series of lanthanide-based coordination polymers

Yasmine Cheddani^a, Roza Maouche^a, Belkacem Benmerad^{a,*}, Sofiane Bouacida^{b,c}, Magali Allain^d, Jinzeng Wang^e, Sabrina Belaid^{a,*}

^a Université de Bejaia, Faculté des Sciences Exactes, Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux et Catalyse, 06000 Bejaia, Algeria

^b Département Sciences de la Matière, Faculté des Sciences Exactes et Sciences de la Nature et de la Vie, Université d'Oum El Bouaghi, Oum El Bouaghi 04000, Algeria

^c Unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale, CHEMS, Université des frères Mentouri, Constantine 1, 25000, Algeria

^d Université d'Angers, CNRS, MOLTECH-Anjou, SFR MATRIX, F-49000 Angers, France

^e Key Laboratory of Magnetic Molecules & Magnetic Information Materials Ministry of Education, School of Chemistry & Material Science, Shanxi Normal University, Taiyuan 030031, Shanxi Province, China

ARTICLE INFO

Keywords:

Lanthanides
Coordination polymers
Phenanthroline
Photoluminescence
Fumarate
Succinate

ABSTRACT

Two series of lanthanide-based coordination polymers (CPs) have been prepared by hydrothermal method, the first serie $[\text{Pr}_2(\text{fum})_3(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (**1a**), $[\text{Ln}_2(\text{fum})_3(\text{phen})_2]_n$ (Ln=Er (**2a**), Yb (**3a**)) made from 1,10-phenanthroline (phen) and fumarate (fum) as ligands, and the second $[\text{Ln}_2(\text{suc})_3(\text{phen})_2]_n$ (Ln=Dy (**1b**), Ho (**2b**), Er (**3b**)) made from 1,10-phenanthroline (phen) and succinate (suc) ligands. Single crystal XRD analysis was performed on **3a** and **2b** single crystals. The analysis revealed pseudo-3D networks for both compounds, assured by H-bonds and π - π stacking interactions between the aromatic rings of each two parallel opposite phenanthroline ligands. **3a** and **2b** crystalize in a triclinic system, $P\bar{1}$ space group. Each Yb^{3+} and Ho^{3+} is octa-coordinated forming around him a distorted dodecahedron. The two series of CPs were characterized by Infra-Red spectroscopy, powder XRD and their thermal stability was studied by thermogravimetric analysis. Photoluminescent properties of compounds **1a**, **2a**, **1b**, and **3b** were studied in visible region. Their emission spectra showed interesting signatures, which suggest an efficient sensitization provided by phenanthroline ligand.

1. Introduction

Since the late 1990's [1], the field of coordination polymers and MOFs (Metal-Organic Frameworks) has experienced exponential growth due to their captivating structures, designs, and unique properties in a variety of fields, including but not limited in energy/gas storage [2–5], optics [6–14], magnetism [15–18], drug delivery and cancer therapy [19–21], catalysis [22–27] and so on.

Among different kinds of metal ions constructed coordination polymers, lanthanide-based coordination polymers exhibit intriguing optical properties because of their unique f-f electronic transitions of trivalent lanthanide ions (Ln = $[\text{Xe}]4f^n$ ($n = 0 - 14$) electron configuration) [28, 29] and offer wide applications on display technologies [27], light-emitting materials [8,30,31], biosensing [32,33] and anticounterfeiting [34,35].

However the luminescent emission of lanthanide-based coordination polymers is hard to achieve because of the very low molar absorptivity coefficient ($\epsilon = 0.1 - 10 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) of common lanthanide ions [36] and not allowed forbidden f-f transitions of the electric dipole [37]. In order to make f-f electronic transitions possible, luminescence sensitization strategy also known as the "antenna effect" has been applied to construct luminescent coordination polymers, by introducing ligands with high molar absorptivity coefficient, such as aromatic or heterocyclic molecules, which have the power to absorb UV radiations and then transfer this energy by intramolecular energy transfer to the excited states of the lanthanide ions, that will eventually generate their typical luminescence by turning back to corresponding ground state. [36,38,39].

However, quenching phenomenon can present a severe issue when designing luminescent coordination polymers, since a high concentration of luminescent metal centers can reduce the global luminescence of

* Corresponding authors.

E-mail addresses: belkacem.benmerad@univ-bejaia.dz (B. Benmerad), sabrina.belaid@univ-bejaia.dz (S. Belaid).

<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.141238>

Received 25 November 2024; Received in revised form 19 December 2024; Accepted 24 December 2024

Available online 25 December 2024

0022-2860/© 2024 Published by Elsevier B.V.

the compounds. The metal ion concentration can be reduced by incorporating extensible ligands such as dicarboxylic acids, that act like connectors and spacers between the luminescent centers and create the required distances Ln-Ln in order to reduce the intermetallic energy transfer loss [40]. Moreover, dicarboxylic acids promote the formation of coordination polymers with a variety of architectures since they exhibit numerous binding modes [41–43].

In this context, in order to obtain coordination polymers with luminescent properties, we selected two different dicarboxylic acids (fumaric and succinic) with the same number of carbon atoms, one is rather rigid while the other is flexible, as a suitable bridging ligand for the formation of coordination polymers [44–48] and 1,10-phenanthroline, which is recognized as a good antenna for absorbing UV irradiation [49–51].

To the best of our knowledge, there are few reports that investigated on the combination of those ligands (1,10-phenanthroline/fumaric acid) [21,52] and (1,10-phenanthroline/succinic acid) [53] on the elaboration of lanthanide-based coordination polymers.

The present investigation reports the synthesis, structural characterization and thermal behavior of two series of coordination polymers with chemical formulas $[\text{Pr}_2(\text{fum})_3(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (**1a**), $[\text{Ln}_2(\text{fum})_3(\text{phen})_2]_n$ (Ln = Er (**2a**) and Yb (**3a**)) and $[\text{Ln}_2(\text{suc})_3(\text{phen})_2]_n$ (Ln = Dy (**1b**), Ho (**2b**) and Er (**3b**)). It also outlines the visible emission of **1a**, **2a**, **1b** and **3b**.

2. Experimental

2.1. Materials and measurements

All experimental reagents were used as purchased without further purification.

IR spectra were performed at room temperature using a PerkinElmer Spectrum II model FT-IR spectrophotometer, employing ATR method in 4000–400 cm^{-1} region with resolution of 4 cm^{-1} .

Powder X-ray diffraction data were recorded on a Rigaku Mini flex-II diffractometer employing the $\text{Cu-K}\alpha$ radiation ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) with scan step of 0.03° (2θ). The XRD diagrams were registered on the range $5\text{--}50^\circ$ (2θ).

TG analysis was measured with SETARAM thermal analyzer Labsys evo, using crucibles of Platinum. The measurements were recorded under N_2 atmosphere from 23 to 1000°C with $5^\circ\text{C}/\text{min}$ heating rate.

Emission and excitation spectra were registered with RF-6000 Spectrofluorophotometer by Shimadzu. The measurements were collected in the region of (UV–visible) at room temperature using the sample at solid-state.

2.2. Synthesis of CPs

2.2.1. Synthesis of $[\text{Pr}_2(\text{fum})_3(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$

We followed the same experimental process described for the synthesis of $[\text{Ce}_2(\text{fum})_3(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ already reported by Y. Cheddani et al. [21].

The compound **1a** was synthesized by a mixture of dissolved 10 ml bidistilled water which contains 0.28 mmol (0.10 g) of $\text{PrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.42 mmol (0.04 g) of fumaric acid and 0.42 mmol (0.08 g) of 1,10-phenanthroline monohydrate. The solution was maintained under magnetic stirring for 1 h. The pH value of the mixture was adjusted to 4 by the addition of aqueous solution of NaOH (1M). The mixture was transferred to a Teflon container (of 25 ml). The synthesis was carried out in an autoclave at a temperature of 150°C and autogenous pressure for 3 days, followed by slow cooling to 25°C .

Powder XRD pattern of **1a** indicates that **1a** is isostructural with $[\text{Ce}_2(\text{fum})_3(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ [21] (Figure S3). Its structure was already described by L. Huang et al. [52].

$[\text{Pr}_2(\text{fum})_3(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (**1a**): green single crystals. Yield: 0.137 g (95 %).

IR data: $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3596(w), 1657(w), 1567(m), 1400(s), 1361(s), 1198(m), 1138(w), 1097(w), 1005(m), 989(m), 849(s), 800(s), 721(s), 690(s), 655(s), 635(m), 561(m), 520(m), 416(m).

2.2.2. Synthesis of $[\text{Ln}_2(\text{fum})_3(\text{phen})_2]_n$

The synthesis of compounds **2a** and **3a** with (Ln= Er (**2a**), Yb (**3a**)), was carried out in the same conditions as compound **1a**.

Powder XRD pattern indicates that **2a** is isostructural with **3a** (Figure S4).

$[\text{Er}_2(\text{fum})_3(\text{phen})_2]_n$ (**2a**): pink single crystals. Yield: 0.127 g (91.37 %).

IR data: $\nu(\text{cm}^{-1})$: 1663(w), 1586(m), 1403(s), 1339(m), 1256(m), 1194(s), 1144(w), 1105(w), 1016(m), 989(m), 868(w), 846(s), 805(m), 773(w), 725(s), 700(s), 658(s), 584(m), 464(w), 418(m).

$[\text{Yb}_2(\text{fum})_3(\text{phen})_2]_n$ (**3a**): colorless crystals. Yield: 0.060 g (44.00 %).

IR data: $\nu(\text{cm}^{-1})$: 1660(w), 1577(m), 1404(s), 1338(m), 1262(m), 1193(s), 1143(w), 1105(w), 1012(m), 985(m), 863(w), 846(s), 805(m), 773(s), 724(s), 698(s), 659(s), 583(m), 566(m), 418(m).

2.2.3. Synthesis of $[\text{Ln}_2(\text{suc})_3(\text{phen})_2]_n$

$[\text{Ln}_2(\text{suc})_3(\text{phen})_2]_n$ single crystals have been prepared by hydrothermal method.

A mixture of 0.26 mmol (0.10 g) $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Ln=Dy (**1b**), Ho (**2b**) and Er (**3b**)), 0.26 mmol (0.05 g) 1,10-phenanthroline monohydrate, 0.39 mmol (0.04 g) succinic acid and 10 ml bidistilled water was stirred for 1 hour. Then the pH of the above solution was adjusted to 5 by adding a few drops of an aqueous solution of NaOH (1M). The mixture was transferred into 25 ml Teflon lined stainless steel autoclave and heated for 3 days to 150°C , followed by slow cooling to 25°C .

Powder XRD patterns indicate that **1b**, **2b** and **3b** are isostructural (Figure S5).

$[\text{Dy}_2(\text{suc})_3(\text{phen})_2]_n$ (**1b**): colorless single crystals. Yield: 0.085 g (62 %).

IR data, $\nu(\text{cm}^{-1})$: 1583(m), 1557(s), 1515(w), 1446(m), 1427(vs), 1349(w), 1330(w), 1302(w), 1211(w), 1173(w), 1099(w), 1049(w), 1002(w), 943(w), 910(w), 854(m), 810(w), 733(m), 672(s), 653(s), 571(w), 527(w), 412(w).

$[\text{Ho}_2(\text{suc})_3(\text{phen})_2]_n$ (**2b**): orange single crystals. Yield: 0.126 g (92 %).

IR data, $\nu(\text{cm}^{-1})$: 1588(m), 1558(s), 1518(w), 1447(m), 1427(vs), 1350(w), 1329(w), 1304(w), 1212(w), 1170(w), 1100(w), 1049(w), 1003(w), 943(w), 911(w), 854(m), 811(w), 724(m), 673(s), 649(s), 572(m), 530(w), 418(m).

$[\text{Er}_2(\text{suc})_3(\text{phen})_2]_n$ (**3b**): pink single crystals. Yield: 0.121 g (88.32 %).

IR data, $\nu(\text{cm}^{-1})$: 1593(m), 1544(s), 1508(m), 1435(vs), 1393(s), 1344(w), 1292(m), 1222(w), 1170(w), 1104(w), 966(w), 940(w), 887(m), 866(w), 847(s), 803(w), 776(w), 725(s), 684(s), 637(m), 590(w), 557(s), 452(w), 413(m).

2.3. Crystallographic data collection

Suitable single crystals prism-shaped based on $[\text{Yb}_2(\text{fum})_3(\text{phen})_2]_n$ (**3a**), and needle-shaped based on $[\text{Ho}_2(\text{suc})_3(\text{phen})_2]_n$ (**2b**) with dimensions $0.170 \times 0.120 \times 0.070 \text{ mm}^3$ and $0.412 \times 0.104 \times 0.092 \text{ mm}^3$ respectively, were carefully selected. Data collection were collected at 150 K for **3a**, 293 K for **2b** on a BRUKER KappaCCD diffractometer, equipped with a graphite monochromator utilizing $\text{MoK}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). The structures were solved by dual-space algorithm and refined on F^2 by full matrix least-squares techniques using SHELX programs (SHELXT 2018/2 [54] and SHELXL 2018/3 [55]). All non-H atoms were refined anisotropically and multiscan empirical absorption was corrected using SADABS program [56]. The H atoms were placed at calculated positions and refined using a riding model.

Deposition Number 2,371,803 and 2,363,321 for **3a** and **2b**

Table 1

Crystal and final structure refinement data for $[\text{Yb}_2(\text{phen})_2(\text{fum})_3]_n$ (**3a**) and $[\text{Ho}_2(\text{suc})_3(\text{phen})_2]_n$ (**2b**).

Formula	$\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{YbN}_2\text{O}_6$ (3a)	$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{HoN}_2\text{O}_6$ (2b)
Formula weight ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	524.33	519.24
Crystal system	Triclinic	Triclinic
Space group	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a (Å)	8.829(3)	7.3994(7)
b (Å)	9.330(3)	10.0582(4)
c (Å)	10.699(3)	12.940(2)
α (°)	80.440(7)	112.454(6)
β (°)	76.509(7)	91.89(1)
γ (°)	73.456(6)	97.502(6)
V (Å ³)	816.8(4)	878.8(2)
Z, Z'	Z: 2, Z': 1	Z: 2, Z': 1
D _c ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	2.132	1.962
T (K)	150(2)	293(2)
μ (Mo-K α) (mm^{-1})	5.766	4.540
θ range for data collection (°)	2.85–28.42	3.824–28.976
F(000)	502	502
Data collected / unique	10,844 / 4100	20,349 / 4640
R ₁ ($I > 2\sigma(I)$)	0.0334	0.0274
wR ₂ ($I > 2\sigma(I)$)	0.074	0.0432
R ₁ (all data)	0.0516	0.0467
wR ₂ (all data)	0.0781	0.0461
S	1.055	1.022
CCDC number	2,371,803	2,363,321

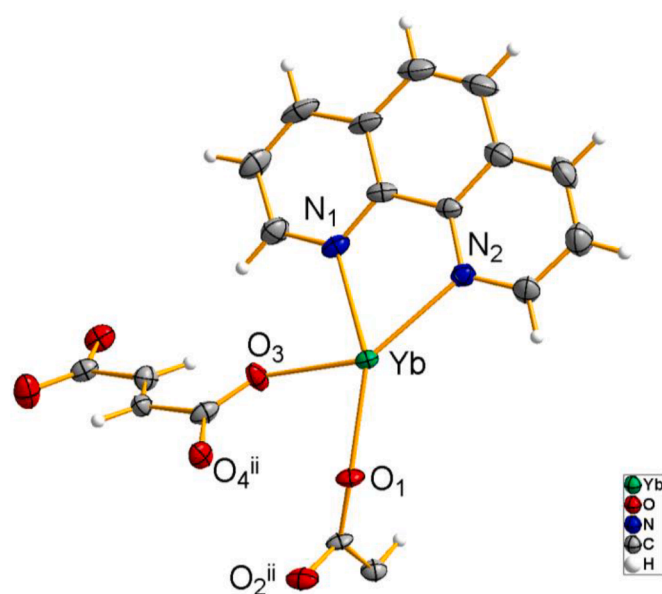


Fig. 1. Asymmetric unit of $[\text{Yb}_2(\text{phen})_2(\text{fum})_3]_n$. Symmetry code: (ii) 2-x, -y, 1-z. Ellipsoids are drawn at the 50 % probability level.

respectively contain(s) the supplementary crystallographic data for this paper. These data are provided free of charge by the joint Cambridge Crystallographic Data Centre and FIZ Karlsruhe Access Structures service.

Crystal and final structure refinement data are listed in (Table 1).

3. Results and discussion

3.1. Description of crystal structures

3.1.1. Structural description of $[\text{Yb}_2(\text{phen})_2(\text{fum})_3]_n$

Ytterbium-based coordination polymer with formula $[\text{Yb}_2(\text{phen})_2(\text{fum})_3]_n$ crystallizes in the triclinic system and $P\bar{1}$ space group. It is isostructural with previously reported coordination polymer of erbium [52]. The asymmetric unit consists of one Yb^{3+} , one molecule

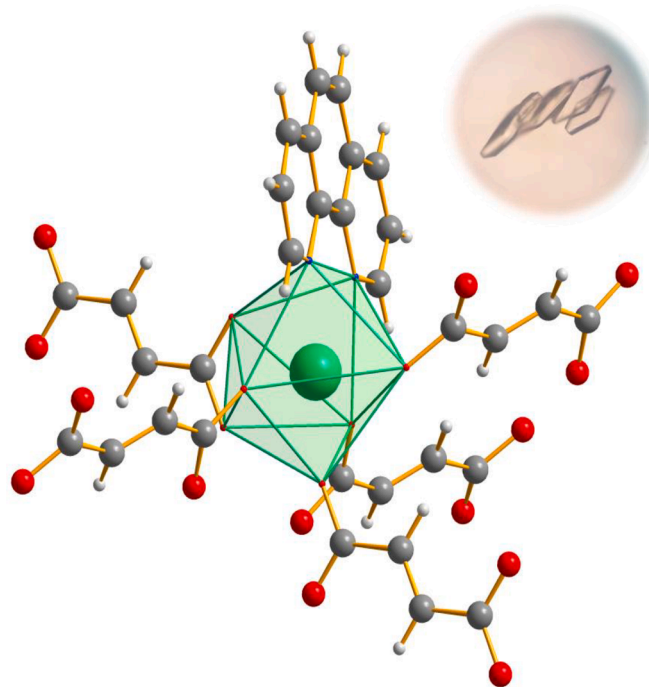


Fig. 2. Yb^{3+} coordination polyhedron in $[\text{Yb}_2(\text{phen})_2(\text{fum})_3]_n$. In inset, picture of **3a** single crystals viewed under microscope.

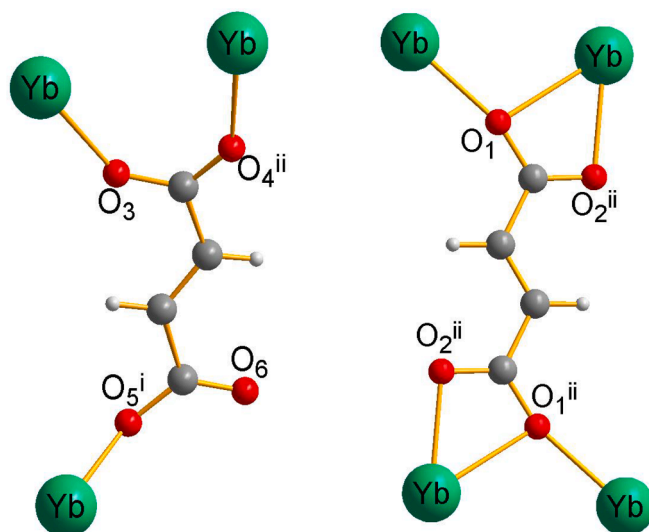


Fig. 3. Fumarate coordination modes in $[\text{Yb}_2(\text{phen})_2(\text{fum})_3]_n$. Symmetry codes: (i) 2-x, 1-y, 1-z; (ii) 2-x, -y, 1-z.

of phenanthroline and 1.5 fumarate ligands (Fig. 1). Each Yb^{3+} is coordinated by six oxygen atoms from five fumarate ligands and two nitrogen atoms from a chelating 1,10-phenanthroline ligand; the octa-coordinated Yb^{3+} is forming a distorted dodecahedron geometry (Fig. 2).

The five fumarate molecules surrounding Yb^{3+} adopt two types of coordination modes. Three fumarate ligands are coordinated by bridging bidentate mode by one of carboxylate group and monodentate by the second group: $\mu_3\text{-}\kappa\text{O}:\kappa\text{O}''$ (Fig. 3. left), while the two others are coordinated through two carboxylate groups by chelating bridging tridentate mode: $\mu_4\text{-}\kappa^2\text{O}, \text{O}':\kappa\text{O}:\kappa^2\text{O}'', \text{O}''':\kappa\text{O}''$ (Fig. 3. right).

The intermetallic distances between Yb^{3+} connected by fumarate ligands vary from 7.7711(22) Å to 9.3673(24) Å, while that between two

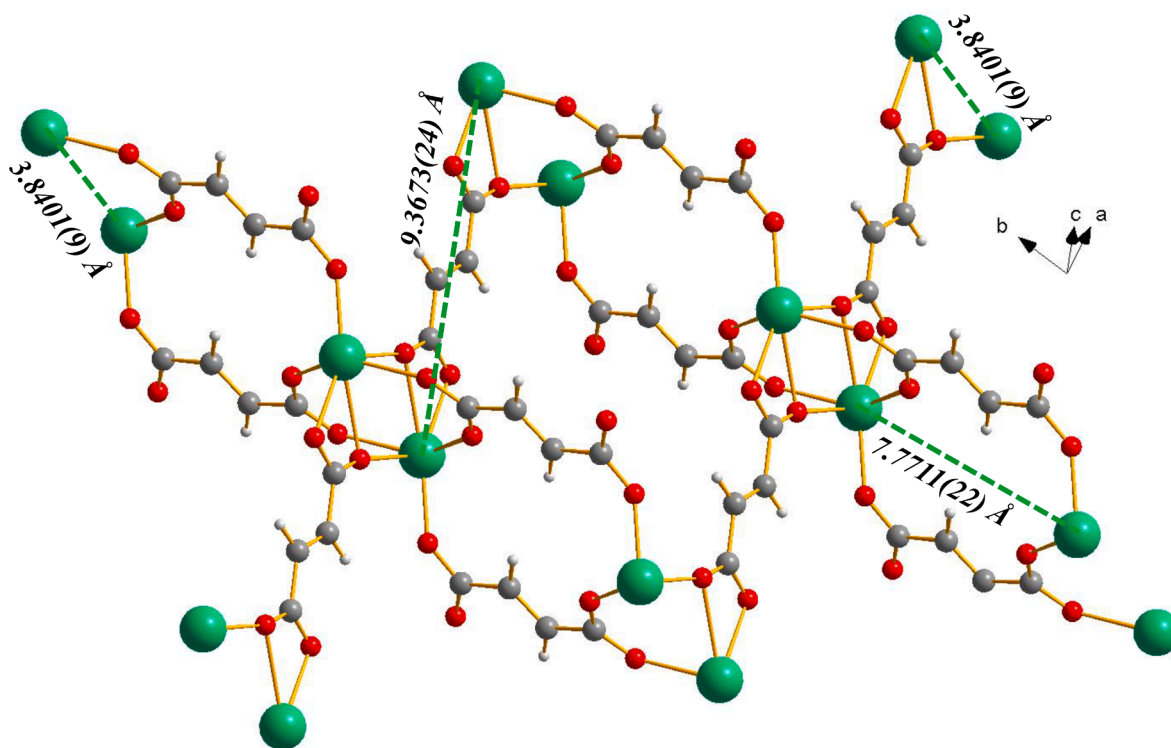


Fig. 4. Selected intermetallic distances in $[\text{Yb}_2(\text{phen})_2(\text{fum})_3]_n$.

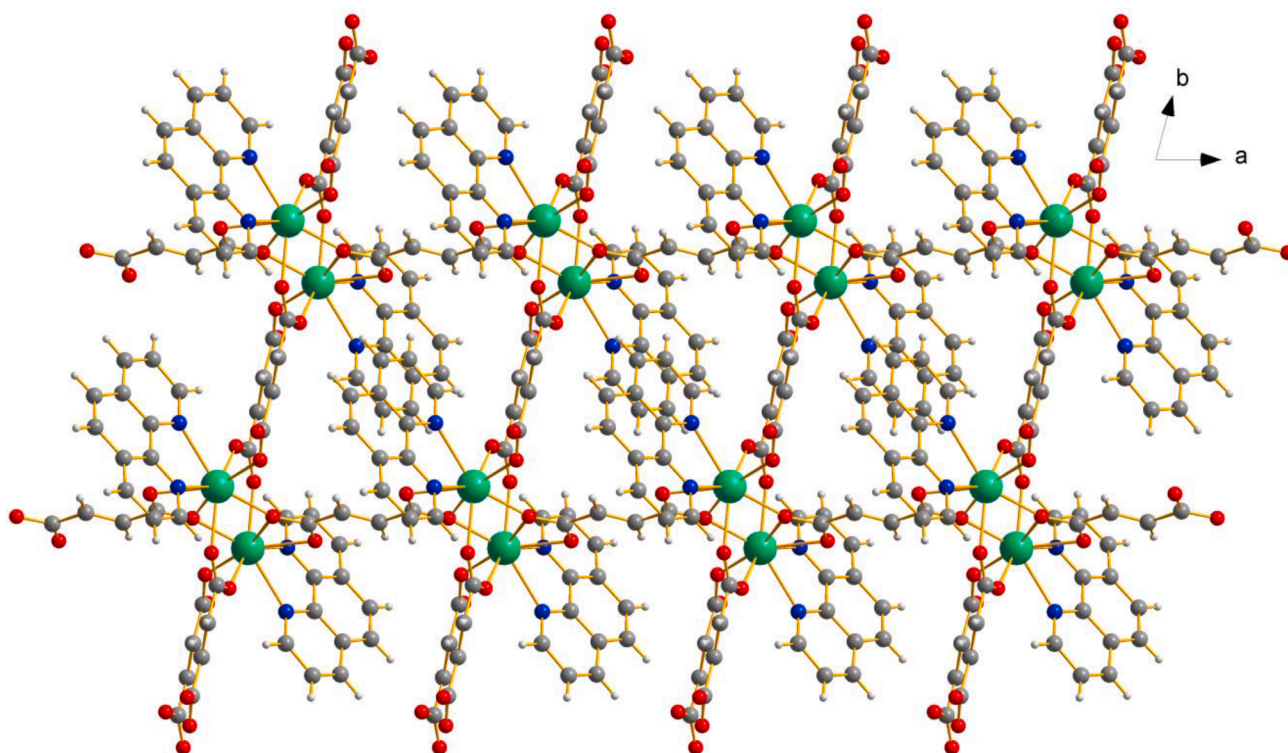


Fig. 5. Projection view along *c* axis of the 2D structure of $[\text{Yb}_2(\text{phen})_2(\text{fum})_3]_n$.

adjacent Yb^{3+} bridged by carboxylate groups is about 3.8401(9) Å (Fig. 4).

The mean intermetallic distance ($d=2r$) calculated between neighboring Yb^{3+} is about 9.21 Å according to the approximation model provided in the literature [57]. This value is quite close to 10 Å, the

value beyond which the intermetallic transfers become insignificant [58]. This indicates that this coordination polymer has the lowest amount of intermetallic energy transfer possible that will not affect the efficiency of the luminescence.

The Yb-O bond lengths range from 2.155(3) Å to 2.564(4) Å, the

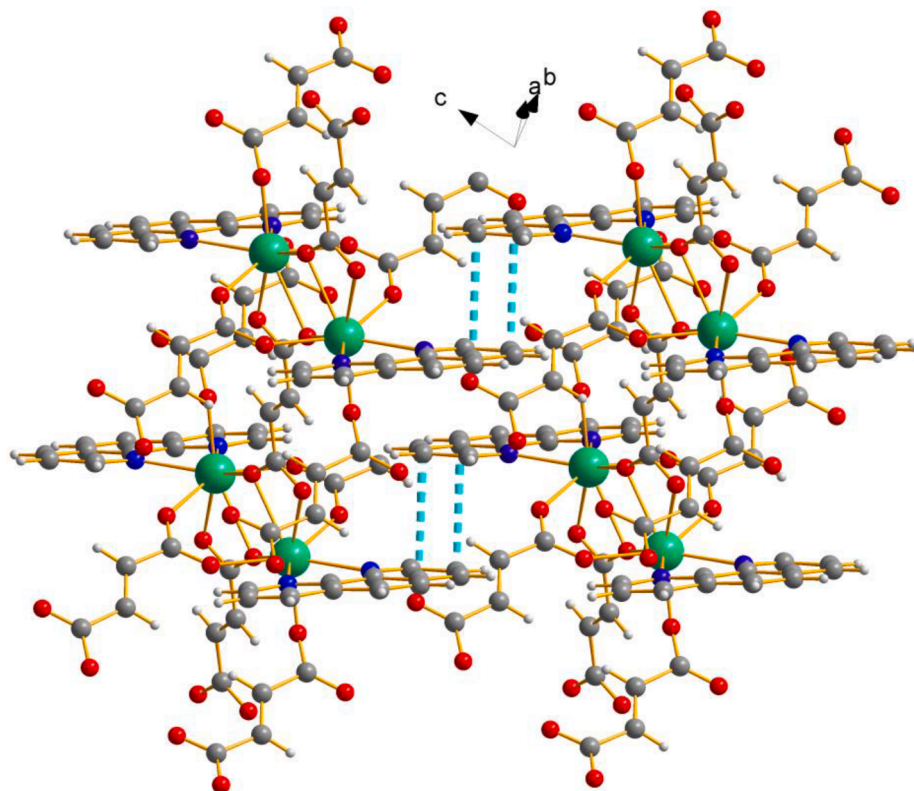


Fig. 6. π - π interactions in $[\text{Yb}_2(\text{phen})_2(\text{fum})_3]_n$ represented by blue broken lines.

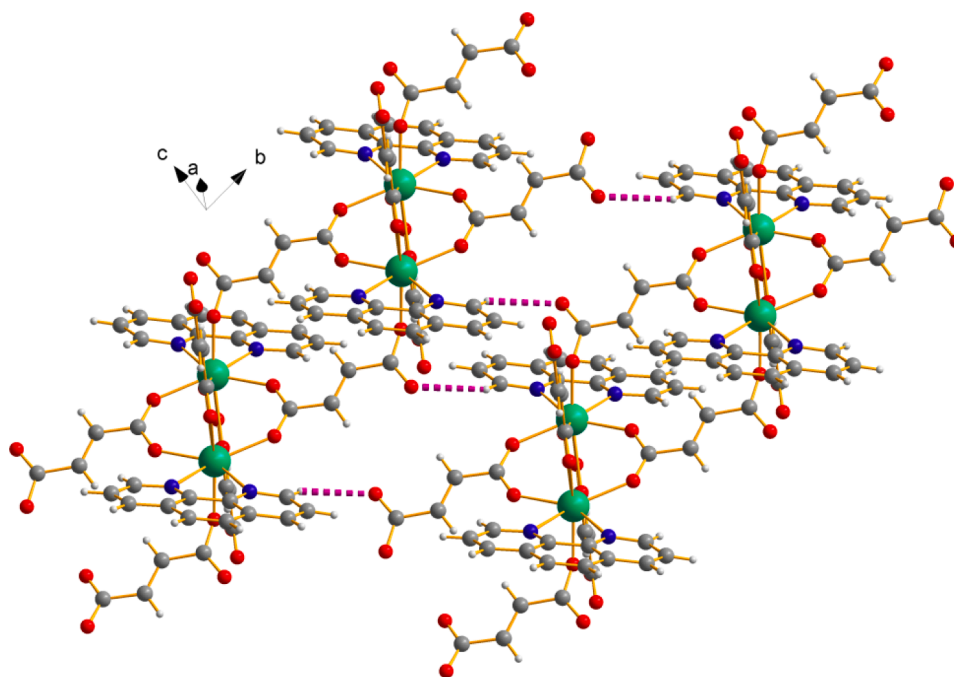


Fig. 7. H-bonds in $[\text{Yb}_2(\text{phen})_2(\text{fum})_3]_n$ represented by purple broken lines.

longest among them is $\text{Yb}(x, y, z)-\text{O}_1(2-x, -y, 1-z)$ (2.564 Å) and the $\text{Yb}-\text{N}$ bond lengths are 2.464(4) and 2.516(3) Å. The angles formed between oxygen atoms, nitrogen atoms and central ion (Yb^{3+}) vary from 52.38 (11)° to 156.38(13)°. Selected geometric parameters are assembled in (Table S1).

1D polymeric chains are formed along a axis by the linkage of two

Yb^{3+} through fumarate molecules adopting bridging chelating tridentate mode. The neighboring 1D chains are connected along b axis via fumarate molecules with bridging bidentate and monodentate modes, leading to 2D structure (Fig. 5).

A pseudo-3D network is formed through weak π - π interactions between parallel and opposed 1,10-phenanthroline ligands with main

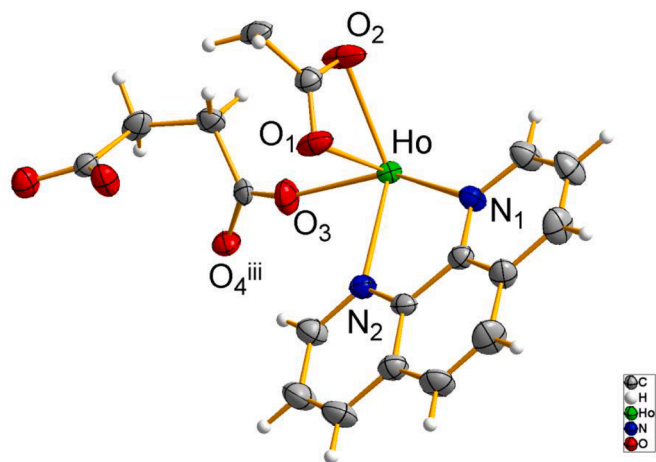


Fig. 8. The asymmetric unit of $[\text{Ho}_2(\text{suc})_3(\text{phen})_2]_n$. Symmetry code: (iii) 1-x, 1-y, 1-z. Ellipsoids are drawn at the 50 % probability level.

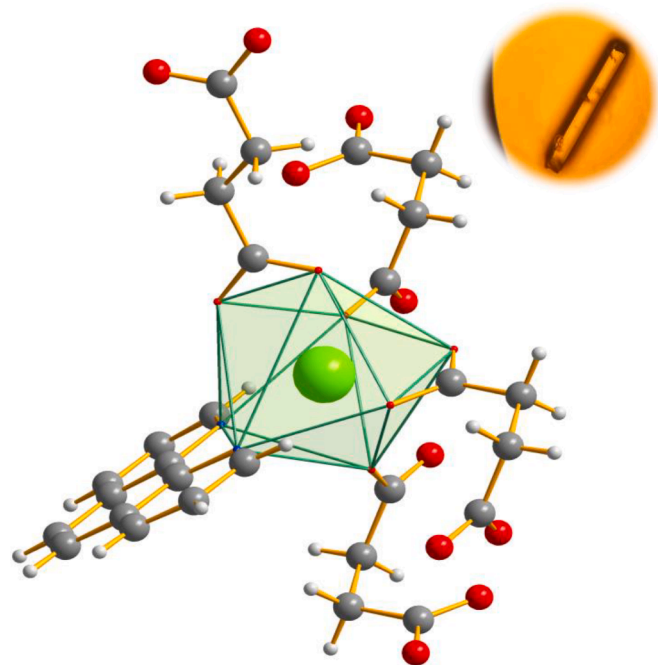


Fig. 9. The coordination polyhedron of $[\text{Ho}_2(\text{suc})_3(\text{phen})_2]_n$. In inset, picture of **2b** single crystal viewed under microscope.

distance about 3.5272 Å (Fig. 6) and hydrogen bonds founded between non-coordinated oxygen atoms (O_6) of fumarate ligands and hydrogen atoms (H_{20}) of the $\text{C}_{20}\text{--H}_{20}$ group of phenanthroline ligands (Fig. 7). Geometric parameters are reported in Table S3.

3.1.2. Structural description of $[\text{Ho}_2(\text{suc})_3(\text{phen})_2]_n$

$[\text{Ho}_2(\text{suc})_3(\text{phen})_2]_n$ crystallizes in the triclinic system, space group $P\bar{1}$ and is isostructural with analogous coordination polymers of ytterbium and erbium [53]. The asymmetric unit contains one Ho^{3+} , one molecule of 1,10-phenanthroline and 1.5 molecules of succinate (Fig. 8).

The coordination sphere of Ho^{3+} can be described as distorted dodecahedron (Fig. 9). Each Ho^{3+} is octa-coordinated with two nitrogen atoms (N_1, N_2) from one chelating 1,10-phenanthroline and six oxygen atoms ($\text{O}_1, \text{O}_2, \text{O}_3, \text{O}_4, \text{O}_5, \text{O}_6$) from four succinate molecules.

The four succinate ligands linked to the central ion adopt two types of coordination modes, one succinate ligand is coordinated by chelating bidentate mode through its two carboxylate groups: $\mu\text{-}\kappa^2\text{O}, \text{O}'\text{:}\kappa^2\text{O}'', \text{O}''''$

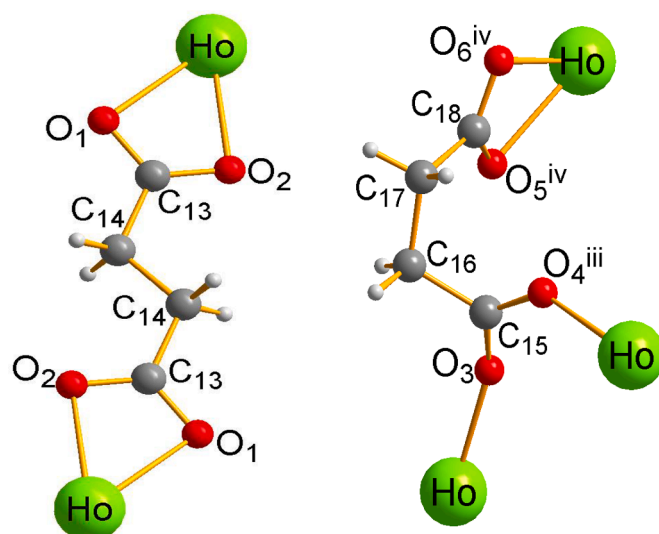


Fig. 10. Succinate coordination modes in $[\text{Ho}_2(\text{suc})_3(\text{phen})_2]_n$. Symmetry codes: (iii) 1-x, 1-y, 1-z; (iv) $-1 + x, y, z$.

(Fig. 10. left), it presents the anti-conformation with torsion angle -180° ($\text{C}_{13}\text{--C}_{14}\text{--C}_{14}\text{--C}_{13}$). However, the three other ones are coordinated by bridging bidentate mode by one carboxylate group and chelate bidentate mode by the second group: $\mu_3\text{-}\kappa^2\text{O}, \text{O}'\text{:}\kappa\text{O}'':\kappa\text{O}''''$ (Fig. 10. right); they assume the gauche-conformation with torsion angle 58° ($\text{C}_{15}\text{--C}_{16}\text{--C}_{17}\text{--C}_{18}$).

$\text{Ho}\text{--O}$ bonds length range from 2.2231(21) Å to 2.4326(18) Å and $\text{Ho}\text{--N}$ is of approximately by 2.53 Å. The angles settled between oxygen and nitrogen atoms being around each Ho^{3+} cation, vary from $53.69(8)^\circ$ to $160.35(8)^\circ$. Selected geometric parameters are gathered in (Table S2).

The distances between two Ho^{3+} ions linked by COO^- functions of the succinate ligands vary from 5.2809(8) Å to 9.2818(13) Å. The shortest distance (5.2809 Å) is between two adjacent Ho^{3+} bridged by bridging/bidentate carboxylate group of one succinate ligand (Fig. 11).

The mean intermetallic distance ($d = 2r$) calculated between each Ho^{3+} ion and the adjacent Ho^{3+} ions is about 9.434 Å. This distance is ≈ 10 Å, which means that succinate ligand has played his role as spacer to lower the intermetallic energy transfer that could affect negatively the efficiency of the luminescence.

Ho^{3+} are linked along a axis through succinate molecules adopting bridging and chelating bidentate modes, but are joined by succinate molecules adopting chelate bidentate mode leading along c axis to form 2D structure (Fig. 12).

The pseudo 3D framework is formed by weak $\pi\text{--}\pi$ stacking interactions between the aromatic rings of each two parallel opposite phenanthroline ligands (Fig. 13) and H-bonds between oxygen atoms of succinate and hydrogen atoms of phenanthroline aromatic rings (Fig. 14) with geometric parameters gathered in Table S4.

3.1.3. Comparison of the structures

Upon comparing the structures **3a** and **2b** with the one based on Pr [52], we conclude that they all crystallize in the triclinic system with space group $P\bar{1}$. The Ln^{3+} in **3a** and **2b** are octa-coordinated and form a distorted dodecahedron; while in Pr-CP, Pr^{3+} is nona-coordinated and forms a distorted tricapped trigonal prism. Fumarate ligands adopt the same type of coordination modes in **3a** and Pr-CP including monodentate mode, bridging bidentate mode and chelating bridging tridentate mode. When comparing to the structure of **2b**, we observe that succinate ligands adopt two types of coordination modes; chelating/bidentate and bridging/bidentate. A 2D networks are formed through fumarate linkers in **3a** and Pr-CP and succinate linkers in **2b**. However, all coordination polymers exhibit pseudo-3D networks

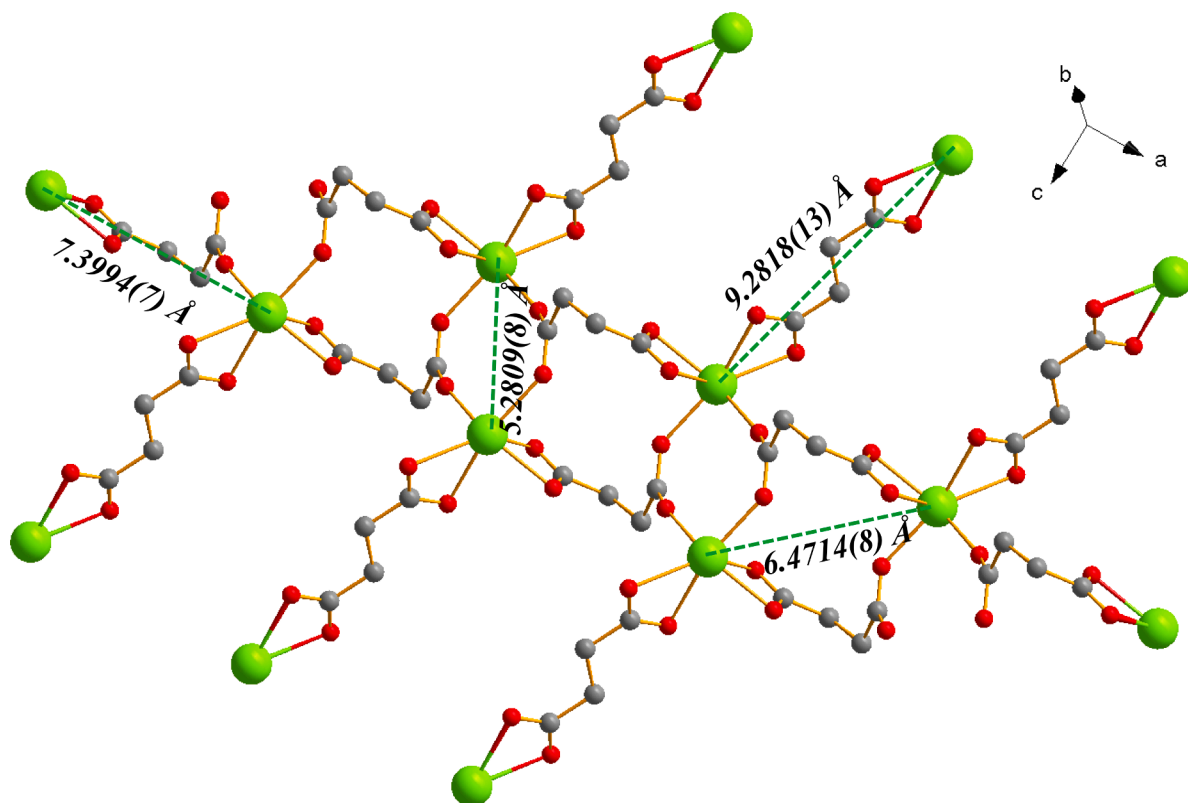


Fig. 11. Selected intermetallic distances in [Ho₂(suc)₃(phen)₂]_n. Phenanthroline molecules and hydrogen atoms are omitted for clarity.

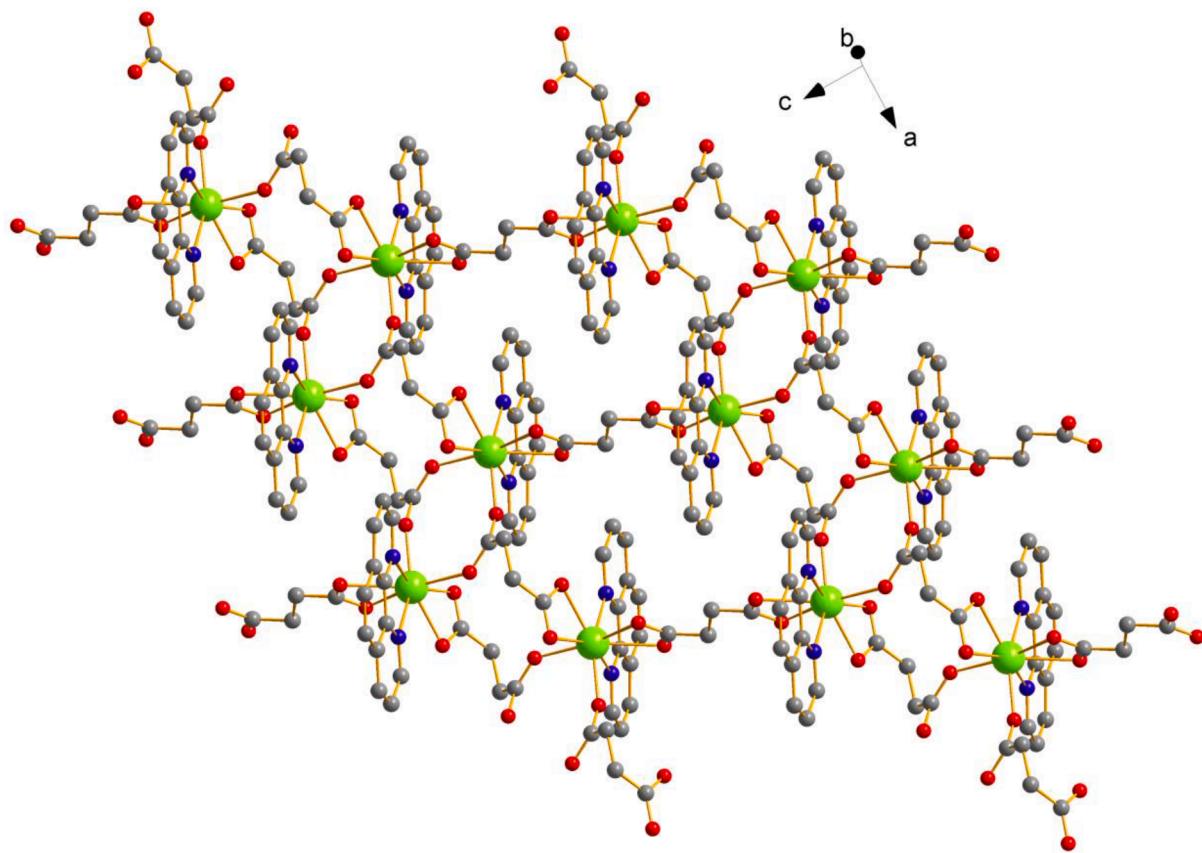


Fig. 12. Projection view of the 2D network of [Ho₂(suc)₃(phen)₂]_n. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

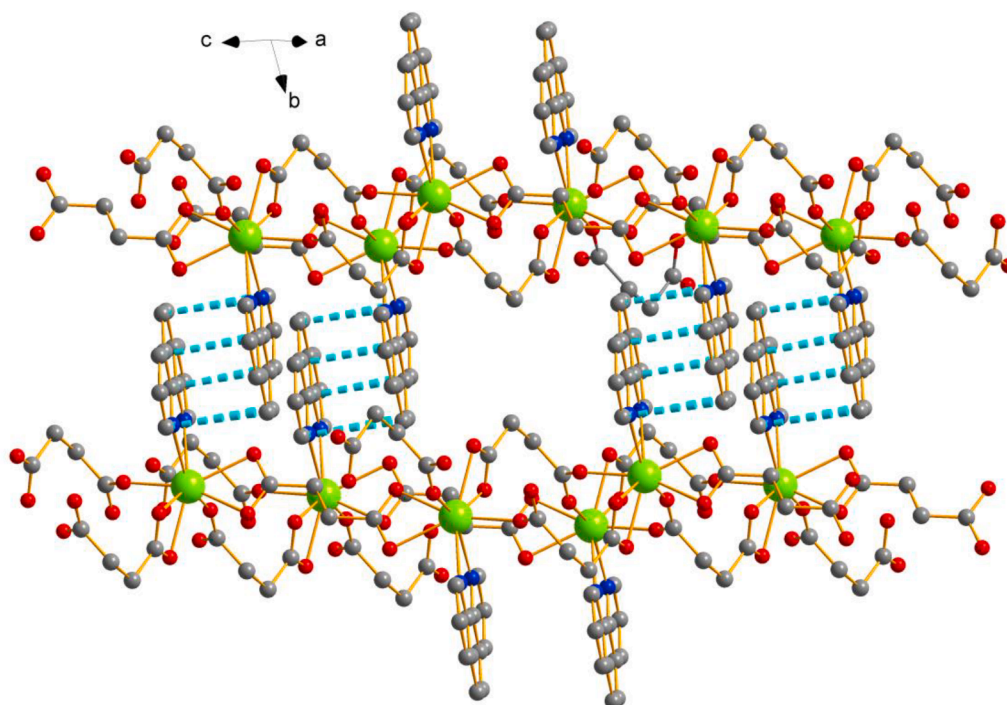


Fig. 13. Projection view of the pseudo 3D network of $[\text{Ho}_2(\text{suc})_3(\text{phen})_2]_n$, π - π interactions are represented by blue broken lines. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

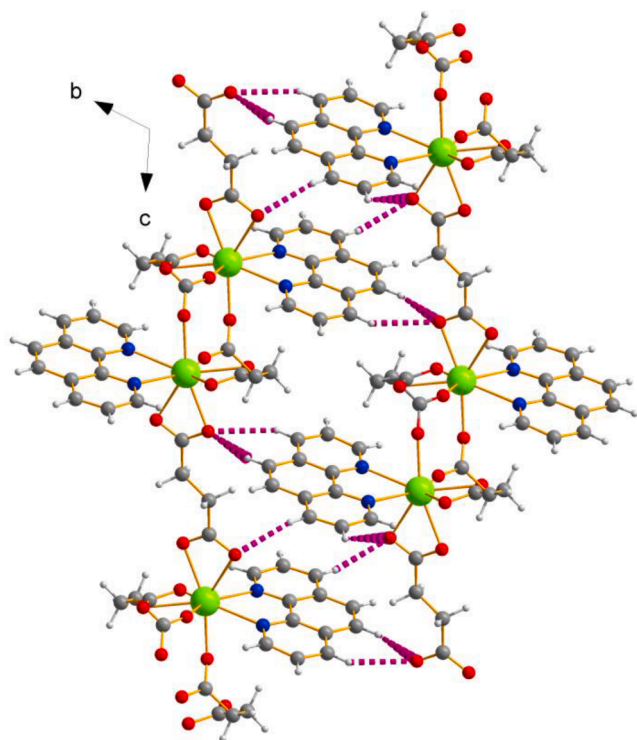
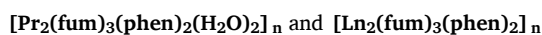


Fig. 14. Projection view along a axis of the pseudo 3D network of $[\text{Ho}_2(\text{suc})_3(\text{phen})_2]_n$. H-bonds are represented by purple broken lines.

supported by H-bonds and π - π stacking interactions.

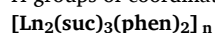
3.2. IR spectroscopy



Infrared spectra of compounds **1a**, **2a** and **3a** (Figure S1) are similar, so only IR spectrum of **1a** is discussed. It confirms the presence of the two ligands (fumarate and phenanthroline) in the structures by the apparition of the characteristic bands of COO^- groups of the deprotonated dicarboxylic acid, at 1567 cm^{-1} for the asymmetric stretching vibrations and at 1400 cm^{-1} for the symmetric stretching vibrations [59]. Additionally to the characteristic bending vibrations of C-H (out of plane) of coordinated phenanthroline ligand observed at around 849 cm^{-1} and 721 cm^{-1} [49,60].

The fixation of the two ligands to the metal center is confirmed by the appearance of a peak at low wavenumbers at 416 cm^{-1} , typical of Ln-O and Ln-N vibrations [7].

Moreover, the IR spectrum of compound **1a** shows the presence of a weak pick around 3597 cm^{-1} characteristic of stretching vibration of O-H groups of coordinated water molecules [61].



Infrared spectra of compounds **1b**, **2b** and **3b** (Figure S2) are similar and approve the coordination of both ligands (succinate and phenanthroline).

The IR spectrum of **1b** is discussed here, it shows the appearance of intense absorption peaks at 1557 cm^{-1} assigned to the asymmetric and 1427 cm^{-1} for the symmetric stretching vibrations of the (COO^-) groups of deprotonated succinic acid [62].

$(\text{C-H})_{\text{out-of-plane}}$ bending vibrations are observed at 854 and 733 cm^{-1} proving the presence of phenanthroline molecule in the structure [49, 60].

Ln-O and Ln-N stretching vibrations appear at about 412 cm^{-1} confirming the connection of the two ligands to Ln^{3+} through their donor atoms [7].

3.3. Thermal behavior

3.3.1. $[\text{Pr}_2(\text{fum})_3(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ and $[\text{Ln}_2(\text{fum})_3(\text{phen})_2]_n$

The thermogram of **1a** (Fig. 15) shows two decomposition phases. The first occurs in the range 90 – $170 \text{ }^\circ\text{C}$, which represents the loss of one coordinated water molecules (theoretical: 3.50 %, experimental: 3 %).

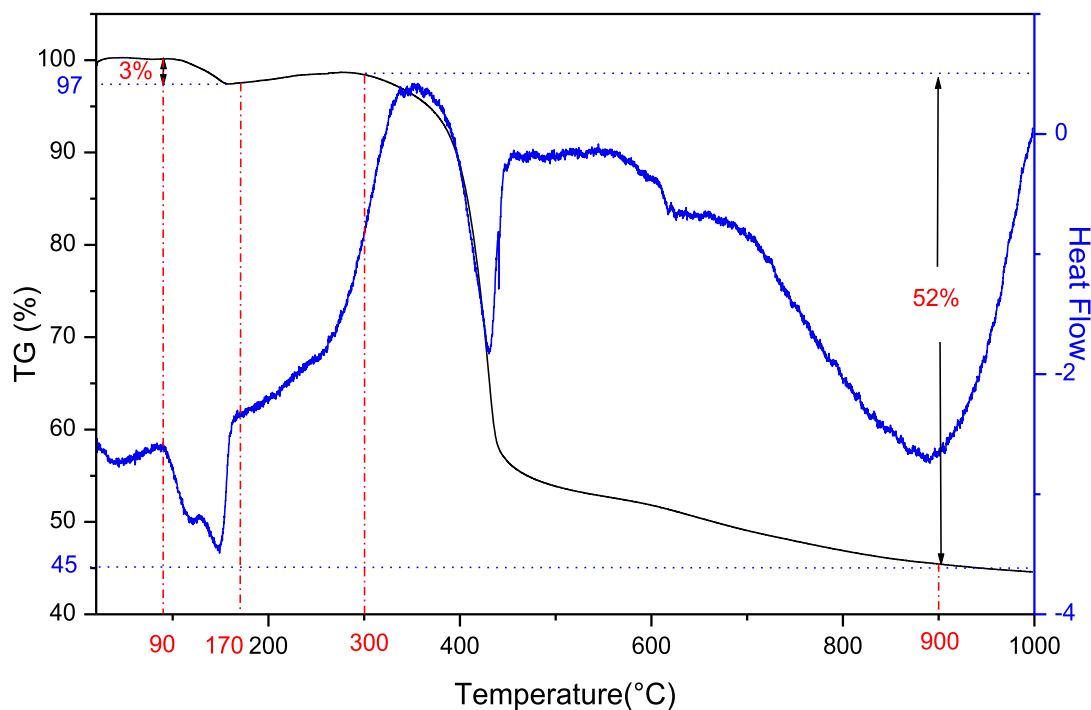


Fig. 15. TG/ATD curves of compound 1a.

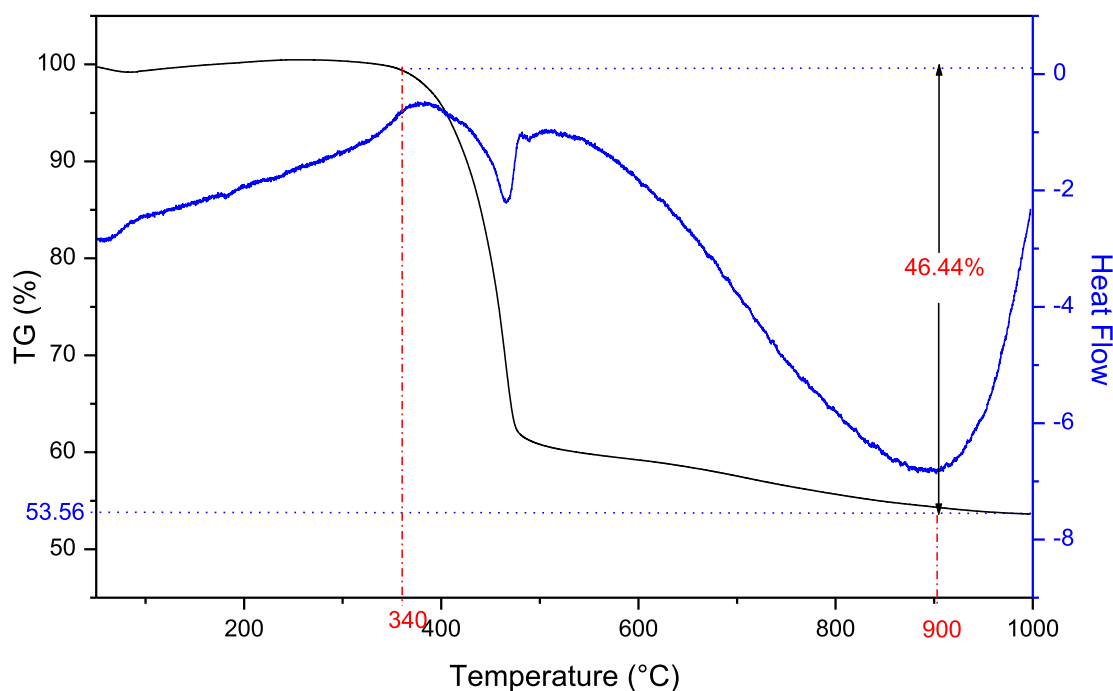


Fig. 16. TG/ATD curves of compound 2a.

This loss of weight occurs in conjunction with an endothermic peak centered at 160 °C. The coordination polymer then remains stable up to 300 °C. The second weight loss starts from 300 °C, corresponding to the degradation of organic ligands (theoretical: 52.16 %, experimental: 52 %); this loss of mass is indicated by a significant endothermic peak centered at 440 °C. When heated to 1000 °C, the residue is about (theoretical: 43.41 %, experimental: 45 %) which corresponds to the formation of Pr_2O_3 .

The thermal behavior of **2a** is similar with **3a** one because they are isostructural [7,49], so only, TGA/TD curves of **2a** are explored.

The TGA/TD curves of compound **2a** (Fig. 16) show that the compound could keep stable until 340 °C, then a loss of weight about (theoretical: 48.64 %, experimental: 46.44 %) appears in the range of temperature (340–900 °C), which corresponds to the decomposition of organic ligands. This decomposition is associated with an endothermic peak centred at 470 °C. When heating up to 1000 °C, the residue is about (theoretical: 53.38 %, experimental: 53.56 %) corresponding to the formation of Er_2O_3 .

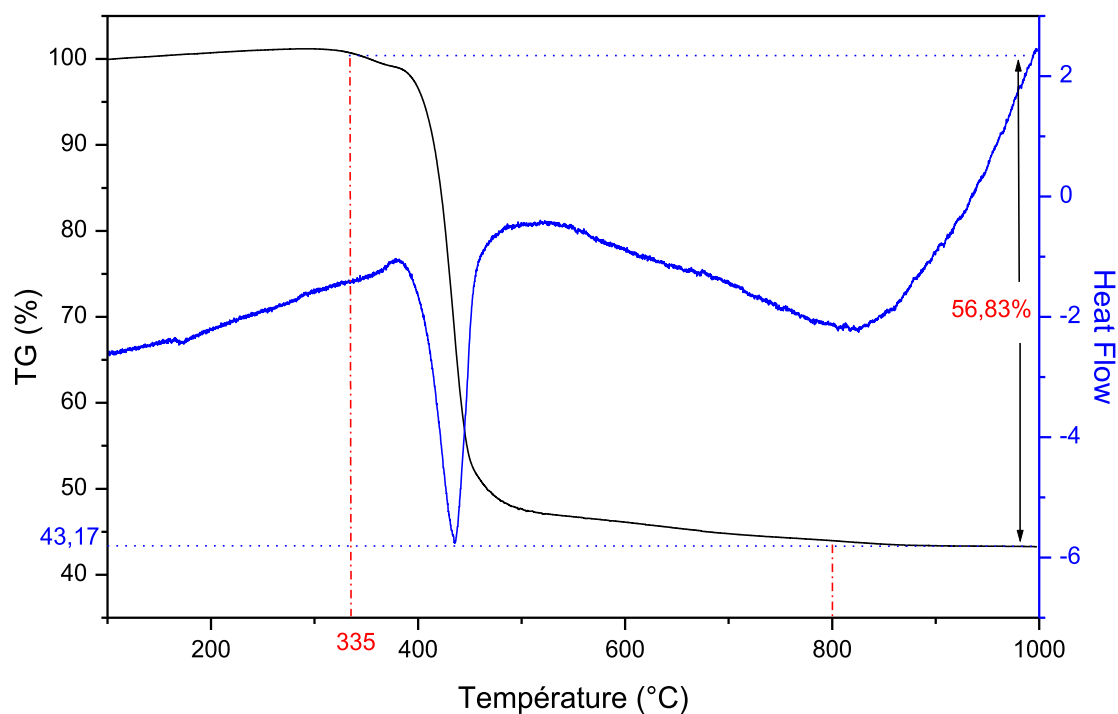


Fig. 17. TG/ATD curves of compound 1b.

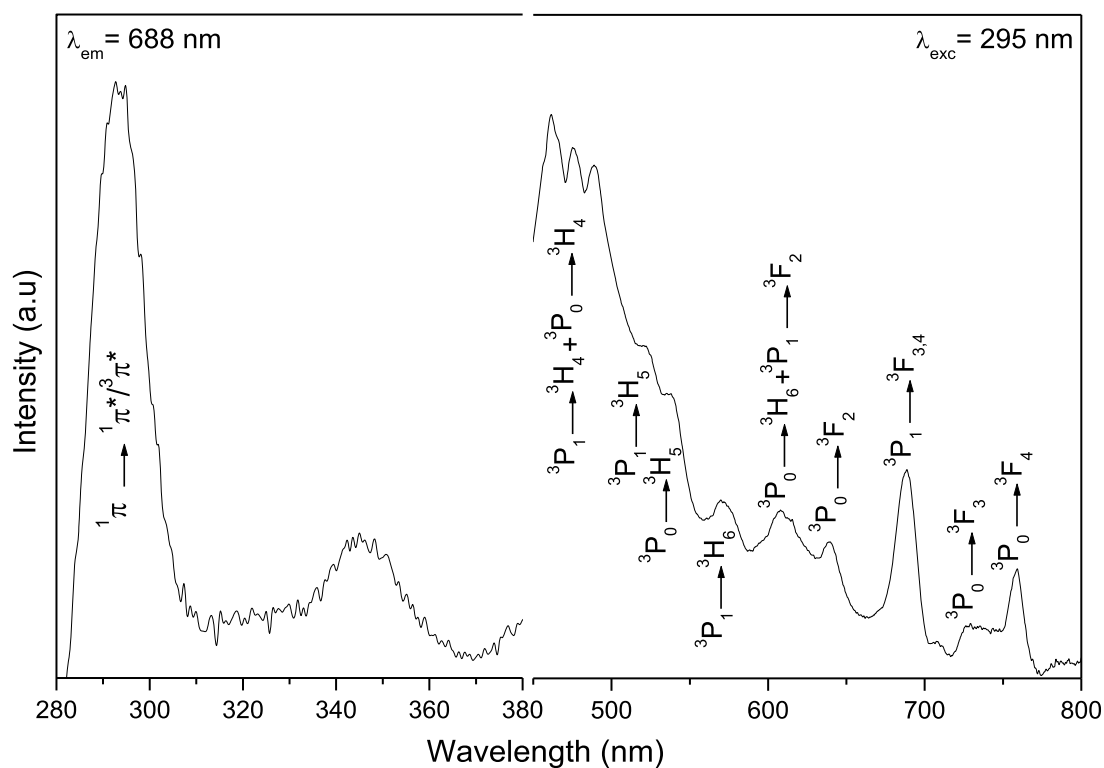


Fig. 18. Excitation ($\lambda_{em} = 688 \text{ nm}$) (left) and emission spectra (right) ($\lambda_{exc} = 295 \text{ nm}$) of compound 1a.

3.3.2. $[Ln_2(suc)_3(phen)_2]_n$

The compounds **1b**, **2b** and **3b** being isostructural, their thermal behavior is similar [7,49]. Therefore, only compound **1b** is explored and discussed.

The TG/TD curves (Fig. 17) of the Dy compound exhibit one stage of weight loss between 335 °C and 800 °C. This coordination polymer is stable up to 335 °C, then an endothermic peak appears around 434 °C,

which corresponds to a mass loss of (theoretical: 56.17 %, experimental: 56.82 %) attributed to the decomposition of the organic ligands.

After heating up to 1000 °C, the final residue Dy_2O_3 generated is about (theoretical: 48.36 %, experimental: 43.18 %).

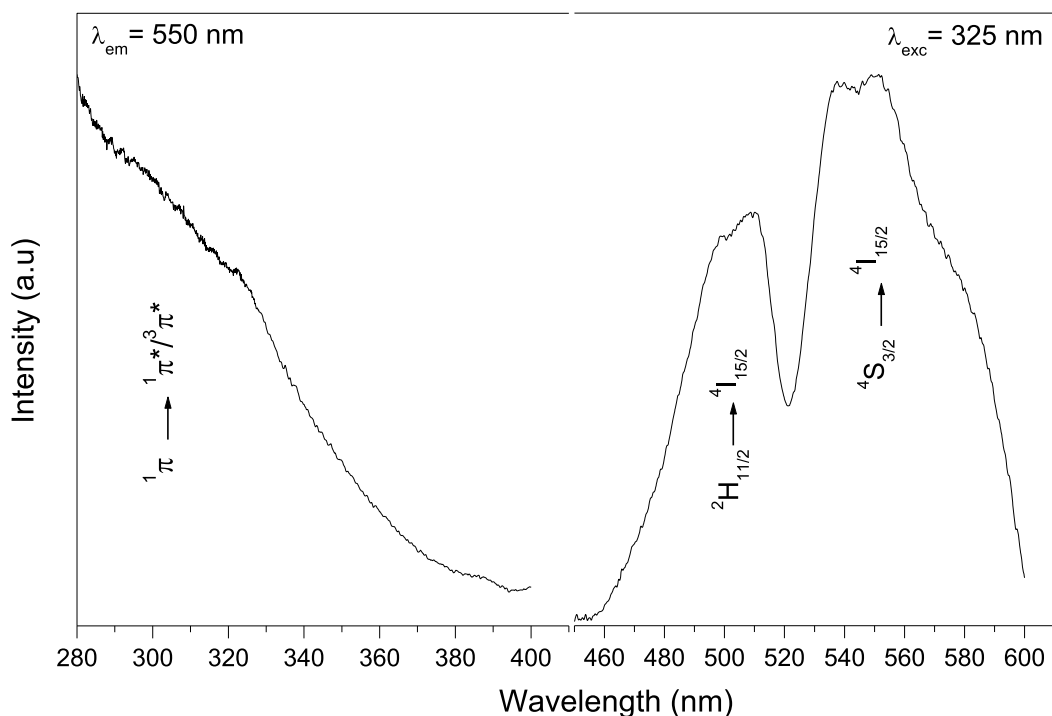


Fig. 19. Excitation ($\lambda_{em} = 550$ nm) (left) and emission spectra ($\lambda_{exc} = 325$ nm) (right) of compound **2a**.

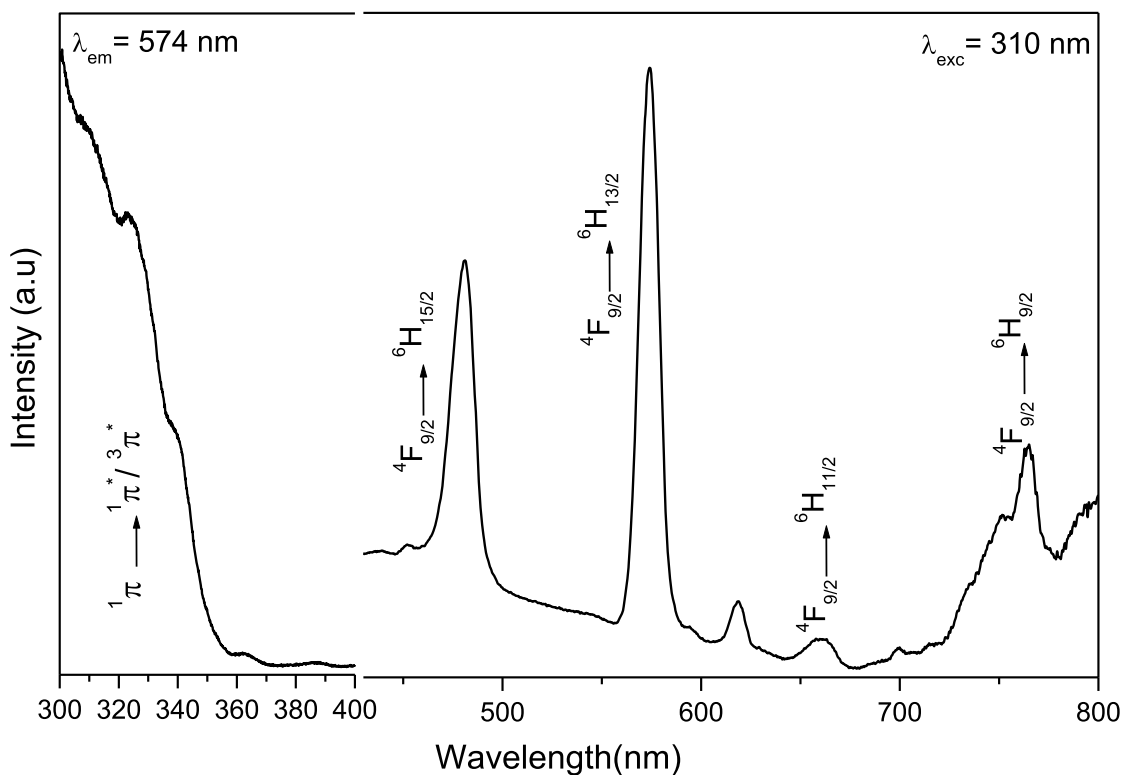


Fig. 20. excitation ($\lambda_{em} = 574$ nm) (left) and emission spectra ($\lambda_{exc} = 310$ nm) (right) of compound **1b**.

3.4. Optical properties

3.4.1. Visible luminescent properties of $[Pr_2(phen)_2(fum)_3(H_2O)_2]_n$

Fig. 18 (left) illustrates the excitation spectrum of compound **1a** based on Pr^{3+} under irradiation of 688 nm. It shows a wide absorption band centered at 295 nm attributed to $1\pi \rightarrow 1\pi^*/3\pi^*$ transitions,

characteristic of 1,10-phenanthroline ligand which indicates that this ligand exhibits an efficient antenna effect in this structure [63].

Emission spectrum (Fig. 18. right) was recorded under excitation wavelength of 295 nm. It displays characteristic emission peaks at 461, 488, 523, 538, 570, 608, 639, 688, 728 and 750 nm that can be assigned to the typical transitions of Pr^{3+} , $3P_1 \rightarrow 3H_4$, $3P_0 \rightarrow 3H_4$, $3P_1 \rightarrow 3H_5$, $3P_0 \rightarrow 3H_5$,

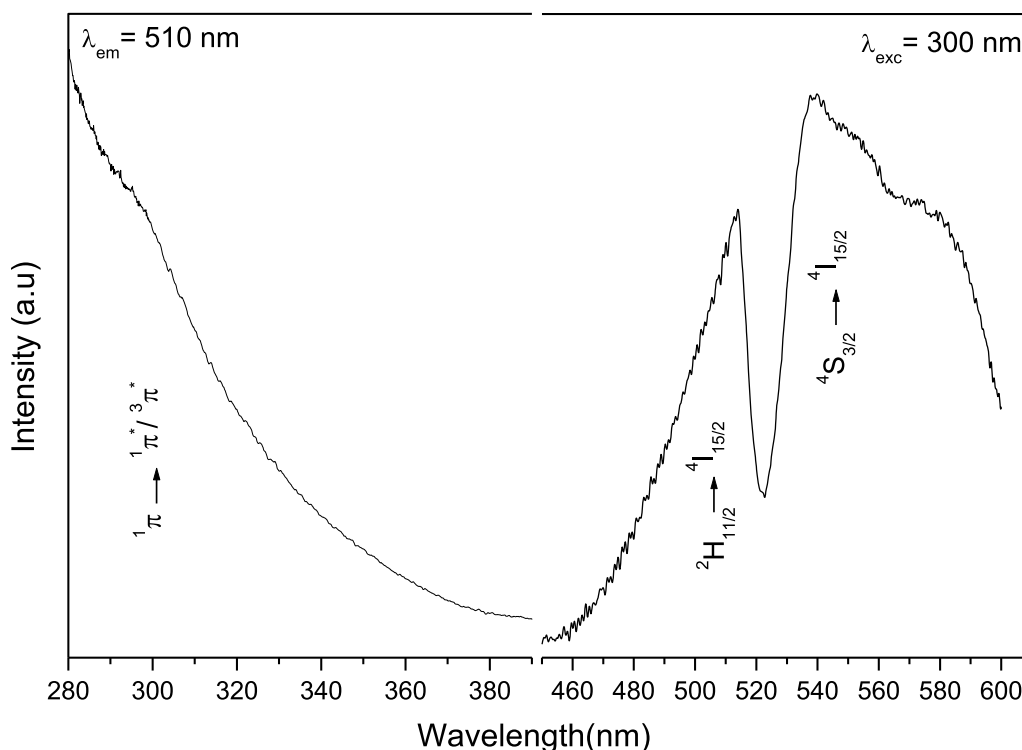


Fig. 21. excitation ($\lambda_{em} = 510$ nm) (left) and emission spectra ($\lambda_{exc} = 300$ nm) (right) of compound **3b**.

$^3P_1 \rightarrow ^3H_6$, $^3P_0 \rightarrow ^3H_6 + ^3P_1 \rightarrow ^3F_2$, $^3P_0 \rightarrow ^3F_2$, $^3P_1 \rightarrow ^3F_{3,4}$, $^3P_0 \rightarrow ^3F_3$ and $^3P_0 \rightarrow ^3F_4$ respectively [7,64,65].

3.4.2. Visible luminescent properties of $[Er_2(phen)_2(fum)_3]_n$

Excitation spectrum (Fig. 19. left) of compound **2a** shows a large absorption band centered at 325 nm, attributed to $^1\pi \rightarrow ^1\pi^*/^3\pi^*$ transitions characteristic of 1,10-phenanthroline which outlines an efficient antenna effect provided by this ligand [7,64].

Emission spectrum (Fig. 19. right) was measured under irradiation of 325 nm, which exhibits two emission bands at 510 nm and 538 nm assigned to Er^{3+} the transitions $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ and $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, respectively [7,65].

3.4.3. Visible luminescent properties of $[Dy_2(suc)_3(phen)_2]_n$

Fig. 20 (left) presents the excitation spectrum of compound **1b** based on Dy under irradiations of 574 nm. The spectrum shows wide absorption band centered at 340 nm attributed to the transitions $^1\pi \rightarrow ^1\pi^*/^3\pi^*$ characteristic of 1,10-phenanthroline ligand.

Emission spectrum (Fig. 20. right), registered under irradiations 310 nm, exhibits peaks at 481, 574, 659 and 765 nm corresponding to Dy^{3+} transitions $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$, $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$, $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$ and $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$, respectively [7,67–69].

3.4.4. Visible luminescent properties of $[Er_2(suc)_3(phen)_2]_n$

The excitation spectrum (Fig. 21. left) recorded by irradiating compound **3b** at 550 nm shows a broad absorption band centered at 300 nm, attributed to the transitions $^1\pi \rightarrow ^1\pi^*/^3\pi^*$ characteristic of the 1,10-phenanthroline ligand that reveals the effective antenna effect of this ligand in this structure [7,9].

The emission spectrum (Fig. 21. right), recorded under irradiations 300 nm, shows two bands characteristic of Er^{3+} electronic transitions in the visible range, the first centered at 510 nm attributed to $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ and the second centered at 538 nm assigned to $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ [7,66].

4. Conclusion

In this paper we report the synthesis and structural characterization of two series of lanthanide-based coordination polymers that crystallize in triclinic system, $P\bar{1}$ space group with formulas: $[Pr_2(fum)_3(phen)_2(H_2O)_2]_n$ (**1a**), $[Ln_2(fum)_3(phen)_2]_n$ ($Ln = Er$ (**2a**) and Yb (**3a**)) and $[Ln_2(suc)_3(phen)_2]_n$ ($Ln = Dy$ (**1b**), Ho (**2b**) and Er (**3b**)). The study of their thermal behavior revealed that they remain stable up to 300 °C, 340 °C and 335 °C for $[Pr_2(fum)_3(phen)_2(H_2O)_2]_n$, $[Ln_2(fum)_3(phen)_2]_n$ ($Ln = Er$ and Yb) and $[Ln_2(suc)_3(phen)_2]_n$ ($Ln = Dy, Ho$ and Er) respectively. Emission spectra recorded in the visible region at room temperature for the compounds based on Pr, Dy and Er suggest an effective antenna effect of phenanthroline ligand, which paved the way for constructing luminescent lanthanide-based coordination polymers.

CRediT authorship contribution statement

Yasmine Cheddani: Writing – original draft, Investigation. **Roza Maouche:** Writing – review & editing. **Belkacem Benmerad:** Writing – review & editing. **Sofiane Bouacida:** Investigation. **Magali Allain:** Investigation. **Jinzeng Wang:** Investigation. **Sabrina Belaid:** Writing – review & editing, Supervision.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

The authors are grateful to the Algerian MESRS (Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique), Université de Bejaia and ATRST (Agence Thématique de Recherche en Sciences et Technologie) for the Financial support.

Supplementary materials

Supplementary material associated with this article can be found, in the online version, at [doi:10.1016/j.molstruc.2024.141238](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.141238).

Data availability

Data will be made available on request.

References

- [1] C. Janiak, J.K. Vieth, MOFs, MILs and more: concepts, properties and applications for porous coordination networks (PCNs), *New J. Chem.* 34 (2010) 2366–2388, <https://doi.org/10.1039/C0NJ00275E>.
- [2] M. Mohan, M. Essalhi, D. Durette, L.K. Rana, F.K. Ayevide, T. Maris, A. Duong, A rational design of microporous nitrogen-rich lanthanide metal-organic frameworks for CO₂/CH₄ separation, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 12 (2020) 50619–50627, <https://doi.org/10.1021/acsami.0c15395>.
- [3] Y. Chen, M. Tang, Y. Wu, X. Su, X. Li, S. Xu, S. Zhuo, J. Ma, D. Yuan, C. Wang, W. Hu, A One-dimensional π -d conjugated coordination polymer for sodium storage with catalytic activity in negishi coupling, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 58 (2019) 14731–14739, <https://doi.org/10.1002/anie.201908274>.
- [4] Y. Chen, Q. Zhu, K. Fan, Y. Gu, M. Sun, Z. Li, C. Zhang, Y. Wu, Q. Wang, S. Xu, J. Ma, C. Wang, W. Hu, Successive storage of cations and anions by ligands of π -d conjugated coordination polymers enabling robust sodium-ion batteries, *Angew. Chemie* 133 (2021) 18917–18924, <https://doi.org/10.1002/ange.202106055>.
- [5] J. Ren, N.M. Musyoka, H.W. Langmi, B.C. North, M. Mathe, X. Kang, S. Liao, Hydrogen storage in Zr-fumarate MOF, *Int. J. Hydrogen Energy* 40 (2015) 10542–10546, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.06.109>.
- [6] 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.* 58 (2019) 2659–2668, <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b03277>.
- [7] R. Maouche, S. Belaid, B. Benmerad, S. Bouacida, C. Daiguebonne, Y. Suffren, S. Freslon, K. Bernot, O. Guillou, Highly luminescent europium-based heteroleptic coordination polymers with phenanthroline and glutarate ligands, *Inorg. Chem.* 60 (2021) 3707, <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c03417>. –371.
- [8] W.P. Lustig, J. Li, Luminescent metal-organic frameworks and coordination polymers as alternative phosphors for energy efficient lighting devices, *Coord. Chem. Rev.* 373 (2018) 116–147, <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.09.017>.
- [9] B. Xu, Q. Chen, H.M. Hu, R. An, X. Wang, G. Xue, Hydrothermal syntheses, crystal structures, and luminescence properties of lanthanide-based coordination polymers constructed by sulfonate functionalized imidazophenanthroline derivative ligand, *Cryst. Growth Des.* 15 (2015) 2318–2329, <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5b00117>.
- [10] D.Y. Li, H. Xie, X.Q. Yao, H.C. Ma, Z.Q. Lei, J.C. Liu, A luminescent coordination polymer based on a π -conjugated ligand: syntheses, structure and luminescent property, *J. Mol. Struct.* 1134 (2017) 171–173, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.12.076>.
- [11] Y. Chen, S. Liu, R. Gao, Y. Wang, W. Zhang, Z. Ju, Synthesis, structures and luminescence of two lanthanide coordination polymers based on 2,4-pyridinedicarboxylic acid, *J. Solid State Chem.* 279 (2019) 120931, <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.120931>.
- [12] M.-L. Han, G.-X. Wen, W.-W. Dong, Z.-H. Zhou, Y.-P. Wu, J. Zhao, D.-S. Li, L.-F. Ma, X. Bu, A heterometallic sodium-europium-cluster-based metal-organic framework as a versatile and water-stable chemosensor for antibiotics and explosives, *J. Mater. Chem* 5 (2017) 8469–8474, <https://doi.org/10.1039/C7TC02885G>.
- [13] Z. Zhou, X. Li, Y. Tang, C.C. Zhang, H. Fu, N. Wu, L. Ma, J. Gao, Q. Wang, Oxidative deoxygenation reaction induced recognition of hypochlorite based on a new fluorescent lanthanide-organic framework, *Chem. Eng. J.* 351 (2018) 364–370, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.06.123>.
- [14] H. Li, P. Jing, J. Lu, L. Xi, Q. Wang, L. Ding, W.-M. Wang, Z. Song, Multifunctional properties of {Cu₂Ln^{III}} systems involving nitrogen-rich nitronyl nitroxide: single-molecule magnet behavior, luminescence, magnetocaloric effects and heat capacity, *Dalton. Trans.* 50 (2021) 2854–2863, <https://doi.org/10.1039/D0DT04344C>.
- [15] B. Benmerad, K. Aliouane, N. Rahahlia, A. Guehria-Laidoudi, S. Dahouai, C. Lecomte, Studies of two lanthanide coordination polymers built up from dinuclear units, *J. Rare Earths* 31 (2013) 85–93, [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(12\)60240-3](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(12)60240-3).
- [16] M. Kumar, C.Q. Qiu, J.K. Zareba, A. Frontera, A.K. Jassal, S.C. Sahoo, S.J. Liu, H. N. Sheikh, Magnetic, luminescence, topological and theoretical studies of structurally diverse supramolecular lanthanide coordination polymers with flexible glutaric acid as a linker, *New J. Chem.* 43 (2019) 14546–14564, <https://doi.org/10.1039/C9NJ03664D>.
- [17] J.W. Zhang, R.J. Zhang, Y.N. Ren, J.X. Li, B.Q. Liu, Y.P. Dong, A solvent-directed coordination polymer based on Co(II) and 3,5-bis(4-carboxyphenyl)pyridine: synthesis, structure, photoluminescence, and magnetism, *J. Mol. Struct.* 1173 (2018) 552–556, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.07.004>.
- [18] P. Mani, K.M. Ranjith, S. Mandal, A.K. Paul, Comparative studies on optical and electronic behavior of lanthanide-based coordination polymers: synthesis, structure, absorption-emission and magnetic properties, *J. Chem. Sci.* 130 (2018) 1–9, <https://doi.org/10.1007/s12039-018-1464-x>.
- [19] N. Rabiee, M. Atarod, M. Tavakolizadeh, S. Asgari, M. Rezaei, O. Akhavan, A. Pourjavadi, M. Jouyandeh, E.C. Lima, A.H. Mashhadzadeh, A. Ehsani, S. Ahmadi, M.R. Saeb, Green metal-organic frameworks (MOFs) for biomedical applications, *Microporous Mater* 335 (2022) 111670, <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111670>.
- [20] M. Wu, Y. Yang, Metal-organic framework (MOF)-Based Drug/Cargo delivery and cancer therapy, *Adv. Mater.* 29 (2017) 1606134, <https://doi.org/10.1002/adma.201606134>.
- [21] Y. Cheddani, O. Benslama, R. Maouche, R. Bouchene, S. Bouacida, M. Allain, 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.* 1312 (2024) 138590, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.138590>.
- [22] S. Wang, S. Zhou, E. Sheng, M. Xie, K. Zhang, L. Cheng, Y. Feng, L. Mao, Z. Huang, Homolysis of the Eu-N Bond. synthesis, structural characterization, and catalytic activity of novel europium (II) complexes, *Organometallics* 22 (2003) 3546–3552, <https://doi.org/10.1021/om030306p>.
- [23] N. Wei, M.Y. Zhang, X.N. Zhang, G.M. Li, X.D. Zhang, Z.B. Han, Two series of solvent-dependent lanthanide coordination polymers demonstrating tunable luminescence and catalysis properties, *Cryst. Growth Des.* 14 (2014) 3002–3009, <https://doi.org/10.1021/cg500286v>.
- [24] S. Hasegawa, S. Horike, R. Matsuda, S. Furukawa, K. Mochizuki, Y. Kinoshita, S. Kitagawa, Three-dimensional porous coordination polymer functionalized with amide groups based on tridentate ligand: selective sorption and catalysis, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 2607–2614, <https://doi.org/10.1021/ja067374y>.
- [25] E. Loukopoulos, G.E. Kostakis, Review: recent advances of one-dimensional coordination polymers as catalysts, *J. Coord. Chem.* 71 (2018) 371–410, <https://doi.org/10.1080/00958972.2018.1439163>.
- [26] B. Xing, M.F. Choi, B. Xu, Design of coordination polymer gels as stable catalytic systems, *Chem. A Eur. J.* 8 (2002) 5028–5032, [https://doi.org/10.1002/1521-3765\(20021104\)8:21%3C5028::AID-CHEM5028%3E3.0.CO;2-1](https://doi.org/10.1002/1521-3765(20021104)8:21%3C5028::AID-CHEM5028%3E3.0.CO;2-1).
- [27] I. Zaamouchi, M.M. Kaci, Y. Zidane, S. Belaid, S. Bouacida, 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.* 1299 (2024) 137070, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.137070>.
- [28] S. Cotton, *Lanthanide and Actinide Chemistry and Spectroscopy*, John Wiley & sons, Uppingham, Rutland, UK, 2006.
- [29] A. De Bettencourt-Dias, Introduction to Lanthanide Ion Luminescence, *Luminescence. Lanthan. Ions Coord. Compd. Nanomater.* (2014) 1–48, <https://doi.org/10.1002/9781118682760.ch01>.
- [30] K. Binnemans, Lanthanide-based luminescent hybrid materials, *Chem. Rev.* 109 (2009) 4283–4374, <https://doi.org/10.1021/cr8003983>.
- [31] S. Seethalakshmi, A.R. Ramya, M.L.P. Reddy, S. Varughese, Lanthanide complex-derived white-light emitting solids: a survey on design strategies, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 33 (2017) 109–131, <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2017.11.001>.
- [32] J. He, J. Xu, J. Yin, N. Li, X.H. Bu, Recent advances in luminescent metal-organic frameworks for chemical sensors, *Sci. China Mater.* 62 (2019) 1655–1678, <https://doi.org/10.1007/s40843-019-1169-9>.
- [33] G. Tang, J. Gao, C. Wang, H. Tan, Luminescent lanthanide coordination polymer as a platform for DNA colorimetric detection, *Sens. Actuators B Chem.* 244 (2017) 571–576, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.01.025>.
- [34] O. Guillou, C. Daiguebonne, G. Calvez, K. Bernot, A long journey in lanthanide chemistry: from fundamental crystallogenesis studies to commercial anticounterfeiting taggants, *Acc. Chem. Res.* 49 (2016) 844–856, <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00058>.
- [35] Z. Gao, B. Xu, T. Zhang, Z. Liu, W. Zhang, X. Sun, Y. Liu, X. Wang, Z. Wang, Y. Yan, F. Hu, X. Meng, Y.S. Zhao, Spatially responsive multicolor lanthanide-mof heterostructures for covert photonic barcodes, *Angew. Chemie* 132 (2020) 19222–19226, <https://doi.org/10.1002/ange.202009295>.
- [36] J.C.G. Bünzli, On the design of highly luminescent lanthanide complexes, *Coord. Chem. Rev.* 293–294 (2015) 19–47, <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.10.013>.
- [37] J.C.G. Bünzli, Rising stars in science and technology: luminescent lanthanide materials, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2017 (2017) 5058–5063, <https://doi.org/10.1002/ejic.201701201>.
- [38] J. Rong, W. Zhang, J. Bai, Synthesis and structure of color tunable and white-light emitting lanthanide metal-organic framework materials constructed from conjugated 1,1'-butadiynebenzene-3,3',5,5'-tetracarboxylate ligand, *RSC Adv.* 6 (2016) 103714–103723, <https://doi.org/10.1039/C6RA22001K>.
- [39] M.B. Coban, A. Amjad, M. Aygun, H. Kara, Sensitization of HoIII and SmIII luminescence by efficient energy transfer from antenna ligands: magnetic, visible and NIR photoluminescence properties of Gd^{III}, Ho^{III} and Sm^{III} coordination polymers, *Inorganica Chim. Acta* 455 (2017) 25–33, <https://doi.org/10.1016/j.ica.2016.10.010>.
- [40] J. Heine, K. Müller-Buschbaum, Engineering metal-based luminescence in coordination polymers and metal-organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 9232–9242, <https://doi.org/10.1039/C3CS60232J>.
- [41] H. Deka, R. Sarma, S. Kumari, A. K. Hare, J. B. Baruah, Different geometrical arrangements in carboxylate coordination polymers of flexible dicarboxylic acid, *J. Solid State Chem.* 184 (2011) 1726–1734, <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.05.004>.
- [42] X. Cheng, L. Guo, H. Wang, J. Gu, Y. Yang, M.V. Kirillova, A.M. Kirillov, Coordination polymers constructed from an adaptable pyridine-dicarboxylic acid linker: assembly, diversity of structures, and catalysis, *Inorg. Chem.* 61 (2022) 17951–17962, <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c01855>.

- [43] K.V. Domasevich, P. Campitelli, M. Moroni, S. Bassoli, G. Mercuri, M. Pugliesi, G. Giambastiani, C. Di Nicola, A. Rossin, S. Galli, Coordination polymers of *D*- and *f*-elements with (1,4-phenylene)dithiazole dicarboxylic acid, *Inorganica Chim. Acta* 537 (2022) 120923, <https://doi.org/10.1016/j.ica.2022.120923>.
- [44] B. Benmerad, A. Guehria-Laïdoudi, S. Dahaoui, C. Lecomte, A polynuclear coordination glutarate of lanthanum with an uncommon cage feature, *Acta Cryst. C60* (2004) m119–m122, <https://doi.org/10.1107/S0108270104000848>.
- [45] N. Pawlak, G. Oczko, P. Starynowicz, Synthesis, crystal structure, and photoluminescence of lanthanide fumarates (Ln = Sm, Eu, Nd, Er), *Polyhedron* 101 (2015) 152–159, <https://doi.org/10.1016/j.poly.2015.08.037>.
- [46] S.L. Yao, C. Cao, X.M. Tian, T.F. Zheng, S.J. Liu, X.L. Tong, J.S. Liao, J.L. Chen, H. R. Wen, Three Gd-based metal-organic frameworks constructed from similar dicarboxylate ligands with large magnetic entropy changes, *ChemistrySelect* 2 (2017) 10673–10677, <https://doi.org/10.1002/slct.201702223>.
- [47] B. Benmerad, A. Guehria-Laïdoudi, S. Dahaoui, C. Lecomte, The first suberate lanthanum (III) complex without uncoordinated water, *Acta Cryst. C60* (2004) m407–m409, <https://doi.org/10.1107/S0108270104014751>.
- [48] N. Rahahlia, B. Benmerad, A. Guehria-Laïdoudi, S. Dahaoui, C. Lecomte, Three-dimensional ionic frameworks built up from La (III) and Ce (III) succinates, *J. Mol. Struct.* 833 (2007) 42–48, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2006.08.029>.
- [49] 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* 501 (2020) 119309, <https://doi.org/10.1016/j.ica.2019.119309>.
- [50] H.L. Wang, X.F. Ma, H.H. Zou, K. Wang, B. Li, Z.L. Chen, F.P. Liang, Mixed chelating ligands used to regulate the luminescence of Ln(III) complexes and single-ion magnet behavior in Dy-based analogues, *Dalt. Trans.* 47 (2018) 15929–15940, <https://doi.org/10.1039/C8DT03133A>.
- [51] R. An, H. Zhao, H.M. Hu, X. Wang, M.L. Yang, G. Xue, Synthesis, structure, white-light emission, and temperature recognition properties of eu/tb mixed coordination polymers, *Inorg. Chem.* 55 (2016) 871–876, <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b02375>.
- [52] L. Huang, L.P. Zhang, Hydrothermal synthesis and structural characterization of three novel lanthanide coordination polymers with fumarate and 1,10-phenanthroline, *J. Mol. Struct.* 692 (2004) 249–253, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2004.02.012>.
- [53] C. Liu, H. Wen, S. Tan, First examples of ternary lanthanide succinate complexes: hydro-solvothermal syntheses and structures of lanthanide coordination polymers of succinic acid and 1,10-phenanthroline, *J. Mol. Struct.* 794 (2006) 190–195, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2006.02.006>.
- [54] G.M. Sheldrick, SHELXT - integrated space-group and crystal-structure determination, *Acta Cryst. A71* (2015) 3–8, <https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>.
- [55] G.M. Sheldrick, Crystal structure refinement with SHELXL, *Acta Cryst. C71* (2015) 3–8, <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>.
- [56] SADABS v2008/1, Sheldrick, G.M., (2008): Program for empirical absorption correction of area detector data.
- [57] Y. Luo, Y. Zheng, G. Calvez, S. Freslon, K. Bernot, C. Daiguebonne, T. Roisnel, O. Guillou, Synthesis, crystal structure and luminescent properties of new lanthanide containing coordination polymers involving 4,4'-oxy-bis-benzoate as ligand, *Cryst Eng Comm.* 15 (2013) 706–720, <https://doi.org/10.1039/C2CE26390D>.
- [58] C. Piguet, A.F. Williams, J.C.G. Bünzli, G. Bernardinelli, G. Hopfgartner, Self-assembly and photophysical properties of lanthanide dinuclear triple-helical complexes, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 8197–8206, <https://doi.org/10.1021/ja00071a032>.
- [59] X.F. Tan, J. Zhou, L. Fu, H.P. Xiao, H.H. Zou, Q. Tang, A series of new lanthanide fumarates displaying three types of 3-D frameworks, *Dalt. Trans.* 45 (2016) 5253–5261, <https://doi.org/10.1039/C6DT00205F>.
- [60] T.H. Yang, L. Fu, R.A.S. Ferreira, M.M. Nolasco, J. Rocha, L.D. Carlos, F.N. Shi, Influence of the crystal structure on the luminescence properties of mixed Eu,La-(1,10-phenanthroline) Complexes, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2015 (2015) 4861–4868, <https://doi.org/10.1002/ejic.201500611>.
- [61] X.F. Tan, J. Zhou, H.H. Zou, L. Fu, Q. Tang, P. Wang, A series of lanthanide glutarates: lanthanide contraction effect on crystal frameworks of lanthanide glutarates, *RSC. Adv.* 7 (2017) 17934–17940, <https://doi.org/10.1039/C7RA01552F>.
- [62] C.A.F. de Oliveira, F.F. da Silva, I. Malvestiti, V.R. dos S. Malta, J.D.L. Dutra, N. B. da Costa Jr., R.O. Freire, S. Alves Jr, Synthesis, characterization, luminescent properties and theoretical study of two new coordination polymers containing lanthanide [Ce(III) or Yb(III)] and succinate ions, *J. Mol. Struct.* 1041 (2013) 61–67, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2013.03.001>.
- [63] X. Li, Y.B. Zhang, Y.Q. Zou, Hydrothermal synthesis, crystal structure, and luminescence of lanthanide(III) coordination polymers with tetrafluorosuccinate and 1,10-phenanthroline, *J. Mol. Struct.* 919 (2009) 277–283, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2008.09.017>.
- [64] R. Maouche, S. Belaid, B. Benmerad, S. Bouacida, C. Daiguebonne, 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.* 1225 (2021) 129164, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129164>.
- [65] Y. Pointel, Y. Suffren, C. Daiguebonne, F. Le Natur, S. Freslon, G. Calvez, K. Bernot, O. Guillou, Rational design of dual IR and visible highly luminescent light-lanthanides-based coordination polymers, *Inorg. Chem.* 59 (2020) 10673–10687, <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c01136>.
- [66] J.C.G. Bünzli, S.V. Eliseeva, Basics of Lanthanide Photophysics, Lanthanide luminescence: photophysical, analytical and biological aspects (2011) 1–45, https://doi.org/10.1007/4243_2010_3.
- [67] S.V. Larionov, Y.A. Bryleva, L.A. Glinkaya, V.F. Plyusnin, A.S. Kupryakov, A. M. Agafontsev, A.V. Tkachev, A.S. Bogomyakov, D.A. Piryazev, I.V. Korolkov, Ln (III) complexes (Ln = Eu, Gd, Tb, Dy) with a chiral ligand containing 1,10-phenanthroline and (-)-menthol fragments: synthesis, structure, magnetic properties and photoluminescence, *Dalt. Trans.* 46 (2017) 11440–11450, <https://doi.org/10.1039/C7DT01536D>.
- [68] S. Quici, M. Cavazzini, G. Marzanni, G. Accorsi, N. Armaroli, B. Ventura, F. Barigelletti, Visible and near-infrared intense luminescence from water-soluble lanthanide [Tb(III), Eu(III), Sm(III), Dy(III), Pr(III), Ho(III), Yb(III), Nd(III), Er(III)] Complexes, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 529–537, <https://doi.org/10.1021/ic0486466>.
- [69] J. Zhao, G.H. Zhu, L.Q. Xie, Y.S. Wu, H.L. Wu, A.J. Zhou, Z.Y. Wu, J. Wang, Y. C. Chen, M.L. Tong, Magnetic and luminescent properties of lanthanide coordination polymers with asymmetric biphenyl-3,2',5'-tricarboxylate, *Dalt. Trans.* 44 (2015) 14424–14435, <https://doi.org/10.1039/C5DT01894C>.

Résumé

Les polymères de coordination (PCs) ou MOFs, sont des composés formés par autoassemblage d'ions métalliques et de ligands organique. Les dernières décennies, ces composés ont fait l'objet d'innombrables travaux de recherche, cela grâce à leurs propriétés intéressantes qui offrent un large éventail d'applications dans plusieurs domaines tels que, l'optique, le magnétisme, la catalyse et la biologie. Dans ce travail, nous présentons quatre séries de PCs. L'étude des propriétés optiques dans le domaine du visible de ces composés, a montré de très bonnes réponses et des durées de vie de luminescence très intéressantes pour les PCs à base de Dy^{3+} , Eu^{3+} , Sm^{3+} et Tb^{3+} . L'activité biologique d'un nouveau Ce-MOF a été évaluée par docking moléculaire, en étudiant son pouvoir inhibiteur contre l'enzyme Anhydrase Carbonique IX humaine (hCA IX). Cette étude a confirmé l'efficacité de notre composé en tant que candidat thérapeutique.

Mots-clés : terres rares, polymères de coordination, luminescence, fumarate, succinate, phénantroline, Anhydrase Carbonique IX, docking moléculaire.

Abstract

Coordination polymers (CPs) or MOFs, are compounds formed by the self-assembly of metal ions and organic ligands. Over the last few decades, these compounds have been the subject of numerous research studies due to their interesting properties, offering a wide range of applications in fields such as optics, magnetism, catalysis, and biology. We present in this work four series of CPs. The optical properties of these compounds were investigated in the visible range and showed promising results, particularly in terms of luminescence lifetimes for CPs based on Dy^{3+} , Eu^{3+} , Sm^{3+} , and Tb^{3+} . The biological activity of a new Ce-MOF was evaluated by molecular docking and its efficacy as a therapeutic candidate against the human enzyme carbonic anhydrase IX (hCA IX) was studied, confirming its potential as an effective therapeutic candidate.

Key-words: rare earths, coordination polymers, luminescence, fumarate, succinate, phenanthroline, Carbonic Anhydrase IX, molecular docking.

الملخص

البوليمرات التنسيقية أو الأطر الفلزية العضوية، هي مركبات تتشكل من التجميع الذاتي لأيونات المعادن و الربيطات العضوية، و تمتد عبر شبكات أحادية، ثنائية أو ثلاثية الأبعاد. على مدى العقود القليلة الماضية، كانت هذه المركبات موضوع دراسات بحثية لا حصر لها، و ذلك بفضل الخصائص المثيرة للاهتمام التي توفرها بوليمرات التنسيق، التي تفتح مجموعة واسعة من التطبيقات في مجالات مختلفة كالصريات، المغناطيسية، الحفز، و البيولوجيا. في هذا العمل نقدم أربع سلاسل من بوليمرات التنسيق. أظهرت دراسة الخصائص البصرية في النطاق المرئي للمركبات المحضرة استجابات جيدة جدا و أعمار إضاءة مثيرة للاهتمام لبوليمرات التنسيق القائمة على أيونات الديسبروزيوم، الأوروبيوم، السماريوم و التربيوم. تم إجراء تقييم النشاط البيولوجي عن طريق الالتحام الجزيئي على الإطار الفلزي العضوي الجديد القائم على أيونات السيريوم، و دراسة قوته المثبطة ضد الانزيم البشري الانهيدراز الكربوني التاسع. و أكدت هذه الدراسة جدوى مركبنا كمرشح علاجي ناجح.

الكلمات المفتاحية: الأتربة النادرة ، بوليمرات التنسيق، الإضاءة، الفومارات، السكسينات، الفينانثرولين، الانهيدراز الكربوني التاسع، الالتحام الجزيئي