



Mémoire de Master

Présenté par :

M^{elle} CHELABI RADIA

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

Spécialité : Chimie Analytique

Thème :

Polymères de coordination : historique,
élaboration et application.

Soutenu le : 20/10/2020

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
M. BOUNOURI YACINE	Chimie	Président
M ^{me} BENMAHDJOUR SARA	S. T	Examineur
M ^{me} BELAID SABRINA	Chimie	Encadreur

2019-2020

Remerciements

Je tiens à remercier Dieu, le tout puissant qui m'as donné la force et la patience d'accomplir ce travail malgré toutes les circonstances.

Je souhaiterais remercier madame **BELAID SABRINA** pour son encadrement, sa patience, sa gentillesse et ses conseils qui ont contribué à alimenter ma réflexion, j'ai eu le plaisir de travailler sous votre direction.

Je tiens également à exprimer une reconnaissance aux membres de jury :

Monsieur **BOUNOURI YACINE** de m'avoir honoré de présider ce jury.

Madame **BENMAHDJOUR SARA** d'avoir bien accepté d'examiner le contenu du présent travail.

Je désire remercier tous les enseignants, qui m'ont fourni les outils nécessaires à la réussite de mes études ainsi qu'aux responsables et au personnel de l'université.

Un grand merci pour ma famille en particulier ma petite sœur **AMEL** pour son soutien et son aide le long de ce travail.

Je voudrais exprimer ma reconnaissance envers mes amies qui m'ont apporté leurs soutien moral et intellectuel tout au long de ma démarche.

Dédicace

Je dédie ce travail à ;

Mes chers parents, ma source d'amour, votre soutien, vos sacrifices, vos encouragements et votre patience m'ont toujours donné de la force pour continuer et prospérer dans la vie.

Merci d'être toujours là pour moi et pour mon bien être.

Mes grands-parents, qui m'ont accompagné le long de mon parcours scolaire par leurs prières, que dieu vous accorde une longue vie pleine de bonheur, santé et prospérité.

Mes chères sœurs et mes frères qui m'ont encouragé et soutenu durant toutes ces années.

Mon cher oncle et tendre tante.

Toute ma famille et mes proches.

Mes amis, pour les souvenirs et les bons moments qu'on a vécu ensemble, à qui je souhaite beaucoup de réussite et succès.

Tous ceux qui me sont chers.

Table des matières :

Introduction générale	1
Chapitre I : Généralités sur les complexes de coordination	
I.1 Introduction.....	2
I.2 Les complexes.....	2
I.2.1 Définition et caractéristiques des complexes	2
I.2.2 Types de complexes	3
I.2.3 Réaction de complexation	4
I.2.4 Nomenclature des complexes métalliques	5
I.3 Les ligands	6
I.3.1 Définition des ligands	6
I.3.2 Le nombre de coordination ou coordinence du complexe	6
I.3.3 Classification des ligands	6
I.4 Propriétés des complexes	8
I.5 Les métaux de transition	10
I.5.1 Généralités sur les métaux de transition	10
I.5.2 Aptitude des métaux à se complexer	11
Chapitre II : Les polymères de coordination	
II.1 Introduction	14
II.2 Historique	14
II.3 Notion de macromolécule	15
II.4 Polymères de coordination	15
II.4.1 Définition	15
II.4.2 Généralités sur les polymères de coordination	16
II.4.3 Classification des polymères de coordination	17
II.5 Les cadres métallo-organiques (MOFs)	20
II.6 Synthèse des polymères de coordination	21
II.7 Les applications des polymères de coordination	24
Chapitre III : Les techniques d'analyse et de caractérisation	
III.1 La diffraction des rayons X (DRX).....	27
III.2 L'infrarouge	29
III.3 La microscopie électronique à balayage (MEB)	30
III.4 La spectrométrie électronique d'absorption Ultra – Violet visible	32
III.5 L'analyse thermogravimétrique	33
Conclusion	35
Références bibliographiques	36

Liste des figures :

Figure 1: exemples de complexes monométalliques.....	3
Figure 2: exemples de complexes clusters.....	4
Figure 3: exemples de complexes cages.....	4
Figure 4: formation d'une liaison de coordination.....	4
Figure 5: exemples de ligands bidentés.....	6
Figure 6: exemples de ligands polydentés.....	6
Figure 7: complexe avec un ligand chélate.....	7
Figure 8: complexe avec un ligand pontant.....	7
Figure 9: complexe avec un ligand ambidenté.....	8
Figure 10: complexe avec un ligand macrocycle.....	8
Figure 11: spectre, transitions électroniques d-d et couleur du complexe $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	9
Figure 12: tableau périodique des éléments.....	11
Figure 13: exemples de macromolécules.....	15
Figure 14: les géométries possibles pour un réseau 1D.....	18
Figure 15: les différentes formes du réseau 2D.....	18
Figure 16: les différentes formes du réseau 3D.....	18
Figure 17: structure d'un MOF.....	21
Figure 18: schéma illustrant la formation des polymères de coordination à partir de leurs éléments.....	21
Figure 19: réacteur de synthèse hydrothermale.....	23
Figure 20: schéma montrant la synthèse solvothermale des MOFs.....	23
Figure 21: réflexion des RX par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance d...28	28
Figure 22: coupe suivant l'axe du dispositif expérimental de la DRX sur poudre.....	28
Figure 23: dispositif expérimental d'un spectromètre infrarouge.....	29
Figure 24: modes de vibrations en spectroscopie IR.....	30
Figure 25: schéma d'un MEB équipé d'un détecteur de rayons X.....	32
Figure 26: schéma de fonctionnement d'un spectrophotomètre UV-Vis.....	33
Figure 27: schéma représentatif d'une ATG.....	34

Liste des tableaux :

Tableau 1: exemples de complexes de coordination..... 5

Tableau 2: classification des cations métalliques selon Ahrlund, Chatt et Davies 13

Tableau 3: exemples de polymères de coordination 1D, 2D et 3D..... 19

Introduction générale

Introduction générale

Le monde a dû attendre Alfred Werner, travaillant en suisse au début des années 1890, pour que la notion de chimie de coordination apparaisse [1]. La chimie de coordination sous sa forme ‘moderne’ existe depuis plus d’un siècle, elle concerne l’étude des composés de coordination et elle doit son nom à la nature de la liaison dans ces derniers qui sont construits par des liaisons de coordination.

La chimie des métaux a trouvé un grand nombre d’applications grâce à l’immense potentiel d’optimisation des complexes métalliques [2]. Les propriétés de ces derniers dépendent du centre métallique et du ligand qui lui est associé. Ils sont largement étudiés en raison de leurs applications potentielles dans les processus biologiques, la catalyse, la chimie analytique...etc. [3]

Ces dernières années, la chimie des polymères de coordination suscite beaucoup d’intérêt, offrant des architectures variées qui sont construites à partir des éléments moléculaires avec différentes interactions entre eux [4]. Les polymères de coordination présentent un grand intérêt en raison de leurs structures topologiques fascinantes et leurs applications, allant du magnétisme au stockage du gaz, à la biomédecine ou encore à la catalyse.

Le but de ce travail est de contribuer à une meilleure compréhension des composés de coordination (complexes et polymères de coordination) et leurs propriétés, ainsi que les techniques mises en œuvre pour l’analyse et la caractérisation de ces derniers.

Le présent manuscrit est composé d’une introduction générale, d’une conclusion générale et de trois chapitres.

Le premier chapitre est consacré à des généralités sur la chimie de coordination, les complexes de métaux de transition, leurs propriétés ainsi que leurs applications.

Le deuxième chapitre présente les polymères de coordination, leurs structures et applications, ainsi qu’un aperçu sur les méthodes de synthèse utilisées.

Le troisième porte sur les méthodes d’analyse et de caractérisation des composés de coordinations (DRX, IR, MEB, UV-Vis, ATG).

Chapitre I : Généralités sur les complexes de coordination

I.1 Introduction

La chimie est la science de la matière, de sa nature, de sa composition et de ses propriétés. Connaître la matière, c'est la compréhension de sa structure mais aussi la capacité de la modifier pour pouvoir l'utiliser [5].

La chimie de coordination est une division principale de la chimie inorganique, qui est elle-même la subdivision de la chimie qui s'intéresse à tous les composés inorganiques qui ne font pas partie par certains aspects ni de la chimie organique, ni de la chimie minérale qui s'intéresse aux minéraux [6].

Les propriétés physico-chimiques des ligands et des métaux de transition sont démultipliées lorsqu'on associe ces deux entités au sein d'un complexe. Les possibilités sont tellement vastes que cette chimie ne cesse de se développer [7].

I.2 Les complexes

I.2.1 Définition et caractéristiques des complexes :

Dans le contexte de la chimie des métaux du bloc d, le terme complexe désigne un ion métallique central entouré d'un ensemble de ligands [8]. Autrement dit, c'est la combinaison d'un acide de Lewis qui est l'atome métallique (accepteur d'électrons) avec un nombre de bases de Lewis qui sont les ligands (donneurs d'électrons) donnant lieu à une liaison de coordination.

Les complexes métalliques sont l'un des plus importants groupes de composés chimiques et constituent la base de la chimie de coordination [9].

Les principales caractéristiques des structures géométriques des complexes de métaux du bloc d ont été déterminées par le chimiste suisse Alfred Werner dont le domaine de la recherche était la stéréochimie organique [8]. Werner était le premier récompensé par le prix Nobel en chimie inorganique en 1913 pour ses découvertes en chimie de coordination.

La connaissance détaillée de la structure électronique des complexes de métaux de transition, en particulier de la forme des orbitales du bloc d, permet d'étudier certains problèmes reliés à leur structure et leur réactivité [10].

Un complexe est constitué de deux sphères : une sphère interne et une sphère externe. Lorsqu'il est mis en solution les coordinats restent liés au métal alors que les ions de la sphère externe se comportent comme des particules indépendantes [11]. Ces dernières ont pour objet de neutraliser la charge électrique du complexe.

Les complexes qui sont thermodynamiquement instables mais qui subsistent pendant de longues périodes (au moins une minute) sont dits inertes, ceux qui s'équilibrent plus rapidement sont dits labiles [8]. Les complexes ioniques sont souvent très stables [12].

Les complexes métalliques peuvent donner lieu à des réactions variées (substitution, isomérisation, addition...) [11]. La réactivité a essentiellement lieu autour du centre métallique et les ligands sont généralement là pour moduler les propriétés stériques et électroniques du métal [13].

Un trait caractéristique de nombreux complexes métalliques du bloc d est leurs couleurs, qui apparaissent parce qu'ils absorbent la lumière dans la région du visible.

Les complexes neutres ne sont généralement que faiblement solubles dans l'eau, mais sont souvent facilement solubles dans les solvants organiques [14].

I.2.2 Types de complexes :

En général les complexes sont classés selon le nombre d'ions métalliques qu'ils contiennent, sur cela on distingue deux catégories :

- Complexes monométalliques ou mononucléaires : ce type regroupe tous les complexes possédant un seul ion central (**figure 1**).

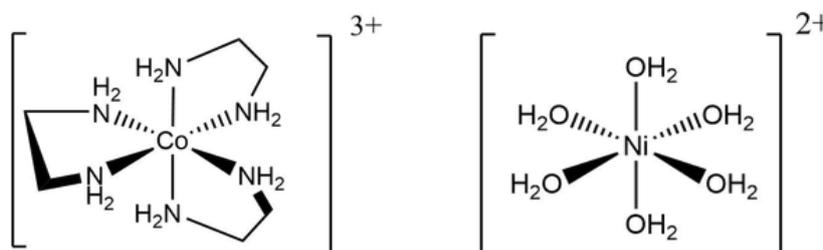


Figure 1: exemples de complexes monométalliques.

- Complexes polymétalliques : ce sont les complexes contenant plus d'un atome métallique. Ils sont indiqués par des préfixes : bi, tri, tetra et polymétallique. Ce type est divisé à son tour en deux autres catégories :
 - a) Les clusters : on appelle cluster un complexe dont les métaux qui le constituent sont liés par une liaison directe métal-métal (**figure 2**).

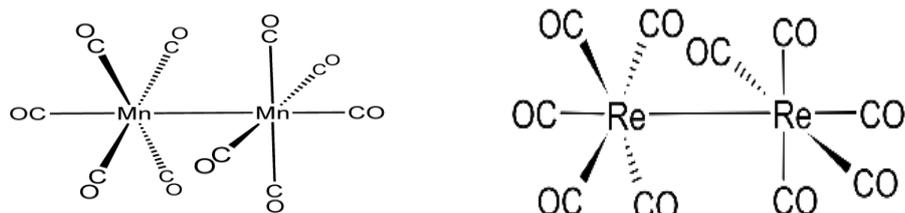


Figure 2: exemples de complexes clusters.

- b) Les complexes cages : dans ce cas les atomes métalliques sont pontés par des ligands (**figure 3**).

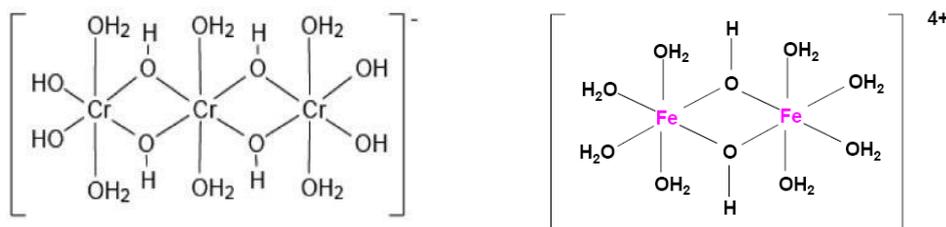


Figure 3: exemples de complexes cages.

I.2.3 Réaction de complexation :

Les complexes sont formés par des réactions de complexation. Elles amènent les cations métalliques à stabiliser leurs électrons périphériques en modifiant leur entourage. C'est-à-dire en modifiant leur coordination [15].

Pour que la réaction ait lieu, on choisit le nitrate ou le chlorure du métal pour la partie inorganique, et la forme acide du ligand ou le ligand lui-même pour la partie organique. Le mécanisme de formation de la liaison de coordination est montré sur la **figure 4**.

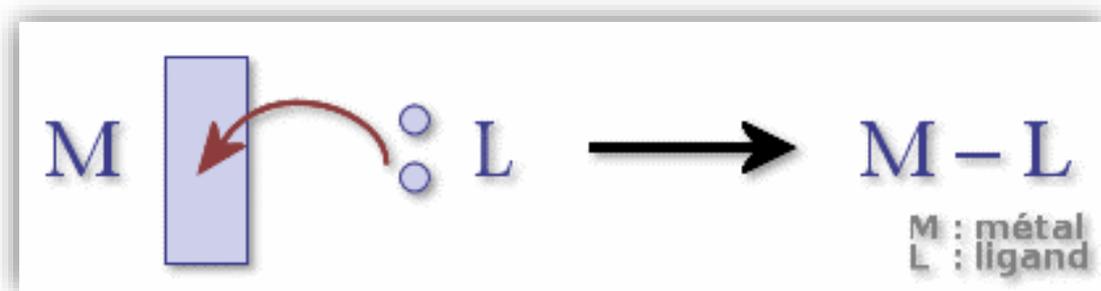


Figure 4: formation d'une liaison de coordination.

I.2.4 Nomenclature des complexes métalliques :

- Formule générale d'un complexe :

Les complexes métalliques ont une formule générale comme suit :



Tel que : **M** est l'atome central (métal) ;

X : ligands anioniques, **x** : son nombre ;

L : ligands neutres, **l** : son nombre ;

Z : charge du complexe.

Dans la formule d'un complexe, le cation métallique est indiqué en premier suivi des ligands anioniques, neutres respectivement.

- Nomenclature des complexes :

Pour nommer un complexe, on procède comme suit :

On nomme les ligands par ordre alphabétique (on ne tient pas compte de leur charge), la multiplicité est indiquée par les préfixes (di, tri, tétra...). Les ligands anioniques se terminent par la terminaison 'o', par contre les ligands neutres ne sont pas modifiés à l'exception de :

H₂O : aqua, NH₃ : ammine, CO : carbonyle, NO : nitrosyle ;

Puis on donne le nom du centre métallique suivi de son degré d'oxydation en chiffre romain entre parenthèses.

Si le complexe est un anion, le nom du métal porte la terminaison 'ate'.

Pour les complexes polymétalliques, les ligands peuvent être liés à plusieurs métaux (ligand pontant), μ_n est indiqué avant le nom du ligand où n est le nombre de métaux auquel il est lié. Si n vaut 2, il n'est pas donné [7]. Quelques exemples sont donnés sur le **tableau 1**.

Tableau 1: exemples de complexes de coordination.

Formule	Nom
[CoCl ₂ (NH ₃) ₄] Cl	Chlorure de tétraamminedichlorocobalt(III).
[Fe(CN ₆)] ⁴⁻	Ion hexacyanoferrate(II).
[Cu(NH ₃) ₄] ²⁺	Ion tétraamminecuivre(II).
[Cr(SCN) ₄ (NH ₃) ₂] ⁻	Ion diamminetétrathiocyanatochromate(III).
[(Cr(NH ₃) ₅) ₂ (μ -OH)]Cl ₅	Chlorure de pentaammine μ -hydroxochrome(III).

I.3 Les ligands

I.3.1 Définition des ligands :

Les ligands, en tant que la partie principale des complexes métalliques, font l'objet d'une grande attention en matière de coordination et de chimie organométallique [9].

Un ligand est un composé nucléophile soit chargé négativement ou bien neutre avec un doublet d'électrons libre, permettant d'attaquer facilement les centres de faible densité électronique tel que le carbone du groupement carbonyle et les ions des métaux de transition[16].

I.3.2 Le nombre de coordination ou coordinence du complexe :

Le nombre de coordination est la caractéristique la plus importante de l'atome central, il correspond généralement au nombre de centres donneurs d'électrons des ligands avec lesquels l'atome central est coordonné [9]. Donc c'est le nombre de liaisons que forme l'atome central (métal).

I.3.3 Classification des ligands :

Les ligands sont classés selon le nombre d'atomes donneurs qu'ils comportent.

- Ligands monodentés : ils contiennent un seul atome donneur d'où la formation d'une seule liaison de coordination avec le centre métallique (H_2O , NCS^- , CN^- , NH_3 , $\text{CO}\dots$)
- Ligands bidentés : ils sont capables de former deux liaisons avec l'ion métallique (**figure 5**).

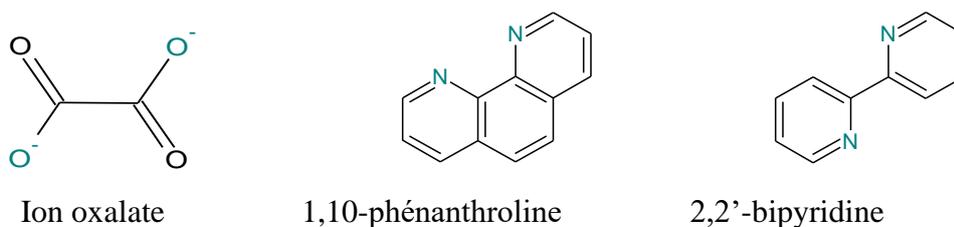


Figure 5: exemples de ligands bidentés.

- Ligands polydentés : ce sont ceux qui comportent plusieurs atomes donneurs (**figure 6**).



Figure 6: exemples de ligands polydentés.

Il peut y avoir d'autres classifications tout en se référant au nombre de sites de coordination que contient le ligand. On distingue :

- Les ligands chélates :

Lorsque le ligand multi-denté se coordonne à un ion métallique par plus d'un site donneur [17], on obtient une structure en forme d'anneau. On l'appelle anneau chélate et le ligand est connu sous le nom de ligand chélatant. La chélation consiste à former des complexes plus stables que les ligands monodentés (**figure 7**).

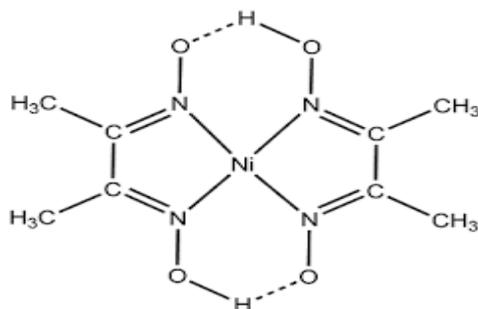


Figure 7: complexe avec un ligand chélate.

- Les ligands pontants :

Comme son nom l'indique, un ligand pontant sert de pont entre deux ou plusieurs centres métalliques. Les ligands les plus courants sont : OH⁻, S²⁻, CO₃²⁻, PO₄³⁻, NH₂⁻ [18] (**figure 8**).

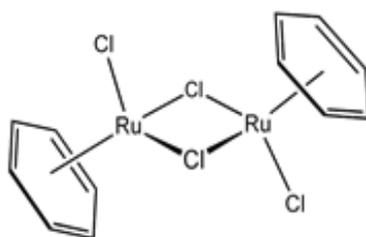


Figure 8: complexe avec un ligand pontant.

- Les ligands ambidentés :

Un ligand ambidenté possède deux atomes différents qui peuvent se lier avec le centre métallique, mais leur arrangement stérique ne leur permet pas de former un anneau chélatant avec le métal [19] (**figure 9**).

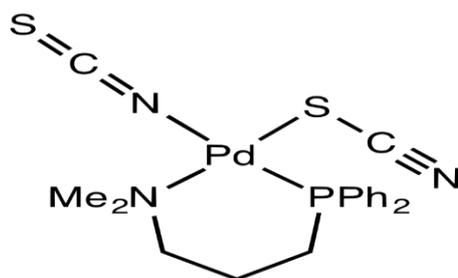


Figure 9: complexe avec un ligand ambidenté.

- Ligands macrocycles :

Les ligands macrocycles sont des ligands polydentés contenant leurs atomes donneurs soit incorporés dans un squelette cyclique, soit attachés à celui-ci [20]. Ils contiennent souvent au moins trois atomes donneurs et le noyau macrocyclique est composé, au minimum de neuf atomes [21] (**figure 10**).

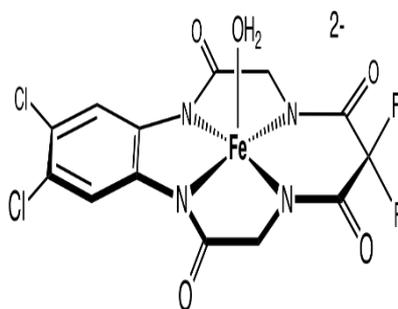


Figure 10: complexe avec un ligand macrocycle.

I.4 Propriétés des complexes :

La structure et les propriétés des complexes de coordination dépendent de nombreux paramètres dont la nature de l'ion métallique, le nombre de liaisons de coordination ou la nature et la densité des ligands utilisés [22]. Ces propriétés les rendent attrayants pour un large éventail d'applications, dans des domaines variés comme la catalyse, la conversion et le stockage de l'énergie solaire, l'optique et même le domaine pharmaceutique et médical [23].

- **Propriétés optiques :**

Les réactions de complexation provoquent souvent des changements de couleur démontrant que les propriétés électroniques des complexes sont différentes de celles des réactifs de départ [24]. La couleur des complexes résulte des transitions des orbitales d.

Par exemple, le bromure de cuivre(II) solide est noir, alors qu'il prend la couleur bleu clair dès qu'il est en solution, cette couleur est due aux ions de cuivre(II) hydratés dans le complexe formé $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Le spectre, les transitions électroniques et la couleur de ce dernier sont montrés sur la **figure 11**.

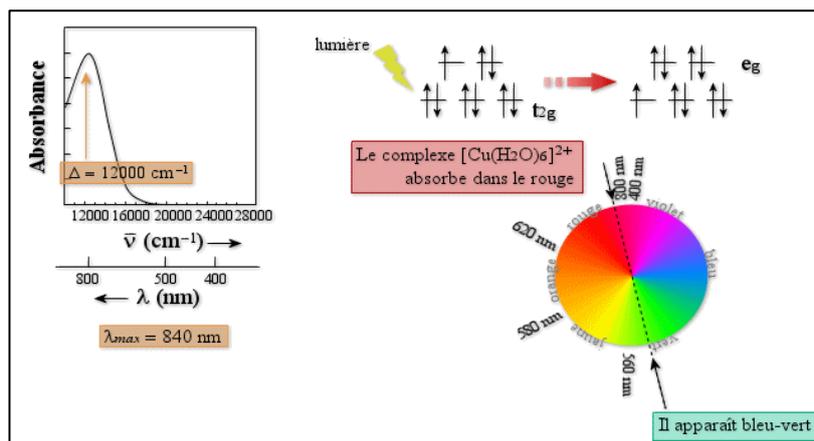


Figure 11: spectre, transitions électroniques d-d et couleur du complexe $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

- **Application en catalyse :**

Les complexes organométalliques constituent une majorité des catalyseurs développés [9]. La configuration des ligands autour d'un centre métallique, la possibilité des ligands et la capacité de certains métaux à s'insérer dans les liaisons covalentes de façon réversible rendent les complexes métalliques extrêmement utiles en catalyse [25].

Les métallo-carbènes N-hétérocycliques ou métallo-NHC sont des composés organométalliques constitués d'un ligand dans lequel un centre carbénique entouré par deux atomes d'azote, est compris dans un cycle [26]. Ces complexes sont largement utilisés en catalyse en raison de la simplicité relative de la préparation des ligands imidazolium et de la stabilité chimique et thermique de la liaison métal-ligand NHC [27].

De nombreux complexes de métaux de transition se dissolvent facilement dans les liquides ioniques, ce qui permet de les utiliser comme solvant pour la catalyse des métaux de transition [28].

- **Application en synthèse organique :**

Les complexes métalliques sont très utiles en synthèse organique, la coordination peut même rendre possible une réaction qui n'aurait pas eu lieu autrement [29]. Les composés de coordination jouent un rôle également important pour la synthèse de nouveaux matériaux poreux [30].

L'activation des réactifs de Grignard par les métaux de transition a donné lieu à diverses applications en synthèse organique [31].

- **Application en médecine :**

Les composés de coordination sont utilisés pour le traitement de l'hypertension et la régulation du déficit en cuivre ou en phosphore chez l'être humain, et dans le traitement de quelques maladies [6]. Ils sont utilisés comme des agents de contraste pour certaines radiographies, les complexes de Gd^{3+} sont utilisés aujourd'hui en clinique pour l'acquisition d'images par IRM [32].

L'hémoglobine comporte des complexes de fer(II), constitué d'un atome de fer au milieu d'un ligand cyclique, dont le rôle est de fixer le dioxygène et d'assurer son transport dans le sang [33].

La cisplatine, avec ses propriétés antitumorales a suscité un large intérêt sur les ions métalliques dans les systèmes biologiques et leur applications biomédicales [34].

La vitamine B12, complexe contenant l'ion cobalt, permet de réaliser des réactions nécessaires pour la multiplication des cellules humaines à partir de l'ADN.

- **Application en chimie analytique :**

Les complexes métalliques sont utilisés pour la caractérisation des espèces chimiques en donnant lieu à des complexes colorés en solution. Les dosages complexométriques basés sur des réactions de complexation sont utilisés pour le dosage des cations.

Ils sont utilisés en chimie pour l'analyse et pour dissoudre les ions en solution [35].

I.5 Les métaux de transition

I.5.1 Généralités sur les métaux de transition :

Dans le tableau périodique les métaux de transition s'insèrent entre les colonnes 2 à 13. Ils correspondent aux groupes IB à VIII B [36] (voir **figure 12**).

En présence de ligand, le métal de transition forme des espèces plus au moins stables que l'on appelle complexes plutôt que molécules. Les métaux de transition se caractérisent par la présence d'une sous couche d'incomplète [37]. Ce qui leur permet d'avoir plusieurs degrés d'oxydation, le plus souvent +2 et +3.

Ces métaux sont généralement des solides durs, colorés, possèdent des points de fusion très élevés et sont très utilisés dans l'industrie notamment pour la construction des véhicules et des bâtiments. Ils sont considérés comme de bons conducteurs de chaleur et d'électricité et possèdent une faible électronégativité.

Les métaux de transition de même rangée présentent des propriétés chimiques analogues alors qu'elles varient d'un groupe à l'autre [38].

Les cations de ces éléments sont très déformables et les liaisons dans leurs complexes sont essentiellement covalentes [39].

Les métaux de transition peuvent avoir un certain nombre de ligands qui leur sont attachés et chaque ligand peut être attaché à plus d'un endroit. Cela affecte la réactivité du ligand et du métal car chaque point d'attache supplémentaire signifie le don de plus d'électrons [40].

Les métaux de transition possèdent une valence primaire qui correspond à son nombre d'oxydation et une valence secondaire, qui correspond au nombre de coordination [41].

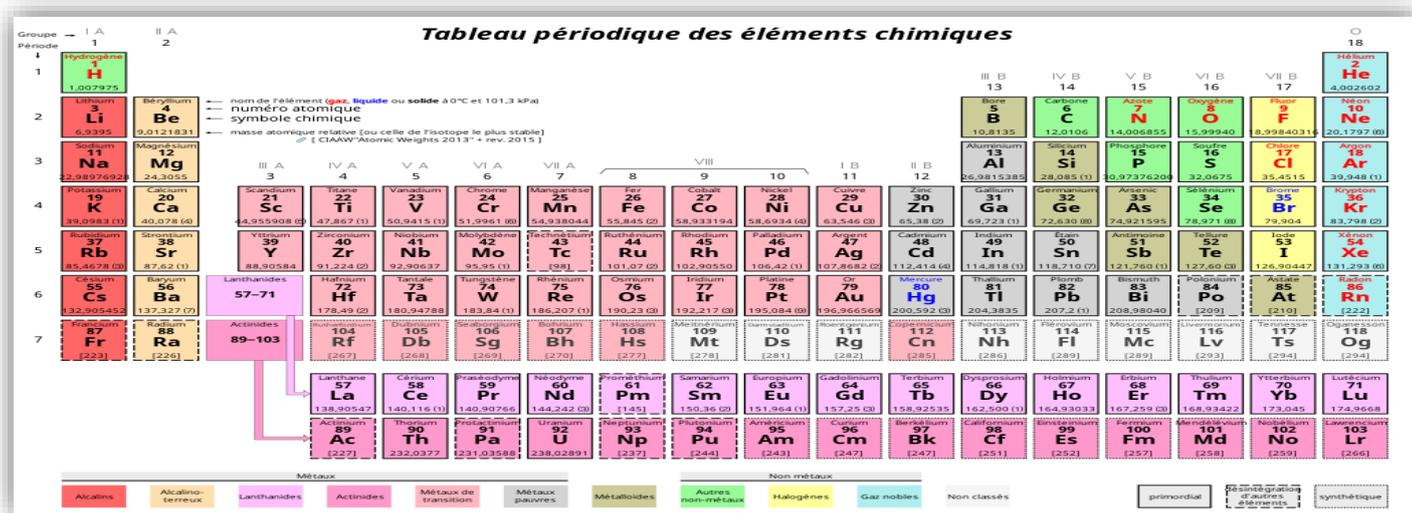


Figure 12: tableau périodique des éléments.

I.5.2 Aptitude des métaux à se complexer :

Une des propriétés caractéristiques des éléments de transition consiste en la formation des complexes, constitués d'un seul cation métallique central auquel sont attachés plusieurs molécules ou anions [36].

Les ions métalliques sont répartis en trois classes suivant leur affinité pour les ligands et leur tendance à se complexer (voir **tableau 2**).

Classe A :

Ce groupe comprend les métaux alcalins et alcalino-terreux et l'aluminium et d'autres éléments cités dans le **tableau 2**. Ils sont appelés les ions métalliques durs. Ce sont des métaux très

chargés et forment les complexes les plus stables avec les ligands qui contiennent un élément de la deuxième période notamment l'oxygène et le fluor [42].

Classe B :

Ces métaux sont dits mous et possèdent une faible charge par rapport à la première classe. Leur comportement est différent de celui de la classe A, ils se lient préférentiellement aux éléments moins électronégatifs comme le chlore ou le soufre [43].

Classe C :

Cette classe est l'intermédiaire entre les deux classes précédentes. Les métaux correspondants sont dits frontière. Ce sont les éléments qui ne suivent ni le comportement de la classe A, ni celui de la classe B.

Tableau 2: classification des cations métalliques selon Ahrlund, Chatt et Davies [43].

Classe A	Frontière	Classe B
Métaux alcalins et Alcalino-terreux	Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb	Cu, Ag, Au, Hg, Pd, Pt, Pt
Mn		
Al, Ga, Fe, Cr, Co, Ln		
In, Sn		

Chapitre II : Les polymères de coordination

II.1 Introduction :

Au-delà de la chimie moléculaire, il existe un domaine que l'on peut nommer la chimie supramoléculaire, dans lequel règne la chimie des interactions moléculaires, des associations de deux ou plusieurs espèces chimiques, des complexes et de la liaison intermoléculaire.

La chimie supramoléculaire constitue un domaine scientifique largement interdisciplinaire, incluant les propriétés chimiques, physiques et biologiques d'espèces chimiques plus complexes que les molécules elles-mêmes [44]. Parmi ces espèces chimiques étudiées ; les polymères de coordination (PC), les interactions de cette chimie sont souvent des interactions métal de transition/ligand : c'est la présence du métal qui auto-assemble les ligands [45].

Le domaine des polymères constitue sans doute le champ d'applications industriel le plus vaste et le plus diversifié. Parmi les polymères supramoléculaires, la classe des polymères de coordination est remarquable [46]. La conception et la croissance cristalline de nouveaux cadres inorganiques-organiques en particulier les PC, ont suscité un large intérêt [47].

II.2 Historique :

Comme toute science, la science des polymères a connu une histoire particulièrement fascinante. Jusqu'aux années trente de ce siècle, l'idée de la macromolécule a été totalement rejetée car les composés polymères ne peuvent pas être purifiés par les méthodes conventionnelles telles que la distillation et la recristallisation [48].

Malgré la longue histoire de la chimie de coordination, le terme de « polymère de coordination » a été utilisé pour la première fois par Shibata en 1916. Cependant, le domaine a été revu pour la première fois par Bailar en 1964 [49], quand il a comparé les polymères organiques avec des composés inorganiques pouvant être considérés comme des espèces polymères [50].

La possibilité de combiner les blocs de construction sont extraordinaires depuis environ 50 ans, les chercheurs ont pu obtenir plus de 60000 PCs avec des structures et des propriétés différentes [51]. Un des premiers PC, le bleu de Prusse, fut découvert par hasard par Diesbach en 1704 à Berlin [52].

II.3 Notion de macromolécule :

Les macromolécules sont typiquement formées de plusieurs milliers de motifs structuraux simples appelés “mères”, du grec “meros” qui signifie “partie”, liés entre eux par des liaisons primaires [53][54]. Cette notion a été introduite par Hermann Staudinger, chimiste allemand, en 1922.

Généralement, les macromolécules sont des fils longs, semblables et possèdent une souplesse importante. Elles peuvent être d'origine naturelle, comme la cellulose, les protéines et le caoutchouc naturel, ou être produites synthétiquement, comme le polyéthylène, le nylon et les silicones [55] (figure 13).

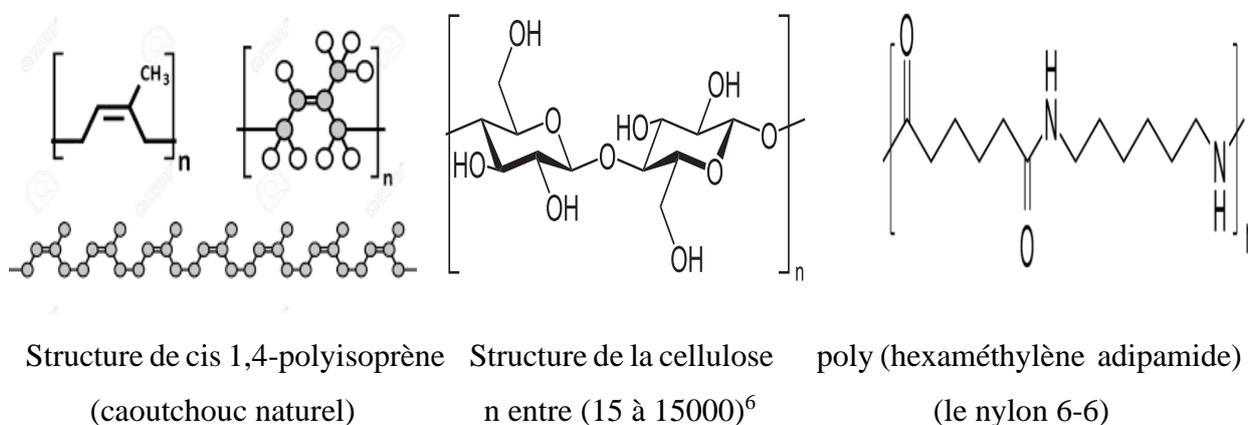


Figure 13: exemples de macromolécules.

II.4 Polymères de coordination :

II.4.1 Définition :

Un polymère de coordination (PC) uni- ou pluridimensionnel est une entité construite par une approche supramoléculaire via la formation d'une liaison de coordination [46]. Il peut être défini comme un polymère constitué par une combinaison de plusieurs unités qui sont des complexes de coordination.

Les PCs contiennent des chaînes ou des réseaux infinis en une, deux ou trois dimensions, et sont construits en reliant des ions métalliques ou des groupes de métaux [56]. Ce type de polymère possède une gamme de propriétés très riche, cela est dû à la présence des complexes de coordination permettant la polymérisation.

II.4.2 Généralités sur les polymères de coordination :

- La réversibilité de la liaison de coordination confère à ces polymères leur nature dynamique et leur propriétés vont être étroitement liés aux caractéristiques du complexe métallique qu'ils contiennent [46].
- Les PCs sont des matériaux hybrides organiques-inorganiques contenant des centres métalliques ou des clusters métalliques liés par des molécules organiques [57].
- Les PCs sont formés lorsque les ligands donnent une paire d'électrons pour remplir l'orbite du cation métallique. Le ligand doit donc être capable de coordonner les centres métalliques et d'agir comme un pont entre plusieurs centres [58].
- Les PCs sont une grande famille de composés [51]. Ils ont montré un potentiel dans divers domaines, notamment la catalyse, les capteurs, le stockage des gaz et le stockage de l'énergie [59].
- L'architecture des PCs comprend des ions métalliques fonctionnant comme des nœuds et des ligands organiques, fonctionnant comme des ponts [52], [60].
- L'assemblage des PCs est affecté par de nombreux facteurs, par exemple les conditions de réaction, le nombre de coordination de l'atome central, le type de solvant et la température [61].
- Les composés supramoléculaires de coordination des métaux ont été largement étudiés, car ils représentent une interface importante entre la chimie synthétique et la science des matériaux [62].
- L'anisotropie est une caractéristique commune des PCs. Elle résulte de la connexion le long de la chaîne qui est assurée par des liaisons covalentes fortes dues au partage des électrons entre les éléments [53].
- La souplesse des chaînes est due au fait que les groupements constituant le polymère peuvent effectuer des rotations autour des liaisons covalentes.
- Parmi les types de PCs étudiés, ceux qui présentent des réseaux ouverts ont stimulé l'intérêt des chercheurs car ils sont capables d'accueillir des molécules à l'intérieur de leur cavités internes [63].
- La porosité de ces édifices est une caractéristique très recherchée et par ailleurs la plus étudiée et mise à profit de nos jours [52].

II.4.3 Classification des polymères de coordination :

Les PCs peuvent être classés selon différents critères, suivant leur composition, leur dimension ou leur connectivité. La plus fréquente de ces classifications est celle appelée dimensionnalité (selon leur dimension).

Selon leur composition :

Cette classification est déterminée à partir des métaux contenus dans le polymère. En tenant compte de leur position dans la chaîne. On distingue trois sous-classes de ce type ;

Le premier type si le métal constitue le squelette du polymère, il est considéré comme un atome essentiel. Le deuxième, si le métal n'est pas essentiel dans la chaîne, il ne fait que changer ses propriétés et le troisième étant le plus simple ou le métal est ponté à la chaîne du polymère.

Selon la connectivité :

N.H Ray a défini la connectivité comme le nombre d'atomes attachés à un atome défini qui sont une partie de la chaîne ou de la matrice du polymère [64]. Cette connectivité peut varier de 1 jusqu'à 10 dépendant de la structure du polymère.

Une connectivité est dite simple, si elle est de même ordre (d'ordre 1,2,3...) pour l'atome considéré le long de la chaîne polymérique. Elle est dite mixte, si l'atome porte deux connectivités différentes (soit 2 et 3, 3 et 4, 4 et 6) dans le polymère.

Selon la dimension :

Ce type classe les PCs selon leur dimensionnalité 1D, 2D et 3D.

a- Les polymères unidimensionnels :

Généralement, les polymères unidimensionnels sont représentés sous forme de chaînes linéaires avec une connectivité d'ordre 2, cela n'empêche pas d'avoir des connectivités plus élevées et d'autres formes différentes (zigzag, escalier, hélice...) (**figure 14**).

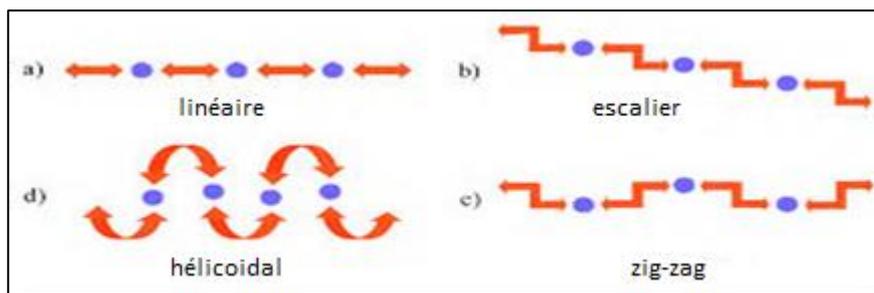


Figure 14: les géométries possibles pour un réseau 1D.

b- Polymères bidimensionnels :

Ils possèdent plusieurs formes comme les PC à 1D, le plus souvent la forme de grille en ces différents motifs : carré, rectangle, losange.... En termes de connectivité, elle est de l'ordre de trois ou plus (**figure 15**).

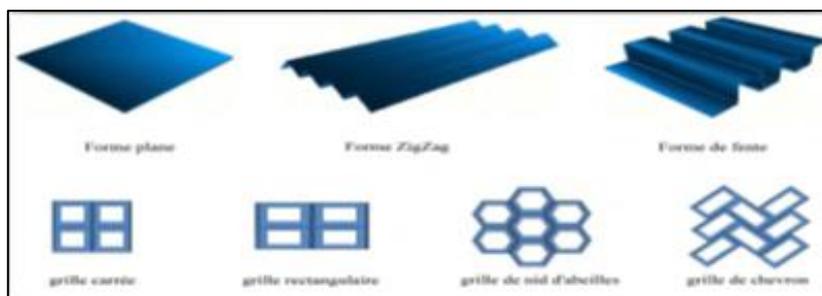


Figure 15: les différentes formes du réseau 2D.

c- Les polymères tridimensionnels :

Pour former un réseau tridimensionnel, ces édifices se développent dans les trois directions de l'espace. Ces architectures sont les plus complexes, et d'une manière générale difficile à prédire et à concevoir [52] (**figure 16**).

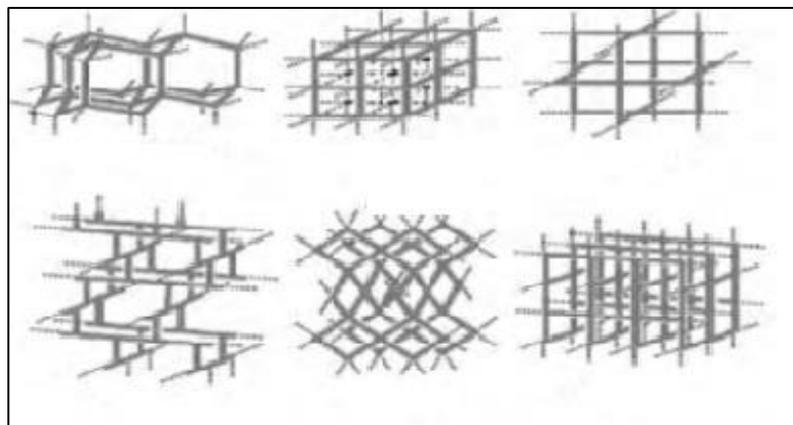
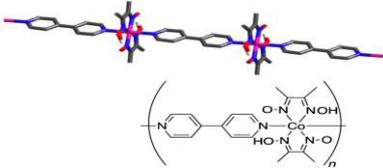
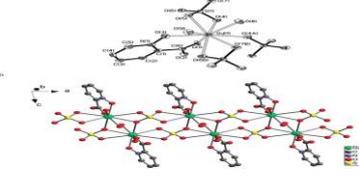
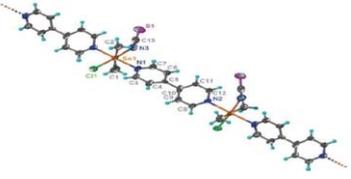
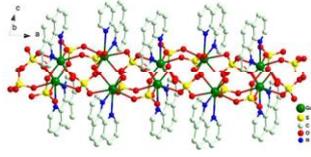
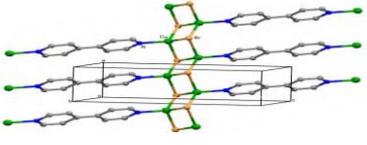
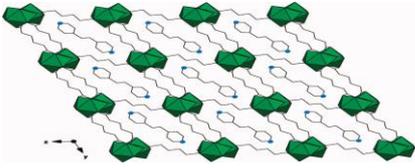
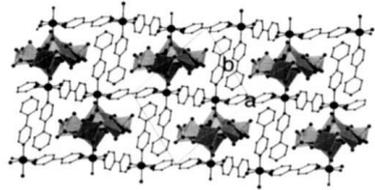
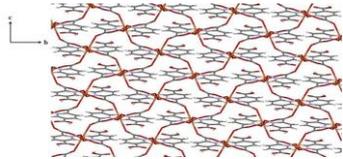
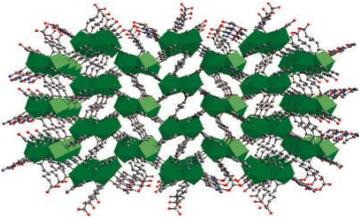
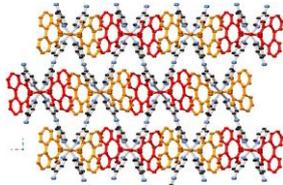
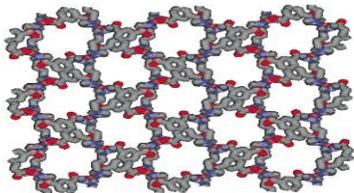
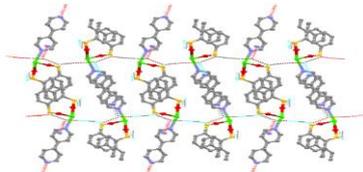


Figure 16: les différentes formes du réseau 3D.

Tableau 3: exemples de polymères de coordination 1D, 2D et 3D.

Dimension	Polymères	Structures
1D	Un PC à chaîne unique est le [(4,4'-bipyridine-N,N)-cobalt(II)] ponté [65].	
	Chaîne en forme d'échelle à 1D pour le polymère de Gd(III) dont la structure est [Gd(PNO)(H ₂ O) ₂] _n [66].	
	Structure moléculaire 1D du polymère de coordination [Me ₂ Sn(NCS)Cl(4,4'-bipy)] _n [67].	
	Structure de la chaîne 1D du polymère [Gd ₂ (SO ₄) ₃ (phen) ₂ (H ₂ O) ₂] _n [68]. Phen : 1, 10- phenanthroline.	
2D	Structure de [(CuBr) ₂ 4,4'-bpy] _n à 2D basé sur l'association de la 4,4'-bipyridine et le Cu(II) [60].	
	Structure d'un MOF à base de lanthanide dont la structure est [Pr ₂ (C ₆ H ₈ O ₄) ₃ (H ₂ O) ₂ -(C ₁₂ H ₁₂ N ₂)] [69].	
	Structure cristalline 2D de [{Ni(H ₂ O) ₂ (4,4'-bpy) ₂ }] ₂ Mo ₈ O ₂₆ [70].	

	Un PC 2D $\{[\text{Cu}(\text{Hpydco})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$, basé sur le ligand acide pyridine-N-2,5-dicarboxylique (H_2pydco) [71].	
3D	Vue d'ensemble du cadre tridimensionnel avec nano-tubulaire de $[\text{Eu}(\text{ad})_{0.5}(\text{2,5-pydc})(\text{H}_2\text{O})]$ [72]. Ad : acide adipique 2,5-pydc : acide 2,5-pyridine dicarboxylique	
	Structure de réseau 3D du PC $[\text{Cu}(\text{dip})(\text{dpa})]_n$ vu sur l'axe [73]. Dip= diphenyl-2,2'-dicarboxylate Dpa=4,4'dipyridylamine	
	Structure 3D de $\{[\text{Cu}(\text{L}^1)(\text{L}^2)(\text{H}_2\text{O})]5(\text{H}_2\text{O})\}_n$ [74]. L^1 1,1'-(1,4-butanediyl) bis(imidazole) L^2 ligand de l'anion m-phthalate	
	Structure du réseau 3D du PC $[\text{CaL}(4,4'\text{-bipyridyl})(\text{H}_2\text{O})_4]$ [75]. L =1,6-naphthalenedisulfonate	

II.5 Les cadres métallo-organiques (MOFs) :

Le terme anglophone 'MOFs' (Metal Organic Framework) est souvent utilisé à la place de 'polymères de coordination' pour évoquer les composés poreux [58]. Les MOFs peuvent être définis comme une classe de PCs avec des diamètres de pores uniformes et des stabilités thermiques et chimiques élevées qui les rendent adaptés aux applications [71], un exemple de la structure d'un MOF est donné sur la **figure 17**.

Les propriétés chimiques et physiques des MOFs sont fortement liées à leur composition chimique et à la disposition, spatiale périodique et coordonnée de leurs atomes [76].

Le spectre des applications potentielles utilisant les MOFs s'est élargi [77], grâce à leur très grande surface spécifique interne, leur robustesse et la possibilité de les modifier à l'infini [78]. Leur découverte a ouvert la voie à un tout nouveau domaine en chimie de coordination [79], qui comprend notamment le stockage et séparation du gaz [56][80], la catalyse [81], la détection chimique [82], en médecine et en biologie [52]...etc.

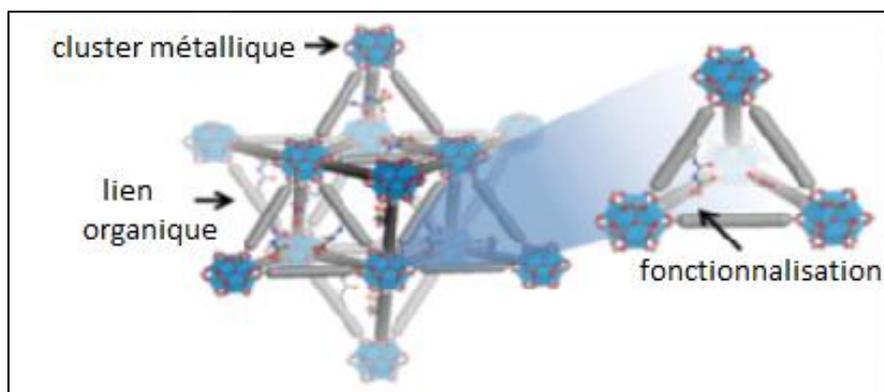


Figure 17: structure d'un MOF.

II.6 Synthèse des polymères de coordination :

Des études approfondies sur la synthèse et la caractérisation de nouveaux PCs sont toujours en cours [61]. Les conditions expérimentales utilisés pour la synthèse des PCs influencent considérablement leur formation [56]. La synthèse de ces matériaux est basée sur la méthodologie 'Bottom up' du plus petit vers le plus grand [63].

La formation des PCs est un sujet d'étude très prisé du fait que les ions métalliques permettent d'y introduire de nombreuses propriétés physiques et structurales [60](figure 18). L'un des défis de la synthèse des PCs est d'obtenir des monocristaux adaptés à une analyse cristallographique détaillée [83].

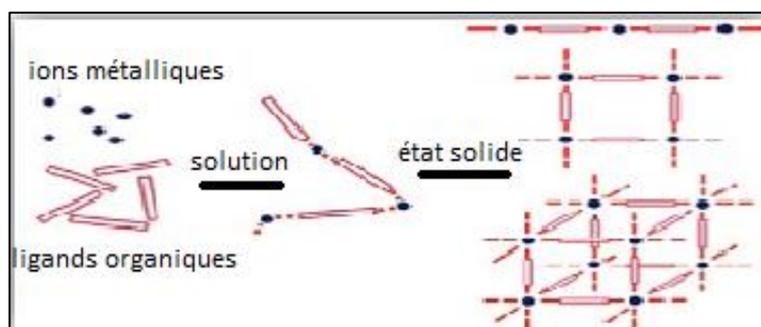


Figure 18: schéma illustrant la formation des polymères de coordination à partir de leurs éléments [83].

Dans ce qui suit un résumé de quelques techniques utilisées pour la synthèse de ces matériaux ;

- **L'autoassemblage simple :**

C'est un processus par lequel un système désorganisé de composants préexistant évolue vers une structure organisée, à travers des interactions locales et spécifiques entre molécules[5].

L'autoassemblage se produit lorsque les réactifs sont mélangés ensemble, cette technique nécessite des conditions favorables [50]. C'est un processus spontané qui tend à former des systèmes de plus basse énergie donc les plus stables thermodynamiquement.

Un autoassemblage est le fruit de liaisons de coordination donnant un édifice associant un ou plusieurs cations métalliques à un ou plusieurs ligands [43].

Les PCs réalisés simplement par l'autoassemblage de ligands organiques chiraux et d'ions métalliques en solution forment des matériaux ayant des propriétés intéressantes pour la recherche et le développement de technologies [84].

- **La méthode hydro (solvo)-thermale :**

Cette méthode est très réputée et reste encore aujourd'hui la plus utilisée pour la mise au point des PCs [85], car elle permet d'obtenir de nouveaux matériaux sous forme de monocristaux d'où la facilité de caractérisation par diffraction des rayons X [86].

La différence entre ces deux nominations hydro et solvothermale est due au fait que la synthèse hydrothermale est un procédé qui utilise des réactions en milieu aqueux, par contre la synthèse solvothermale utilise des solvants non aqueux (tels que : l'alcool, la pyridine, diméthylformamide...).

Ce traitement permet de cristalliser des matériaux céramiques dont la vitesse de cristallisation est trop lente dans les conditions standards ou de précipiter des phases qui ne sont pas stables dans ces conditions [87], un schéma simple de cette synthèse est donné sur la **figure20**.

L'intérêt de la méthode hydrothermale réside dans la réduction des coûts énergétiques associés à l'élaboration des matériaux et la réduction des solvants polluants et toxiques [88]. Elle offre de nombreux avantages par rapport aux procédés de synthèse conventionnels et non-conventionnels, toutes les formes de céramiques peuvent être préparées par cette méthode à savoir les poudres, les fibres et les monocristaux...[89].

Sur le plan pratique, cette synthèse est effectuée dans un autoclave. Les divers composants que l'on désire assembler sont mis en présence d'un diluant (en général H₂O), l'emploi d'un catalyseurs acide ou basique est nécessaire [90]. En général, l'autoclave est en acier souvent revêtu d'une couche de métal noble [91](**figure 19**).

La synthèse hydrothermale diffère des autres voies chimiques d'élaboration d'oxydes métalliques par les conditions de température et de pression mise en œuvre [92].

Le principal inconvénient de cette méthode vient du fait que la réaction se déroule dans une enceinte fermée. Il en résulte une absence d'information concernant l'évolution du milieu réactionnel [86].



Figure 19: réacteur de synthèse hydrothermale.

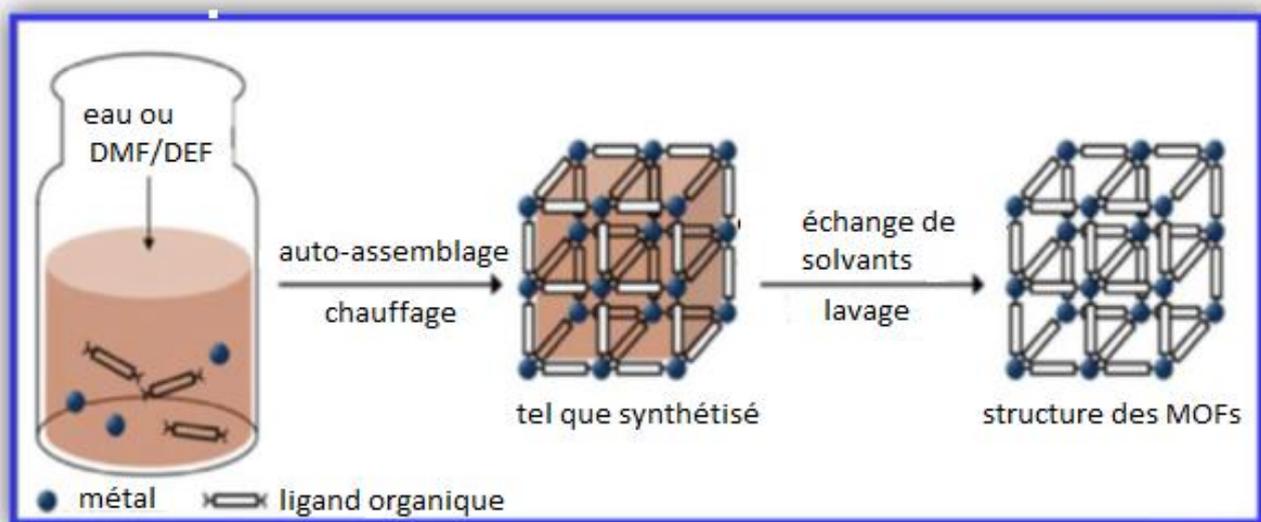


Figure 20: schéma montrant la synthèse solvothermale des MOFs [93].

- **La méthode par voie électrochimique :**

La synthèse par voie électrochimique utilisant des liquides ioniques comme solvants est un procédé qui permet de préparer des polymères avec de bonnes propriétés électriques et optiques [94]. C'est un processus de dissolution anodique d'un ion métallique dans une cellule électrochimique contenant la solution de ligand organique. Les PCs sont synthétisés par une réaction entre l'électrode et le précurseur, qui est contrôlée en ajustant le courant et la tension [95].

La synthèse électrochimique peut produire des PCs soit par dissolution anodique ou dépôt cathodique selon les caractéristiques de la source de métal et les conditions de la solution de réaction [95].

D'autres nouvelles techniques de synthèse font appel à des sources d'énergie variées telles que les micro-ondes ou les ultrasons [96]. Ces techniques ont l'avantage de former des cristaux identiques à ceux de la technique solvothermale dans un minimum de temps. Elles sont basées sur l'amélioration de la solubilité afin d'améliorer la réactivité et la cristallisation des espèces et des produits [50].

II.7 Les applications des polymères de coordination :

Les PCs ont montré une augmentation exponentielle du nombre de publication consacrées à la fabrication contrôlée de divers motifs et à leur applications potentielles [47]. La possibilité de concevoir les structures topologiques souhaitées rendent les PCs un outil très important et en expansion dans le domaine de l'ingénierie des cristaux [56].

- **Le magnétisme :**

La plupart des matériaux utilisés dans les applications magnétiques sont basés sur des matériaux inorganiques. Il est possible de préparer des aimants dans lesquels les centres métalliques fournissent le moment magnétique et les groupements organiques servent de médiateurs pour les interactions [97].

L'un des nombreux attributs des cadres métallo-organiques est le magnétisme, la majorité des cadres magnétiques sont ceux qui contiennent des centres métalliques paramagnétiques [98]. Les métaux de transition de la première rangée sont les éléments les plus utilisés pour le magnétisme car ils permettent la variation de spin quantique et de l'anisotropie magnétique.

- **Adsorption et stockage de gaz :**

Le stockage des gaz dans les solides et l'adsorption sélective est une technologie de plus en plus importante, notamment dans les cadres métallo-organiques. Cette catégorie offre des compositions chimiques très variées et des architectures structurales adaptées à l'adsorption et le stockage de nombreux gaz [80]. Grâce à leur porosité et avec leurs sites métalliques, ils sont capables d'adsorber de grandes quantités de gaz et d'être régénérées facilement [99].

Plus récemment, les MOFs ont permis de développer de très grandes surfaces de l'ordre de plusieurs milliers de m^2/g et peuvent atteindre, à basses températures, des capacités d'adsorption massique de plus de 8 % [100]. La capacité d'adsorption peut être optimisée par une fonctionnalisation sur la surface et les sites d'adsorption avec un gradient de pression [101].

Les formes non composées de MOF possèdent de grandes cavités à l'intérieur de leur cage et cet espace vide peut être utilisé pour adsorber et éliminer les matières toxiques.

Le choix d'un MOF va se faire en fonction de la taille des pores (de préférence entre celle des deux gaz à séparer) mais aussi en fonction de son affinité aux gaz [102].

- **En catalyse :**

Les structures organométalliques peuvent être transformées en catalyseurs actifs par différentes approches, telles que l'incorporation directe d'une unité inorganique active dans la structure [103], ou par modification post-synthèse et greffage d'une espèce catalytiquement active sur le ligand organique ou l'unité de construction secondaire [101]. Leur insolubilité rend la régénération et la récupération du catalyseur facile et la porosité du matériau augmente significativement le nombre de sites actifs accessibles [99].

- **En médecine :**

Du fait que les MOFs soient disponibles avec une large gamme de compositions chimiques, il est possible de les utiliser dans des applications de soin, du point de vue toxicologique [104].

Le potentiel de ces matériaux pour l'administration des médicaments et pour d'autres applications biomédicales ont été publiés en 2006 [105]. Les MOFs sont utilisés comme des étiquettes ou marqueurs de cibles spécifiques, à l'exclusion des cellules cancérogènes ou des protéines apparentées [106]. Comme ils peuvent être utilisés en imagerie médicale comme des agents de contraste et pour l'hyperthermie magnétique ou optique.

L'utilisation des MOFs pour des applications biomédicales, et en particulier comme nano porteurs de médicaments, exige que les MOFs soient réduits à la taille du nanomètre [107].

Chapitre III : Les techniques d'analyse et de caractérisation

Plusieurs méthodes permettent d'accéder à la structure des molécules complètement ou partiellement [108]. Diverses techniques ont été mises en œuvre pour l'identification, l'analyse et la caractérisation des composés de coordination. Chacune de ces méthodes diffèrent par son principe et le type d'informations qu'elle fournit.

III.1 La diffraction des rayons X (DRX) :

Les rayons X furent découverts par le physicien allemand Wilhelm Röntgen, à la suite de ses découvertes il obtint le prix Nobel de physique en 1901 [109]. Le domaine de longueur d'onde des rayons X va de 0.1Å (limite des rayons γ) à 100Å (limite de l'UV lointain) [110]. Ce sont des ondes électromagnétiques très pénétrantes qui permettent l'étude de la structure de la matière par diffraction.

Ils sont utilisés en cristallographie pour l'étude des cristaux et en imagerie médicale pour la réalisation des différents examens radiographiques.

Son principe :

Ces rayonnements sont produits par des électrons accélérés par un champ électrique, puis sont envoyés sur l'échantillon dans lequel ils sont déviés par les atomes. Un détecteur va collecter les photons réfléchis par les plans réticulaires de l'échantillon et sont convertis en un signal, qui sera tracé sous forme d'une courbe constitué de pics. Ces derniers sont donnés à des angles de diffraction bien spécifiques.

Ainsi Bragg a montré qu'il existe une relation simple qui relie la distance entre les plans, la longueur d'onde des rayons X et l'angle de diffraction θ [111] (figure 21).

La loi de Bragg :

$$2d_{hkl}\sin\theta=n.\lambda$$

Tel que d_{hkl} : la distance entre deux plans réticulaires, hkl : les indices de Miller d'un plan.

θ : angle de Bragg ou demi-angle de déviation.

n : l'ordre de diffraction (nombre entier).

λ : la longueur d'onde des rayons X.

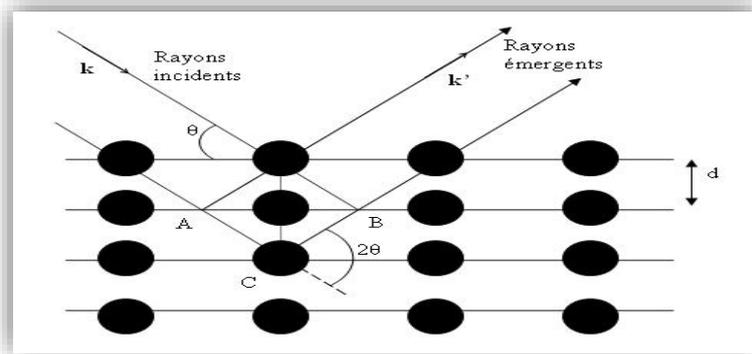


Figure 21: réflexion des RX par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance d .

Diffraction sur poudre :

Cette technique est la plus utilisée sur le plan expérimental car elle permet des analyses rapides et non destructives des phases cristallines pour un mélange donné. C'est la seule méthode d'analyse qui est capable de fournir des informations qualitatives et quantitatives sur les composés d'un échantillon solide [112].

L'échantillon doit être réduit en une poudre homogène ou à l'état de microcristaux, puis il est placé au centre du générateur à rayons X. Il sera ensuite bombardé par un faisceau monochromatique (**figure 22**). Un détecteur mesure les intensités des rayons diffractés par les plans. Ces intensités sont enregistrées sous forme d'une courbe en fonction des angles de diffraction.

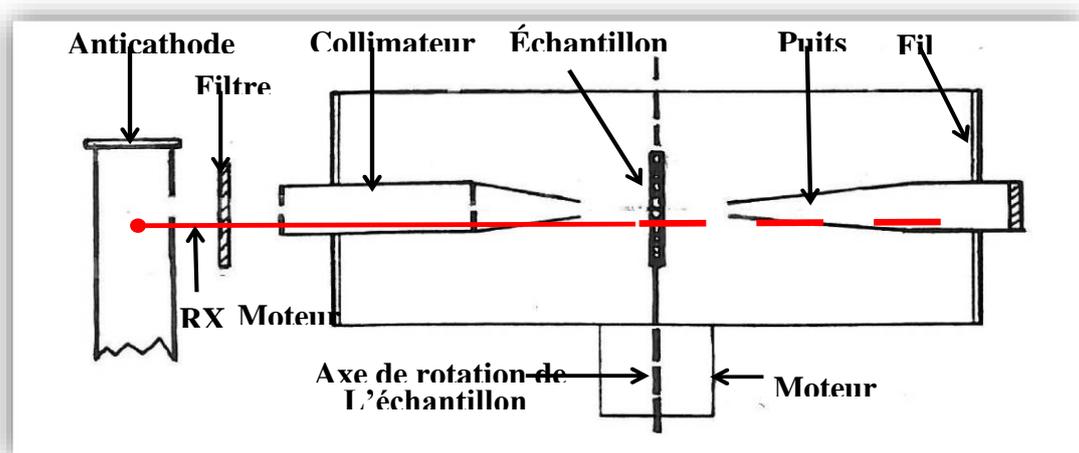


Figure 22: coupe suivant l'axe du dispositif expérimental de la DRX sur poudre [110].

La DRX sur poudre permet d'apprécier le caractère cristallin d'un composé et de le comparer à une banque de données pour voir si le composé est original.

Diffraction sur monocristal :

La diffraction sur monocristal est une technique de référence en cristallographie. Pour cette méthode le choix d'un monocristal sans défauts est un paramètre essentiel pour obtenir les informations désirées. Le même principe d'enregistrement des intensités diffractés, cette fois-ci par un monocristal, les informations obtenues permettent de déterminer la structure moléculaire et cristalline.

La diffraction associée à la loi de Bragg permet de remonter aux paramètres de mailles et le traitement des intensités donne la position des atomes dans l'unité asymétrique [86].

III.2 L'infrarouge :

La spectroscopie infrarouge est une spectroscopie d'absorption qui étudie les vibrations des molécules. Le domaine de l'IR utilisé sur les spectres habituels se situe entre 400 et 4000cm^{-1} , ce qui correspond à des énergies autour de 30Kj.mol^{-1} [113]. Cette gamme de nombre d'ondes est située entre le spectre du visible et les micro-ondes.

Son principe :

L'énergie apporté par l'onde électromagnétique permet le passage de la molécule d'un état stable à un état excité [108]. Un simple dispositif expérimental est montré sur la **figure 23**.

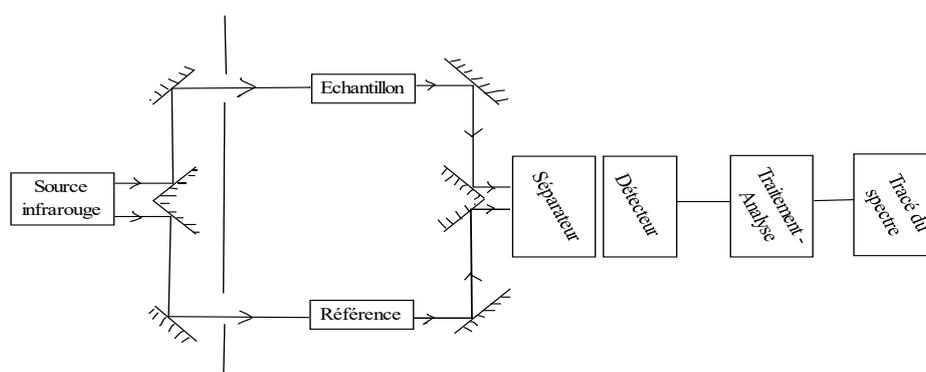


Figure 23: dispositif expérimental d'un spectromètre infrarouge.

L'énergie absorbée est convertie en mouvements des atomes dans la molécule (**figure 24**). On distingue les vibrations d'élongation et de déformation [114] ;

Les vibrations d'élongation (aux environs de 4000cm^{-1}) : une liaison s'allonge et se raccourcit au cours du mouvement. C'est une variation continue de la distance interatomique dans la direction de l'axe de la liaison entre les atomes [112].

Les vibrations de déformations (aux environs de 400 à 1500 cm^{-1}) : des angles de liaison sont modifiés au cours du mouvement. Il existe quatre types : la rotation, la torsion, le cisaillement et le balancement.

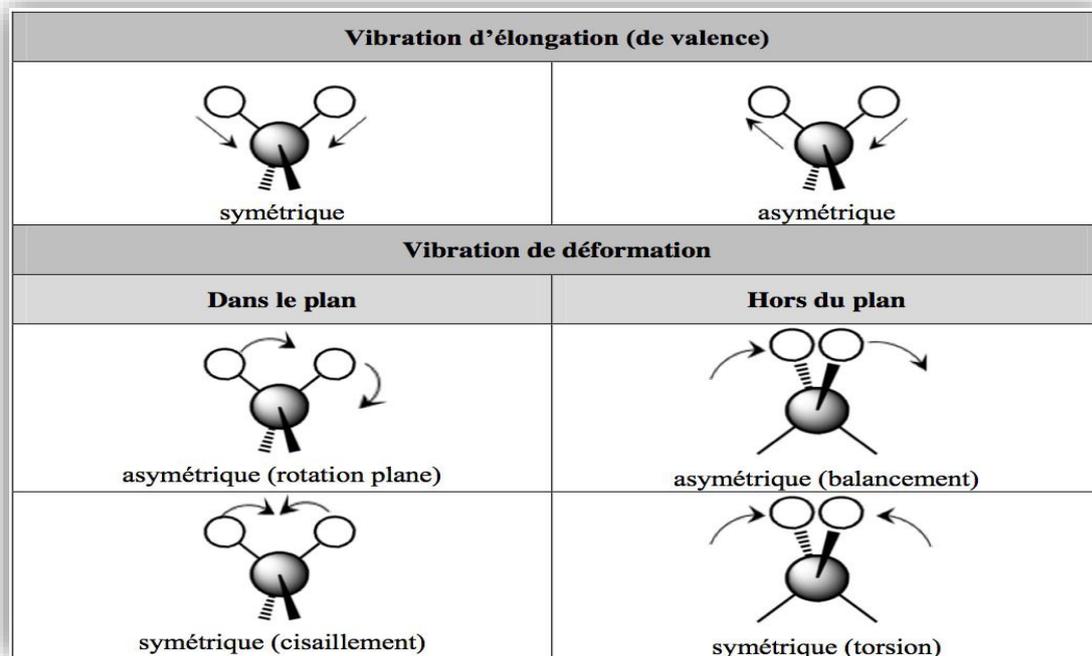


Figure 24: modes de vibrations en spectroscopie IR.

Un spectre IR représente la transmittance en fonction du nombre d'onde, les bandes d'absorption sont caractéristiques des fonctions chimiques présentes dans la molécule [115].

L'IR est utilisé dans la caractérisation des molécules organiques et inorganiques et leur identification en faisant le couplage avec d'autres techniques (RMN et spectrométrie de masse).

Les rayons IR peuvent être utilisés dans divers domaines (photographie, chauffage domestique ou industriel, application militaire...etc.).

L'IR nous permet de visualiser les modes de vibrations caractéristiques de chaque liaison, à leur tour les liaisons observées permettent de remonter à des informations importantes sur la coordination du ligand et le centre métallique.

III.3 La microscopie électronique à balayage (MEB) :

La microscopie électronique à balayage (MEB) ou Scanning Electron Microscopy (SEM) en anglais, est une technique de microscopie électronique capable qui utilise le principe des interactions électrons-matière [116].

Elle permet de définir la morphologie de tous types de composés et de distinguer les détails de l'ordre du centième au nanomètre, grâce à la profondeur du champ [117]. Le microscope électronique à balayage permet la microscopie à haute résolution [118].

Son principe :

L'observation de l'échantillon s'effectue par bombardement de la surface par un faisceau d'électrons formé dans un canon. Dans ce dernier les électrons sont émis par un filament en tungstène ou en hexa-borure de lanthane [119], puis ils sont accélérés et centrés sur l'échantillon à analyser (voir **figure 25**). Plusieurs types de rayonnements sont émis :

Emission d'électrons secondaires qui proviennent de l'ionisation des atomes de l'échantillon, ces électrons sont détectés puis convertis en un signal donnant des informations sur la topographie de l'échantillon sur une profondeur de 10nm.

Les électrons rétrodiffusés, qui sont des électrons primaires incidents ayant subi suffisamment d'interactions élastiques avec les atomes de l'échantillon pour ressortir de ce dernier [120].

Ces électrons sont sensibles au numéro atomique des atomes de l'échantillon (les atomes les plus lourds réémettent plus d'électrons que les atomes les plus légers). Les zones de l'échantillon avec un numéro atomique élevé sont plus brillantes que celle avec un numéro faible [121]. Cette particularité permet de décrire les différentes phases, détecter les hétérogénéités chimiques d'un échantillon et pour mettre en évidence les variations de composition [122].

Emission des rayons X, dans ce cas, le faisceau incident éjecte des électrons des couches électroniques internes des atomes de l'échantillon. Lorsqu'un électron est éjecté, il sera remplacé par un électron des couches supérieures. La différence d'énergie entre les deux niveaux est émise sous forme de photon X.

Ces rayonnements vont être collectés par un détecteur puis convertis en un seul signal électrique [123]. La détection permet de faire une analyse élémentaire de l'échantillon [124].

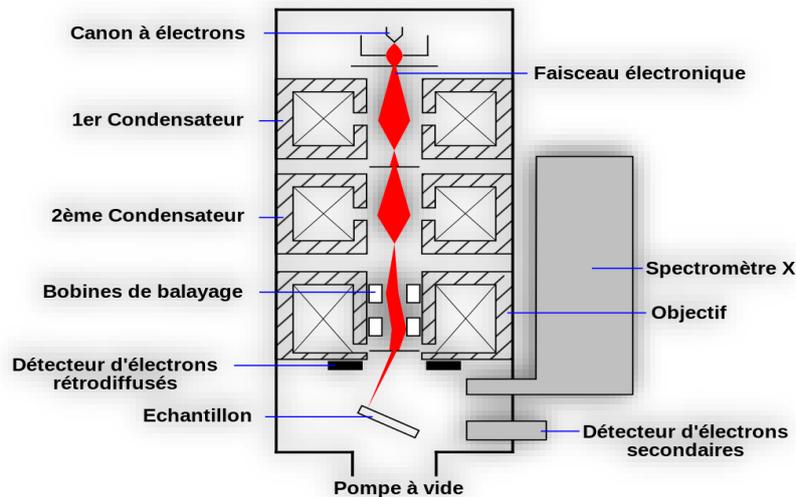


Figure 25: schéma d'un MEB équipé d'un détecteur de rayons X.

Le MEB est utilisé pour déterminer la texture microscopique des matériaux, étudier les états de surface, la corrosion et les réactions de surface, l'étude et le contrôle des microcircuits électroniques...etc. [125].

Cette microscopie permet de distinguer les détails de la topographie de surface des polymères.

III.4 La spectrométrie électronique d'absorption Ultra – Violet visible :

Cette technique englobe les radiations perceptibles par l'œil humain [126]. La gamme de longueurs d'onde correspondantes s'étend de 100 à 400 nm pour l'UV et de 400 à 700 nm pour le visible.

Son principe :

L'absorption d'un photon dans le domaine UV-Vis entraîne un changement d'énergie électronique qui s'accompagne de variations d'énergies vibrationnelle et de rotation [127]. Cette radiation implique l'excitation des électrons de liaisons. Elle est basée sur la loi de Beer Lambert qui établit une relation de proportionnalité entre l'absorbance mesurée à une longueur d'onde donnée et la concentration du composé étudié [128]. Le schéma de fonctionnement d'un spectrophotomètre UV-Vis est donné sur la **figure 26**.

La loi de Beer Lambert [129]:

$$A = \epsilon CL$$

Tel que A : l'absorbance

ϵ : coefficient d'absorption molaire propre à l'entité chimique ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$).

L : la longueur du trajet optique (cm).

C : la concentration de l'entité chimique ($mol \cdot L^{-1}$).

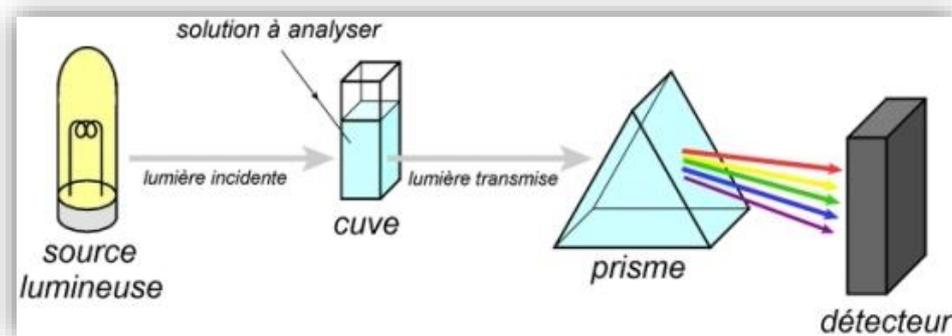


Figure 26: schéma de fonctionnement d'un spectrophotomètre UV-Vis.

Parmi les avantages de la spectrométrie UV-Vis, on peut mentionner la sensibilité élevée, la précision de la technique, la simplicité et la rapidité d'utilisation, la sélectivité de l'absorption et le domaine d'application très vaste [130].

Les applications analytiques de la spectrophotométrie électronique UV-Vis concernent les molécules en solution, elles peuvent être qualitatives ou quantitatives. Les groupements responsables de l'absorption sont des groupements fonctionnels dans lesquels les électrons sont délocalisés [129].

Le spectre UV-Vis nous permet de vérifier s'il y a eu complexation, car le ligand seul absorbe dans l'UV seulement et le complexe absorbe aussi dans le visible. La longueur d'onde de l'absorbance maximale des composés nous renseigne sur la transition électronique associée.

III.5 L'analyse thermogravimétrique :

L'analyse thermogravimétrique permet d'étudier des phénomènes chimiques, physiques ou physico-chimiques qui se traduisent sous l'effet de la température et sous atmosphère contrôlée par une variation de masse [131]. Elle est généralement couplée à des spectromètres IR et spectromètres de masse qui permettent de caractériser les produits et les matériaux étudiés.

Son principe :

Cette technique est menée avec un appareil spécifique permettant de réaliser une mesure directe de la grandeur désirée. Cet appareil dispose d'une balance à haute précision qui est sous atmosphère inerte et d'un thermocouple qui permet la mesure de la température. L'échantillon

(de quelques mg) est suspendu par un fil en platine à un niveau constant à l'intérieur du four qui permet de faire varier la température (voir **figure 27**).

La mesure est basée sur un mécanisme à fléau, qui consiste à maintenir le fléau de la balance en position horizontale et à mesurer la force nécessaire. Cette dernière est la différence de masse entre l'échantillon suspendu et le contrepoids.

Un ordinateur est associé pour collecter l'ensemble des données, les enregistrer puis les convertir en des courbes de variation de masse grâce à des logiciels bien spécifiques. Les courbes sont par la suite traitées et interprétées de façon à avoir les informations importantes.

Son domaine d'application est très diversifié. Elle est utilisée pour l'étude des expériences de décomposition de produits, les études de réaction solide-gaz, des réaction de catalyse [132], la composition chimique et la stabilité thermique...etc.

L'ATG nous permet d'étudier le comportement thermique d'un composé et de vérifier la présence ou non de molécules d'eau dans la structure ainsi pour déterminer les températures de dégradation.

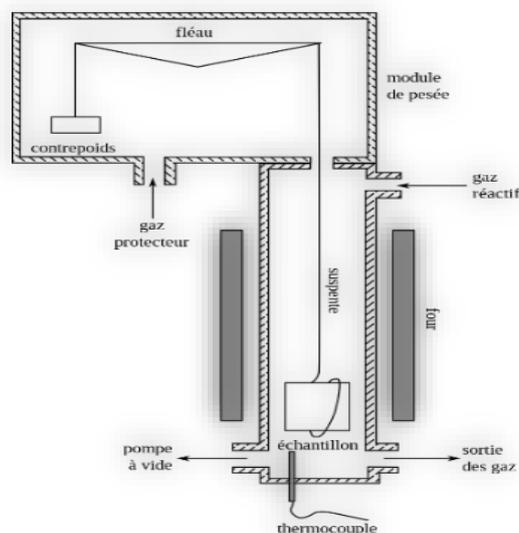


Figure 27: schéma représentatif d'une ATG.

Conclusion

Conclusion générale

Les polymères de coordination sont des assemblages infinis de complexes de coordination liés les uns aux autres par des ligands pontant. Ils suscitent depuis quelques années un intérêt considérable dans le domaine de la recherche vue leurs nombreuses applications.

En effet, les polymères de coordination présentent des structures très fascinantes et très variées, qui possèdent souvent des cavités moléculaires qui leur confèrent une porosité importante, leur donnant ainsi des applications dans le domaine du stockage de gaz et des effluents, et même le stockage de principes actifs dans le domaine biologique.

Les interactions entre les centres métalliques permettent des transferts d'énergie importants qui génèrent des applications très intéressantes dans le domaine de la photoluminescence et du magnétisme, ces composés sont très recherchés dans l'électronique, l'affichage et la détection.

Il est possible par un choix adéquat de combinaison (ion métallique-ligand) de cibler les propriétés souhaitées, pour cela des études préalables des propriétés des ligands et de leurs affinités pour les ions métalliques sont nécessaires. Actuellement, le challenge de plusieurs équipes de recherche est d'arriver à synthétiser des polymères de coordination avec des structures inédites et possédant des propriétés dans le domaine souhaité.

Références bibliographiques

- [1] G.A. Lawrance, *Introduction to coordination chemistry*, WILEY, Grande-Bretagne, **2009**.
- [2] J. Pierron, « Nouvelles applications des complexes métalliques en catalyse homogène, avec des enzymes artificielles et en nanotechnologie », Thèse de Doctorat, Université de Neuchâtel, **2008**.
- [3] A.A. Thebo, N.A. Nahyoon, S.N. Phulpoto, A. Khan, S.A. Shah, S. Ali, Kh.h. Thebo, *Organic and Medicinal Chem IJ*, 2 (**2017**) 25-27.
- [4] S. Kitagawa, R. Kitaura, Sh.I. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed*, 43 (**2004**) 2334-2375.
- [5] G. Schaeffer, « Dynamères multiples et assemblage supramoléculaires », Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg, **2012**.
- [6] S. Bouzera, D. Ouhab, « Synthèse, caractérisation et pouvoir antioxydant de complexes de lanthanides avec des bases de Schiff tétradentés », Mémoire de Master, Université de Bejaia, **2014**.
- [7] M. Vérot, Les complexes : Description orbitale, structure, réactivité, spectroscopie, Polycopié de Cours.
- [8] D.F. Shriver, P.W. Atkins, *Chimie inorganique*, 3^e édition, De Boeck Université, Paris, **2001**.
- [9] A.D. Garnovskii, B.I. Kharisov, *Synthetic coordination and organometallic chemistry*, Marcel Dekker, Inc, New York, **2003**.
- [10] J. Yves, *Les orbitales moléculaires dans les complexes : cours et exercices corrigés*, les éditions de l'école polytechnique, Palaiseau, **2006**.
- [11] G. Lefebvre, L. Sajus, PH. Teyssié, *Catalyse par complexes de coordination*, éditions Technip, Paris, **1972**.
- [12] M. Griffé, *Chimie*, 2^e édition, Presses Universitaires de Namur, Belgique, **1998**.
- [13] P. Brunel, « complexes pinces et coopérativité métal/ligand : application en catalyse », Thèse de Doctorat, Université de Toulouse 3 - Paul Sabatier, 2018.
- [14] C.E. Housecroft, A.G. Sharpe, *Inorganic chemistry*, 2^e Edition, Pearson Education, Angleterre, **2005**.
- [15] R. Calvet, Le sol : *propriétés et fonctions. Phénomènes physiques et chimiques, Applications agronomiques et environnementales*, édition France Agricole, vol 2, France, **2003**.
- [16] R. Maouche, C. Kadi, complexes de Cu(II), Ni(II) et Co(II) avec des bases de Schiff dérivées d'acides aminés : synthèse, caractérisation et propriétés biologiques, Mémoire Master, Université de Bejaia, **2016**.
- [17] S.E. Manahan, *Toxicological chemistry and biochemistry*, 3^{ème} Edition, LEWIS PUBLISHERS, Etats-Unis, **2003**.
- [18] Kh. Boukebbous, Etude des complexes métalliques des ligands soufrés, azotés et d'autres molécules halogénés, Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine, **2016**.
- [19] A.M. Madjid, Elimination des métaux lourds par complexation-ultrafiltration : Etude expérimentale de l'ultrafiltration, Mémoire de Magister, Université Mohamed Cherif Messaadia Souk-Ahras, **2013**.
- [20] L.F. Lindoy, *the chemistry of macrocyclic ligand complexes*, Cambridge Université Press, Cambridge, **1989**.

- [21] Y.N. Aicha, « Synthèse et caractérisation de complexes métalliques de Mo(V), W(VI) et UO₂(II) dérivés de ligands macrocycliques et de ligands chaîne ouverte à base de Schiff », Thèse de Doctorat, Université Abou-Bekr Belkaid- Tlemcen, **2000**.
- [22] D. Specklin, « propriétés magnétiques et structurale de complexes moléculaires supportés par des ligands de type acyle-hydrazone », Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg, 2014.
- [23] M. Cibian, « Des complexes métalliques avec des ligands hydroxylamidines/ amidines oxydes (AMOXs)-synthèse caractérisation et investigation de leurs applications », Thèse de Doctorat, Université de Montréal, **2015**.
- [24] F. Bahmid, S. Boukheira, Complexation et activité antibactériennes des dérivés de l'acide cinnamique, Mémoire de Master, Université d'Adrar, **2017**.
- [25] A. Jaafar, « Synthèse, caractérisation et activité biologique des complexes à base de thiosemicarbazone », Thèse de Doctorat, Université de l'Angers, **2017**.
- [26] C. Gibard, « Synthèse, fonctionnalisation et applications de métallo-NHC du groupe 11 », Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal, **2015**.
- [27] S. Hameury, P.d. Frémont, P. Braunstein, *Chem. Soc. Rev*, 46 (**2017**) 632-733.
- [28] P.N. Muskawar, P.Karthikeyen, S.A. Aswar, P.R. Bhagat et S.S. Kumar, *Arabian Journal of Chemistry*, 9 (**2016**) 1765-1778.
- [29] J.A. McCleverty, T.J. Mayor, *Comprehension coordination chemistry* II, vol 1, **2003**.
- [30] S. Messali, « Conception de nouveaux matériaux d'électrodes à base de motifs électro polymérisables- Application de ces électrodes modifiées en électroanalyse », Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Setif-1, **2015**.
- [31] E. Colomer, R. Corriu, *Journal of Organometallic Chemistry*, 82 (**1974**) 367-373.
- [32] D. Santo Domingo Parqueras, « Complexes métalliques pour utilisation en imagerie médicale : application à la maladie d'Alzheimer », Thèse de Doctorat, Université Sorbonne Paris cité, **2016**.
- [33] A. Chevy, « Complexes click de platine et cuivre-NHC : applications en biologie », Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal, **2011**.
- [34] J. Anastassopoulou, Ph. Collery, J.C. Etienne, Th. Theophanides, *Les ions métalliques en biologie et en médecine*, Vol 2, Jhon Libbey Eurotext, Paris, **1992**.
- [35] P.W. Atkins, L. Jones, L. Laverman, *Principes de Chimie*, 4^e Edition, Traduction d'André Pousse, De Boeck Supérieur, Belgique **2017**.
- [36] C. Friedli, *Chimie générale pour ingénieur*, 1^e Edition, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, **2002**.
- [37] F. Mathey, A. Sevin, *Chimie moléculaire des éléments de transition : Un dialogue entre théorie et expérience*, Editions de l'Ecole Polytechnique, Palaiseau, **2000**.
- [38] N. Moussaoui, K. Nasri, complexes d'oxo-vanadium(IV) avec des bases de Schiff : sythèse, caractérisation et pouvoir antioxydant, Mémoire de Master, Université de Bejaia, **2015**.
- [39] Z. Boubaker, Etude de la formation des complexes de : Cu(II) et Hg(II) avec le xylenol orange et le 4-(2-pyridylazo) résorcinol en milieu aqueux, Mémoire de Magister, Université de Annaba.
- [40] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, *Organic chemistry*, 2^e Edition, Oxford University Press Inc, New York, **2001**.

- [41] J.P. Mercier, E. Maréchal, *Chimie des polymères : Synthèse, réactions, dégradations*, 1^e Edition, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, **1996**.
- [42] S.F.A. Kettle, Physico-chimie inorganique : *Une approche basée sur la chimie de coordination*, 1^e Edition traduit par C. Michaut, De Boeck Université.
- [43] S. Damien, « Auto-assemblage des complexes polynucléaires-Structure discrètes ou polymères ? », Thèse de Doctorat, Université de Genève, **2015**.
- [44] J.M. Lehn, *La chimie supramoléculaire : Concepts et perspectives*, Traduit de l'Anglais par A. Pousse, De Boeck Université, Bruxelles, **1997**.
- [45] S. Dahmane, « Etude de nouveaux polymères auto-assemblés, photo actifs et électro actifs », Thèse de Doctorat, Université de Sherbrooke, **2008**.
- [46] A. Gasnier, « Le cyclame, Une plateforme modulaire pour la conception de polymères de coordination : De la molécule 'Switch' au matériau moléculaire dynamique », Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier, **2008**.
- [47] C. Sen, M. Kumar, Z. Nisa, N.A. Ashachi, A. Frontera, S.C. Sahoo, H.N. Sheikh, *Polyhedron*, 187 (2020) 114629.
- [48] S. Moulay, *Actualité Chimique*, 12 (1999) 31-43.
- [49] F. Juvenal, « Polymères de coordination luminescents 1D et 2D avec des ligands rigides contenant du Pt(II) montrant des propriétés d'absorption du CO₂ », Mémoire de Maitre ès Sciences, Université de Sherbrooke, Canada, **2017**.
- [50] A. Lapprand, « Conception et propriétés photophysiques de polymères de coordination et de polymères organométalliques », Thèse de Doctorat, Université de Franche-Comté, **2015**.
- [51] V.G. Vegas, N. Maldonado, O. Castillo, C.G. Gomez-Garcia, P. Amo-Ochoa, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 200 (2019) 110805.
- [52] P. Larpent, « Tectonique moléculaire : Conception et formation de polymères de coordination chiraux », Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg, **2013**.
- [53] H.H. Kaush, N. Heymans, Ch.J. Plummer, P. Decroly, *Matériaux polymères : Propriétés mécaniques et physiques*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, **2001**.
- [54] P. Combette, I. Ernoult, *Physique des polymères*, Vol 1, Presses Internationales Polytechnique, France, **2005**.
- [55] H.G. Elias, *Macromolecules. 1 : Structure and properties*, Vol 1, Traduit de l'Allemand par J.W. Stafford, Plenum Press, New York, **1984**.
- [56] S.R. Batten, B. Chen, J.J. Vittal, *ChemPlusChem*, 81 (2016) 669-670.
- [57] T. Demars, « Synthèse et caractérisation de polymères de coordination de métaux du groupe f : Conversion en matériaux inorganiques », Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, **2012**.
- [58] X. Fan, « Heterometallic coordination polymers: Toward luminescence modulation », Thèse de Doctorat, Institut National des sciences Appliquées de Rennes, 2015.
- [59] X. Yin, X. Chen, W. Sun, L.P. Lv, Y. Wang, *Energy Storage Materials*, 25 (2020) 846-857.
- [60] M. Boutebdja, Synthèse et étude structurales des complexes de coordination magnétiques, Mémoire de Magister, Université Mentouri de Constantine, **2011**.
- [61] D.F. Cai, Y.S. Lu, Z.H. Xing, H.Y. Chen, X.R. Liu, D.L. Ma, *Journal of Molecular Structure*, 1221 (2020) 128832.
- [62] M. Khanpour, A. Morsali, P. Retailleau, *Polyhedron*, 29 (2010) 1520-1524.

- [63] C. Bartual Magui, « Polymères de coordination à transition de spin : Synthèse, élaboration de couches minces, nanostructuration et propriétés physiques », Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, **2010**.
- [64] R.D. Archer, *Inorganic and organometallic polymers*, Editions Wiley-VCH, Canada, **2001**.
- [65] S.R. Batten, N.R. Champness, X.M. Chen, J. Gracia-Martinez, S. Kitagawa, L. Ohrstrom,
- [66] Z. He, Z.M. Wang, Ch.H. Yan, *CrystEngComm*, **7** (2005) 143-150.
- [67] N. Rabiee, M. Safarkhani, M.M. Amini, *Reviews in Inorganic Chemistry*, **39** (2019) 13-45.
- [68] T.F. Zheng, Sh.L. Yao, Ch. Cao, S.J. Liu, H.K. Hu, T. Zhang, H.P. Huang, J.Sh. Liao, J.L. Chen, R. Wen, *New Journal of Chemistry*, **41** (2017) 8598-8603.
- [69] D.T. Lill, Ch.L. Cahill, *Crystal Growth and Design*, **7** (2007) 2390-2393.
- [70] D. Hagrman, Ch. Zubieta, D.J. Rose, J. Zubeita, R.C. Haushalter, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36** (1997) 873-876.
- [71] M. Bazargan, M. Mirzaei, M. Aghamohamadi, M. Tahmasebi, A. Frontera, *Journal of Molecular Structure*, **1202** (2020) 127243.
- [72] C.G. Wang, Y.H. Xing, Z.P. Li, X.Q. Zeng, M.F. Ge, S.Y. Niu, *Crystal Growth and Design*, **9** (2009) 1525-1530.
- [73] L.E. Weingartz, J.H. Nettleman, G.A. Farnum, R.J. Staples, R.L. Laduca, *Polyhedron*, **114** (2016) 459-471.
- [74] J.F. Ma, J. Yang, G.L. Zheng, L. Li, J.F. Liu, *Inorganic Chemistry*, **42** (2003) 7531-7534.
- [75] G. Zucchi, *International Journal of Inorganic Chemistry*, **2011** (2011) 1-13.
- [76] A.M. Hamisu, A. Ariffin, A.C. Wibowo, *Inorganica Chimica Acta*, **511** (2020) 119801.
- [77] S.K. Ghosh, S. Kitagawa, *Metal-Organic Frameworks for Environmental Applications*, (2019) 1-4.
- [78] M. Carboni, (2017, 23 Février). Application de polymères de coordination de type MOFs dans le domaine de l'énergie et de l'environnement [Conférence] : Séminaires et Conférences Chimie Ecole Doctorale, 459, Campus de Triolet.
- [79] J.S. Sanmartin, M. Guerrero, D.Ch. Lazarte, J.G. Planas, *Inorganica Chimica Acta*, **506** (2020) 119549.
- [80] R.E. Morris, P.S. Wheatly, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47** (2008) 4966-4981.
- [81] K. Manna, T. Zhang, M. Carboni, C.W. Abney, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, **136** (2014) 13182-13185.
- [82] M. Carboni, Z. Lin, C.W. Abney, T. Zheng, W. Lin, *Chem. Eur. J.*, **20** (2014) 14965-14970.
- [83] M.S. Serratos, J.R. Alvarez, E.G. Zamora, I.A. Ibarra, *J. Mex. Chem. Soc.*, **60** (2016) 43-57.
- [84] G. Taupier, « Microscopie par génération de somme de fréquences optiques : Application au polymères de coordination circiaux », Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg, **2016**.
- [85] M. Diallo, M. Camara, N. Claiser, A.M. Badiane, M. Souhassou, C. Lecomte, *J. Soc. Ouest-Afr. Chim.*, (2019) 26-33.
- [86] J. Clarisse, « croissance cristalline de polymères de coordination : Synthèse, suivie calorimétrique et caractérisation structurale », Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1, **2013**.

- [87] S. Fadoua, « Synthèses optimisées et caractérisations avancées de nanotube de titane et de leurs fonctionnalisations : Vers l'élaboration de nano vecteurs de molécules thérapeutiques », Thèse de Doctorat, Université de Tunis El Manar, **2017**.
- [88] A. Benhaoued, Synthèse des matériaux magnétiques, Mémoire de Magister, Université de Kasdi Merbah-Ouargla, **2011**.
- [89] R.E. Riman, W.L. Suchanek, M.M. Lencka, *Ann. Chim. Sci. Mat*, 27 (**2002**) 15-36.
- [90] R. Corriu, N.T. Anh, *Chimie moléculaire, Sol-gel et nanomatériaux*, Editions de l'Ecole Polytechnique, Palaiseau, **2008**.
- [91] D. Giard, *L'Emeraude the Emerald : Connaissances actuelles et prospectives*, Association Française de Gemmologie, Paris, **1998**.
- [92] J.M. Haussonne, *Céramiques pour l'électronique et l'électrotechnique*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, **2002**.
- [93] E.N. Augustus, A. Nimibofa, I.A. Kesiye, W. Donbebe, *American Journal of Environmental Protection*, 5 (**2017**) 61-67.
- [94] A. Fakhry, « Synthèse par voie électrochimiques de nanostructures de polymères conducteurs sans emploi d'une matrice support : Applications aux (bio) capteurs », Thèse de Doctorat, Université de Pierre et Marie Curie, **2014**.
- [95] U. Ryu, S. Jee, P.Ch. Rao, J. Shin, Ch. Ko, M. Yoon, K.S. Park, K.M. Choi, *Coordination Chemistry Reviews*, 426 (**2021**) 213544.
- [96] M. Gualino-Tamonino, « Structuration et mise en forme des matériaux moléculaires poreux au sein de membrane d'Alumine », Thèse de Doctorat, Université de Toulouse 3 Paul Sabatier, **2015**.
- [97] S.J. Blundell, F.L. Pratt, *J. Phys.: Condens. Matter*, 16 (**2004**) 771-828.
- [98] M. Kurmoo, *Chemical Society Reviews*, 38 (**2009**) 1353-1379.
- [99] W. Salomon, « Incorporation de polyoxométallates dans des matériaux hybrides de type MOFs pour des applications en magnétisme et en électrocatalyse », Thèse de Doctorat, Université Paris-Saclay, **2016**.
- [100] F. Lamari, P. Malbrunot, C. Lamy, *AFHYPAC*, (**2018**) 2-7.
- [101] C. Larabi, « Surface organometallic chemistry on Metal organic Framework (MOFs): Synthesis, characterization and their application in catalysis », Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard-Lyon 1, **2011**.
- [102] X. Solimando, « Nouveaux matériaux polymères pour la capture de CO₂ par un procédé de séparation membranaire », Thèse de Doctorat, Université de Lorraine, **2016**.
- [103] F.X.L. Xamena, A. Abad, A. Corma, H. Garcia, *Journal of Catalysis*, 250 (**2007**) 294-298.
- [104] A.C. McKinlay, R.E. Morris, P. Horcajada, G. Férey, R. Gref, P. Couvreur, Ch. Serre, *Angew. Chem. Int. Ed*, 49 (**2010**) 6260-6266.
- [105] P. Horcajada, Ch. Serre, M. Vallet-Regi, M. Sebban, F. Taulelle, G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed*, 45 (**2006**) 5974-5978.
- [106] S. Carrasco, *Metal-Organic Frameworks for Biomedical applications*, (**2020**) 525-551.
- [107] X. Li, « 'Cage' nano and micro- particles for biomedical applications », Thèse de Doctorat, Université de Paris-Saclay, **2017**.
- [108] E. Chelain, N. Lubin-Germain, J. Uziel, *Chimie organique*, 3^e Edition, Dunod, Paris.

- [109] R. Guinebretière, Ph. Goudeau, *Rayons X et matière 4 : RX 2011*, ISTE Editions Ltd, London, **2016**.
- [110] P. Gravereau, « Introduction de la pratique de diffraction des rayons X par les poudres », Université Bordeaux 1, France, **2012**.
- [111] H. Tebani, Elaboration et caractérisation d'alliages Ni-Fe par électrodéposition, Mémoire de Master, Université 8 mai 1945 Guelma, **2019**.
- [112] D.A. Skoog, F.J. Holler, T.A. Neiman, *Principes d'analyse instrumentale*, 1^e Edition, Editions De Boeck Université, Paris, **2003**.
- [113] S. Belaid, Méthodes spectroscopiques d'analyse physico-chimiques, Polycopié de Cours.
- [114] M. Rebstein, Ch. Soerensen, *Chimie avancée : préparation au bac et à la maturité*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Espagne, **2011**.
- [115] M.A. Schott, J. Valentin, G. Magadur, S. Cléde, A.L. Lefèvre, A. Altmayer-Henzien, *Chimie PCSI/MPSI-1^{RE} année : Tout -en-un*, 1^{er} Edition, De Boeck Supérieur, Louvain-la-Neuve, **2014**.
- [116] H. Marmi, « Amélioration de la résistance à la corrosion électrochimiques des aciers par utilisation des inhibiteurs », Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, **2017**.
- [117] S.A. Jacota Popescu, « Films minces de dioxyde de titane déposés sur titane par MOCVD : Microstructure et biocompatibilité », Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, **2008**.
- [118] J. Philibert, « La microscopie électronique à balayage et ses applications métallurgiques », Thèse de Doctorat, Institut de Recherches de la Sidérurgie Française, **1968**.
- [119] P. Doumalin, « Microextensimétrie locale par corrélation d'images numériques. Application aux études micromécaniques par microscopie électronique à balayage », Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique, **2000**.
- [120] J.P. Bailon, J.M. Dorlot, *Des matériaux*, 3^{eme} Edition, Presses Internationales Polytechniques, Canada, **2000**.
- [121] J. Lynch, *Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels : Manuel pratique de caractérisation*, Editions TECHNIP, Paris, **2001**.
- [122] P. Jeanrot, G. Remond, *Bull. Minéral*, 101 (**1978**) 287-304.
- [123] R. Baillot, Y. Deshayes, *Méthodologies d'analyse de la fiabilité de dispositifs à LED*, Vol 2, ISTE Editions Ltd, Grande-Bretagne, **2017**.
- [124] M. Regert, M. Filomena, *Physico-chimie des matériaux archéologiques et culturels*, Editions des Archives Contemporaines, Paris, **2015**.
- [125] M. Boucherrab, « Modélisation des propriétés d'une surface et interface d'un système hexagonal à 2D et 3D », Thèse de Doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, **2015**.
- [126] F. Rouessac, A. Rouessac, D. Cruché, *Analyse chimique : Méthodes et techniques instrumentales modernes*, 6^e Edition, Dunod, Paris, **2004**.
- [127] G. Burgot, J.L. Burgot, *Méthodes instrumentales d'analyse chimique et applications*, 3^e Edition, Editions TEC et DOC, Paris, **2011**.
- [128] M. Crone, « Diagnostic de sols pollués par des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) à l'aide de la spectrométrie UV », Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliqués de Lyon, **2000**.

- [129] A. Camut, « Mise en place du contrôle terminale des préparations d'anticancéreux injectables par spectrométrie UV-Visible-IRTF, Multispec® à l'unité de pharmacie clinique et cancérologique de l'hôpital Bon Secours de Metz : Aspects analytiques et organisationnels », Thèse de Doctorat, Université Henry Poincaré-Nancy I, **2009**.
- [130] E. Biémont, *Spectroscopie moléculaire : structures moléculaires et analyse spectrale*, 1^e Edition, Edition de De Boeck Université, Bruxelles, **2008**.
- [131] J. Lynch, *Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels : Manuel pratique de caractérisation*, Editions Technip, Paris, **2001**.
- [132] F. Grosjean, J. Kittel, F. Ropital, E. Serris, V. Peres, « couplage analyse thermogravimétrique et émission acoustique pour l'étude de la corrosion haute température », Thèse de Doctorat, France, **2011**.

Résumé

Les composés de coordination résultent de l'association d'un centre métallique et un ligand organique par une liaison de coordination, cette dernière modifie profondément les propriétés de ces deux espèces prises séparément. Les polymères de coordination présentent un grand intérêt en chimie de coordination en raison de la variété de leurs topologies et de leurs structures fascinantes qui leur confèrent des applications dans divers domaines. En effet, leurs cavités moléculaires leur permettent le stockage des gaz et des effluents, les interactions métalliques présentes leur donnent des propriétés optiques et magnétiques très intéressantes.

Abstract

Coordination compound result from the association of a metal center and an organic ligand by a coordination bond, which profoundly modifies the properties of these two species, taken separately. Coordination polymers are of great interest in coordination chemistry because of the variety of topologies and their fascinating structures give them applications in various fields. Their molecular cavities allow them to store gases and effluents, their intermetallic interactions allow a various application for coordination polymers in several fields, like luminescence and magnetism.