



Mémoire de Master

Présenté par :

- KERNOUA Numidia
- KAIDI Lina

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

Spécialité : Chimie des matériaux

Thème :

Synthèse et caractérisation de polymères de coordination à base de lanthanides

Soutenu le :

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
Mme BARKA FATIHA	Chimie	Président
Mr ZIDANE YUCEF	Chimie	Examineur
Mme MAUCHE ROZA	Chimie	Co-Encadrant
Mme BELAID SABRINA	Chimie	Encadrant

2021-2022

Remerciements

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

*C'est avec un grand plaisir que nous exprimons nos remerciements à notre encadrant, Mme **Belaid Sabrina**, pour son aide, ses conseils, sa disponibilité permanente, sa gentillesse tout au long de ce travail, C'était un plaisir de travailler sous votre direction. Nous vous remercions vivement.*

Nous adressons nos profonds remerciements aux membres du jury pour avoir accepté d'examiner ce travail.

*Nos vifs remerciements à notre Co-Encadrant, Mme **Maouche Roza**, pour son aide et pour nous avoir orienté tout au long des synthèses.
Nous remercions également Mlle **Cheddani Yasmine** et Mlle **Zaamouchi Imene**, Doctorantes au LPCMC, pour leur aide.*

Un grand merci à nos enseignants de nous avoir transmis le savoir pour la réussite de nos études.

Nous remercions vivement le responsable du plateau technique CRAPC, Bejaia pour l'enregistrement des diagrammes DRX sur poudre.

*Nos derniers remerciements qui sont les plus importants vont aux personnes les plus chères à nos cœurs : **Nos parents** pour leur soutien et leurs encouragements depuis tout au long de notre parcours.*

Dédicace

J'ai le grand plaisir de dédier ce travail :

A mes très chers parents pour leur soutien et leurs encouragements pour ma réussite et mon bonheur.

A ma grande sœur Nawel son Mari Hakim et ces enfants Ilhan et Leana.

A mes frères Naim et Fares.

A ma petite sœur khoukha.

A mon amie et binôme Lina.

A mes amies : Massyla, Manel; et à tout la promotion de chimie des matériaux.

Sans oublier tous mes professeurs que ce soit du primaire, du moyen, du secondaire ou de l'enseignement supérieur.

Numidia KERNOUA

Dédicace

Je dédie ce travail :

A la mémoire de mon frère Lotfi qui a toujours été présent pour moi et à tous ceux qui nous ont quittés.

A mes chers parents qui m'ont toujours soutenu et encouragé durant mes études

A mes sœurs (Imène et Souad) et mes frères (Farid, Lotfi, Azzedine, Bilal et Islam) que j'aime plus que tous.

A mon beau-frère Nadjib, mes belles sœurs Dihia et Amira.

A mes nièces et neveux (Wael, Aya, Lea, Iyad, Malak, Ghazelle) mes petites lumières.

A toute ma famille et proche.

A mon amie et binôme Numidia.

A mes amis avec qui j'ai partagé de merveilleux moments je vous souhaite beaucoup de réussite et de bonheur.

A tous ceux qui me sont chers.

Lina KAIDI

Liste des abréviations et symboles

MOFs : Metal Organic Framework

CPs : Polymères de coordination

La : Lanthane

Lu : Lutécium

Y : Yttrium

Nd : Néodyme

Sm : Samarium

Tb : Terbium

Dy : Dysprosium

Yb : Ytterbium

Xe : Xénon

Ln : Lanthanide

IR : infra-rouge

DRX : diffraction des rayons X

RX : rayons X

Adi : l'acide adipique

Pim : l'acide pimélique

Phen : 1,10- phénanthroline

Liste des figures :

Figure 1: Formule des ligands.....	1
Figure 2 : ion complexe hexaammincobalt (III).....	3
Figure 3: complexe bimétallique.....	4
Figure 4: exemple ligand bidenté.....	4
Figure 5: Matériel de la synthèse hydrothermale (autoclave).....	6
Figure 6: Formation de polymères de coordination.	7
Figure 7: Quelques formes de polymères unidimensionnels.	8
Figure 8: Quelques formes planes des polymères bidimensionnels.....	8
Figure 9: L'une des formes d'un polymère tridimensionnel.....	9
Figure 10: Quelques formes des MOFs.....	9
Figure 11: Aspect physique de quelques terres rares.	11
Figure 12: Position des éléments des terres rares dans le tableau périodique.	12
Figure 13: le spectre d'émission de quelques lanthanides	13
Figure 14: Diagramme de Jablonski	15
Figure 15: Schéma montrant le principe de l'effet d'antenne.	16
Figure 16: Les différents composant d'un spectrophotometre infrarouge.	17
Figure 17: Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires	17
Figure 18: Principaux composants d'un générateur de rayons X	18
Figure 19: Spectres IR des ligands (pim/adi).....	20
Figure 20: Spectre IR du ligand phen.....	22
Figure 21: Spectre IR des composés de la première manipulation.	25
Figure 22: Diffractogramme du système Yb /adi /phen.	26
Figure 23: Spectres IR des composés de la deuxième manipulation.	28
Figure 24: Diffractogrammes du système (Ln/adi /phen avec (Ln = Dy, Yb))	30
Figure 25: Diffractogrammes du système (Ln/pim/phen avec (Ln = Dy, Yb))	31
Figure 26: Spectres IR des composés de la troisième manipulation	32
Figure 27: Diffractogrammes du système (Ln/adi/phen avec (Ln = Y, Yb)).	34
Figure 28: Diffractogrammes du système (Ln/pim/phen avec Ln= Y, Dy)	35
Figure 29: Spectres IR du système (Ln/pim /phen) avec (Ln = Nd, Sm, Tb, Dy)).	37
Figure 30: Diffractogrammes du système (Ln/pim/phen avec Ln= Dy, Sm, Tb, Nd)	38
Figure 31: Spectre IR des composés de la cinquième manipulation.....	40
Figure 32: Diffractogrammes du système (Ln/adi /phen avec (Ln = Dy, Nd))	42
Figure 33: Diffractogrammes du système (Ln/pim/phen avec Ln= Sm, Tb)	43

Sommaire

Sommaire

Liste des abréviations et symboles

Liste des figures

Introduction..... 1

Chapitre I : Synthèse bibliographique

1.1 Les Complexes de coordination.....3

1.1.1 Historique3

1.1.2 Définition3

1.1.3 La liaison de coordination.....3

1.1.4 La coordinence3

1.1.5 Types de complexes4

1.2 Les ligands4

1.2.1 Définition4

1.2.2 Type de ligands4

1.3 Méthodes de synthèse5

1.3.1 Méthode hydro /solvothermale5

1.3.2 Principe de la méthode5

1.3.3 Avantages6

1.3.4 Inconvénients6

1.4 Les polymères de coordination.....7

1.4.1 Historique7

1.4.2 Définition7

1.4.3 Classification des polymères de coordination.....8

• Les polymères à une dimension8

• Les polymères à deux dimensions.....8

• Les polymères à trois dimensions9

1.4.4 Les métaux-organiques Framework9

1.4.5 Applications des polymères de coordinations..... 10

• La luminescence..... 10

• L'adsorption et stockage des gaz..... 10

• La séparation des gaz (purifications)..... 10

• La catalyse 10

1.5	Les lanthanides	11
1.5.1	Historique	11
1.5.2	Définition	11
1.5.3	Les métaux utilisés	12
1.5.4	Propriétés chimiques des lanthanides	13
1.5.4.1	Configuration électronique	13
1.5.4.2	Degré d'oxydation.....	13
1.5.4.3	Rayon ionique.....	14
1.5.5	Propriétés optique des lanthanides	14
1.5.5.1	Définition de la luminescence.....	14
1.5.5.2	La luminescence des lanthanides	15
1.5.5.3	Effet d'antenne.....	15
1.6	Méthodes de caractérisation	16
1.6.1	La spectroscopie infrarouge.....	16
1.6.1.1	Définition.....	16
1.6.1.2	Principe	16
1.6.2	La diffraction des rayons X	17
1.6.2.1	Définition.....	17
1.6.2.2	Principe	17
1.6.3	Diffraction sur poudres	18
Chapitre II : Partie expérimentale		
2.1	Ligands utilisés	19
2.1.1	L'acide adipique.....	19
2.1.2	L'acide pimélique.....	19
2.1.3	1,10-phénanthroline.....	21
2.2	Synthèse des polymères de coordination	23
2.3	Manipulation 1	23
2.3.1	Caractérisation par spectroscopie IR.....	23
2.3.2	Aspect des composés par microscope optique.....	25
2.3.3	Caractérisation par DRX sur poudre	26
2.4	Manipulation 2	27
2.4.1	Caractérisation par spectroscopie IR.....	27
2.4.2	Aspect des composés par microscope optique.....	28
2.4.3	Caractérisation par DRX sur poudre	30
2.5	Manipulation 3	31

2.5.1	Caractérisation spectroscopie IR.....	32
2.5.2	Aspect des composés par microscope optique.....	33
2.5.3	Caractérisation par DRX sur poudre.....	34
2.6	Manipulation 4.....	35
2.6.1	Caractérisation par spectroscopie IR.....	36
2.6.2	Aspect des composés par microscope optique.....	37
2.6.3	Caractérisation par DRX sur poudre.....	38
2.7	Manipulation 5.....	39
2.7.1	Caractérisation par spectroscopie IR.....	39
2.7.2	Aspect des composés par microscope optique.....	40
2.7.3	Caractérisation par DRX poudre.....	41
Conclusion	44

ANNEXE

Références bibliographiques

Introduction

Introduction

Les polymères de coordination sont constitués de complexes de coordination liés entre eux par des ligands organiques en formant des réseaux à une, deux ou trois dimensions. Ils suscitent beaucoup d'intérêt en raison de leurs structures fascinantes où les interactions entre les ions métalliques permettent de très nombreuses applications dans divers domaines tels que l'optique, la catalyse, la détection et le magnétisme [1].

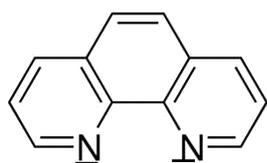
Actuellement, l'étude des propriétés luminescentes des polymères de coordination à base de lanthanides fait l'objet de très nombreux travaux [2,3], car elles offrent un large domaine d'application pour ces matériaux dans l'éclairage, les télécommunications et la lutte contre la contrefaçon [3,4].

Le choix des ligands est primordial dans la conception de nouveaux polymères de coordination, et permet de cibler des applications bien spécifiques. Récemment, dans l'objectif de synthétiser des polymères de coordination luminescents, une nouvelle stratégie de synthèse a été développée au laboratoire LPCMC. Elle consiste à associer un ligand rigide et un ligand flexible. Cette stratégie s'est révélée efficace et a fait l'objet de plusieurs travaux [5-8].

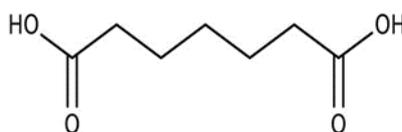
Le ligand rigide étant la 1,10-phénanthroline avec un système π conjugué qui permet d'augmenter la luminescence des lanthanides par effet d'antenne. Le ligand flexible est un diacide qui joue le rôle d'espaceur et permet de former des polymères.

Dans ce contexte, nous présentons dans ce travail la synthèse et la caractérisation de polymères de coordination en vue d'une future application en photoluminescence, avec comme ligands : la 1,10-phénanthroline, l'acide adipique et l'acide pimélique :

1,10-phénanthroline



Acide pimélique



Acide adipique

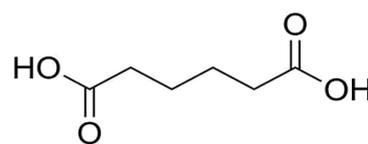


Figure 1: Formule des ligands.

Ce mémoire est présenté comme suit :

Une introduction

Chapitre I qui est consacré à des rappels bibliographiques.

Chapitre II qui présente les résultats obtenus et leurs interprétations.

Une conclusion et des perspectives.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

1.1 Les complexes de coordination

1.1.1 Historique

Les études fondamentales sur la chimie de coordination ont été menées en premier par Alfred Werner (1866-1919), chimiste inorganicien qui a remporté le prix Nobel de chimie en 1913. Il fut le premier à proposer une explication logique pour la structure des différents isomères des complexes. En 1893, il a introduit la notion de « coordinence » qu'il a appelé à l'époque « valence secondaire » après avoir constaté que le nombre de groupements liés à l'ion métallique n'est pas forcément égale à son degré d'oxydation [9].

1.1.2 Définition

Un complexe (ou entité de coordination) est défini comme étant un composé constitué d'un centre métallique (cation), autour duquel des groupes donneurs d'électrons appelés ligands, sont liés par des liaisons de coordination.

On utilise le terme composé de coordination pour désigner un complexe neutre ou un composé ionique dont au moins l'un des ions est un complexe [10].

Exemple : $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ion hexaamminecobalt (III) représenté dans la figure 2

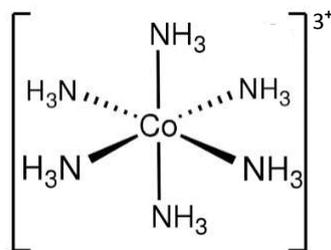


Figure 2 : ion complexe hexaamminecobalt (III)

1.1.3 La liaison de coordination

La liaison de coordination est une liaison covalente dative qui s'établit entre un cation métallique et un ligand [9].

1.1.4 La coordinence

La coordinence est le nombre de ligands fixés directement au cation métallique (atome central) [9].

1.1.5 Types de complexes

Le classement des complexes se fait selon le nombre d'ions métalliques qu'ils contiennent [9]. Ils peuvent être des :

- Complexes monométalliques : contenant un seul ion central.
- Complexes bimétalliques : contenant deux ions centraux.
- Complexes tri-métalliques : contenant trois ions centraux.
- Complexes polymétalliques : ce sont des composés contenant plusieurs atomes centraux.

La figure 3 montre un exemple d'un complexe bimétallique.

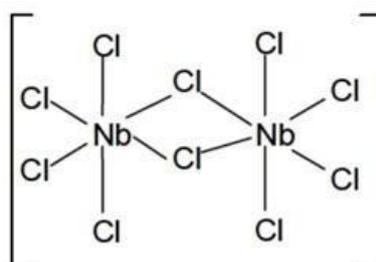


Figure 3: complexe bimétallique.

1.2 Les ligands

1.2.1 Définition

Un ligand est une entité (ion ou molécule) nucléophile neutre ou chargée négativement avec au moins un doublet d'électrons libre [9].

1.2.2 Type de ligands

La classification des ligands se base sur le nombre d'atomes donneurs d'électrons liés directement au métal. Ils existent :

- **Des ligands mono-dentés** : comme leur nom l'indique, ils forment une seule liaison avec le métal comme NH_3 .
- **Des ligands poly-dentés** : qui forment deux liaisons ou plus avec le métal appelé: bidentés, tridentés, tétra-dentéspoly-denté (**figure 4**)

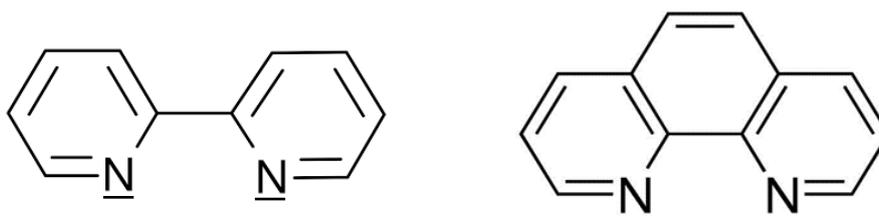


Figure 4 : exemple ligand bidenté

On parle aussi de :

- **Des ligands pontants** : ce sont des ligands qui se lient à plusieurs ions métalliques en formant des ponts comme les halogénures.
- **Des ligands chélatants** : ce sont des ligands qui possèdent plusieurs atomes donneurs d'électrons et qui se lient à un seul atome métallique en formant un cycle chélaté.

1.3 Méthodes de synthèse :

La synthèse des composés de coordination se fait par plusieurs méthodes comme la précipitation à froid ou sous reflux, la méthode hydrothermale, la diffusion lente en tubes fins, la diffusion sur gel de silice...etc.[5]

Les composés synthétisés dans le présent travail ont été obtenus par la méthode hydrothermale.

1.3.1 Méthode hydro /solvothermale :

Le terme hydrothermal a été utilisé pour la première fois par le géologue britannique Sir Roderick Murchison (1792-1871) pour décrire l'action de l'eau à une température et à une pression élevées.

Le géologue allemand E .T Schafthaul a été le premier à utiliser la méthode hydrothermale en 1845, dans le cadre de la synthèse de microcristaux en quartz [11].

1.3.2 Principe de la méthode :

La synthèse hydrothermale consiste à introduire des précurseurs solubles ou insolubles en présence d'un solvant aqueux (l'eau) dans un autoclave, constitué d'une enceinte en téflon soumise à une augmentation de la température jusqu'à 220°C, en l'insérant pendant un ou plusieurs jours dans un four programmable. La solution est ensuite refroidie jusqu'à la température ambiante. La solution obtenue est filtrée afin de récupérer le produit formé.

La figure 5 montre le matériel utilisé pour la synthèse hydrothermale.



Figure 5 : Matériel de la synthèse hydrothermale (autoclave).

1 : corps en acier ; 2 : Couvercle en acier ; 3 : bouchon bas ; 4 : bouchon haut ; 5 : Enceinte en téflon ; 6 : Couvercle en téflon

1.3.3 Avantages :

Le développement de la méthode hydrothermale a été remarquable, grâce à ses nombreux avantages par rapport aux autres méthodes conventionnelles [11]. Parmi ces avantages, on peut citer :

- l'économie d'énergie.
- le fonctionnement à une température relativement basse.
- l'obtention de monocristaux.
- la méthode est non polluante et le procédé est simple.
- l'obtention de particules cristallines.

1.3.4 Inconvénients :

Le principal inconvénient de cette méthode vient du fait que la réaction se déroule dans une enceinte fermée. Il en résulte l'impossibilité d'observer le cristal pendant sa croissance et la nécessité d'autoclaves coûteux.

1.4 Les polymères de coordination

1.4.1 Historique :

L'expression « polymère de coordination » a été employée pour la première fois en 1916 par Shibata et a été revue par J.C Bailar en 1964 alors qu'il comparait les polymères organiques avec des composés inorganiques pouvant être considérés comme des espèces polymériques. Il énuméra alors les différentes caractéristiques aux quelles devaient répondre ces nouvelles espèces comprenant des ions métalliques et des ligands organiques [12].

Les polymères de coordination ont été énormément développés durant la dernière décennie, grâce notamment à leur chimie très riche et à leurs nombreuses applications dans plusieurs domaines scientifiques tels que l'électronique, l'affichage, la biologie, la science des matériaux, l'électrochimie et la pharmacologie [13].

1.4.2 Définition :

Les polymères de coordination sont des structures infinies constituées d'ions métalliques et de ligands organiques liées par des liaisons de coordination et d'autres liaisons chimiques de type Van der Waals ou liaisons hydrogène. De manière générale, un polymère de coordination est un complexe de coordination dont la coordination se répète dans des réseaux périodiques infinis en une, deux ou trois dimensions.

La figure 6 montre la formation de polymères de coordinations.

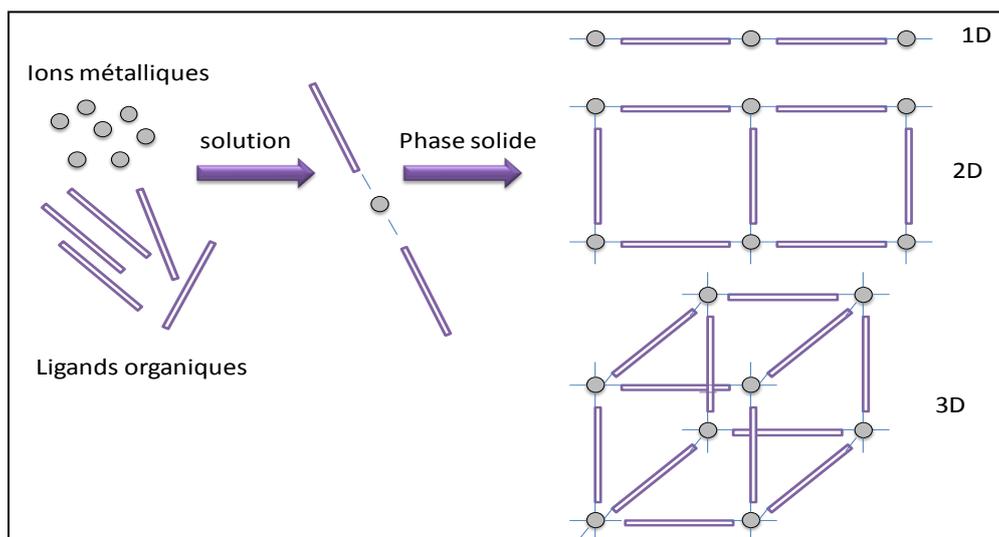


Figure 6 : Formation de polymères de coordinations.

1.4.3 Classification des polymères de coordination

Il existe des polymères de coordination à une, deux ou trois dimensions :

- **Les polymères à une dimension**

Les polymères unidimensionnels existent sous plusieurs formes. Ils peuvent avoir la forme d'une échelle, d'un anneau, d'une chaîne de tige d'anneau ou une forme zigzag. (**Figure 7**)

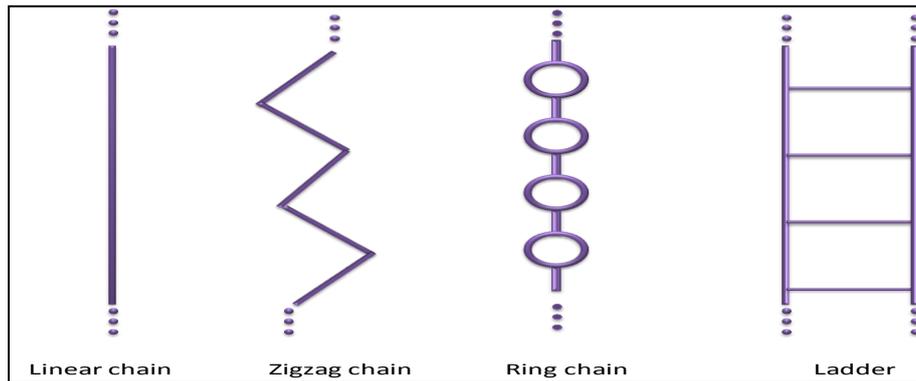


Figure 7: Quelques formes de polymères unidimensionnels.

- **Les polymères à deux dimensions**

Les polymères bidimensionnels tout comme les polymères à une dimension existent sous plusieurs formes: la forme plane, zigzag ou forme fonte. La disposition géométrique de la forme plane a plusieurs motifs, le plus commun est l'arrangement de la grille qui peut se présenter sous plusieurs formes selon l'angle de grille. (**Figure 8**)

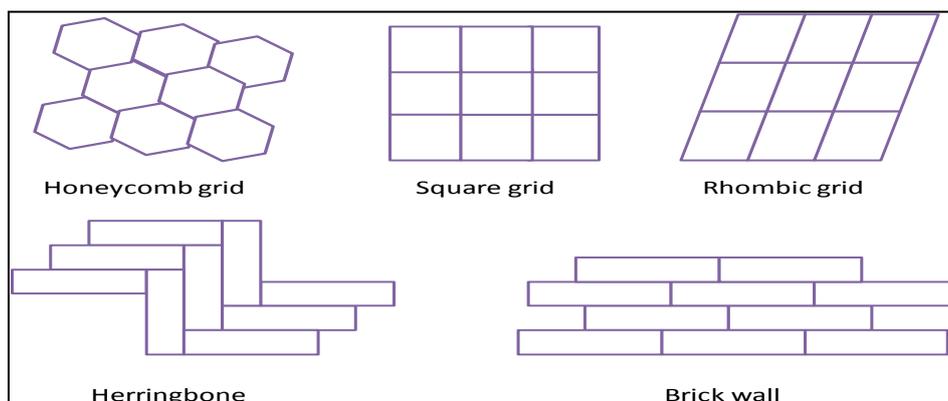


Figure 8: Quelques formes planes des polymères bidimensionnels.

- **Les polymères à trois dimensions**

Les polymères tridimensionnels ont le plus grand degré de complexité et sont les plus difficiles à concevoir et à analyser.

La figure 9 représente l'une des formes de polymères de coordination tridimensionnels.

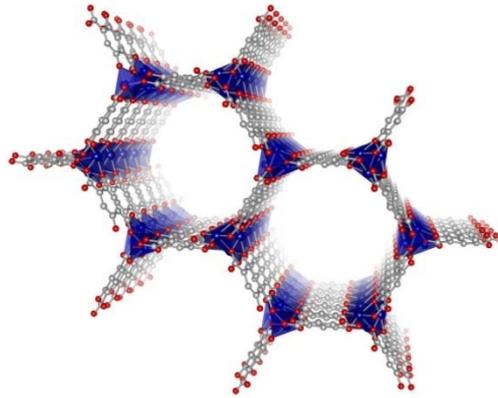


Figure 9: L'une des formes d'un polymère tridimensionnel.

1.4.4 Les métaux-organiques Framework

Le terme anglophone « MOFs » (Metal Organic Framework) est souvent utilisé à la place de polymère de coordination pour évoquer les composés poreux [14]. C'est en 1989 que Robson et Hoskins décrivent la synthèse du premier MOF. Mais, le premier MOF a été synthétisé en 1999 par Omar M. Yaghi et ses collaborateurs à l'université de Californie Los Angeles (UCLA). Ils est nommé MOF-5 [15]. (**Figure 10**)

Les MOFs peuvent être définis comme une classe de polymères de coordination avec des diamètres de pores uniformes et des stabilités thermiques et chimiques élevées qui les rendent adaptés aux applications.

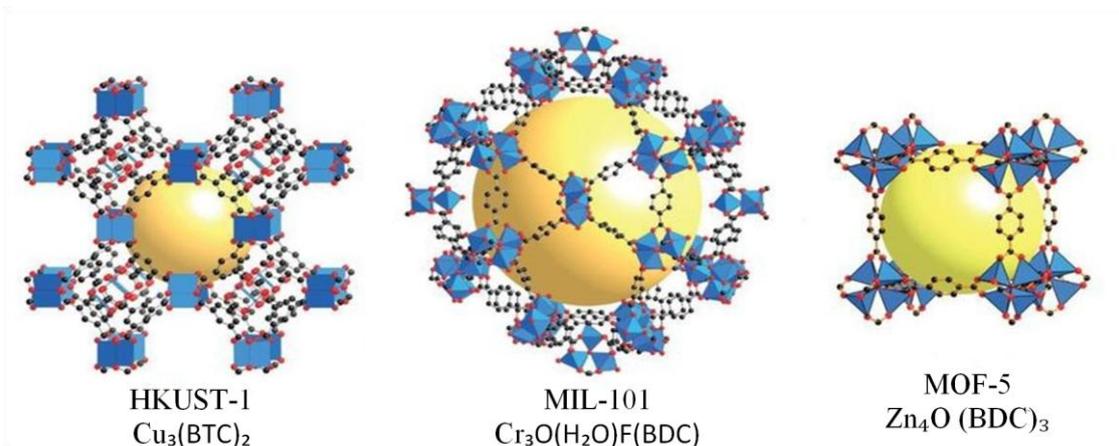


Figure 10: Quelques formes des MOFs [16]

1.4.5 Applications des polymères de coordinations

Au cours des dernières années, les polymères de coordinations (CPs) ont attiré une attention considérable pour leurs applications potentielles dans de nombreux domaines :

- **La luminescence**

Plusieurs études sont effectuées dans le but de développer des complexes et des polymères de coordination luminescents à base de lanthanides, comme sondes luminescentes destinées à l'imagerie, utilisés en biologie pour le dépistage et le diagnostic de certaines maladies, comme test immunologique où il s'agit de la mesure de la concentration d'anticorps dans le système sanguin en mesurant la luminescence du complexe fixé à ces anticorps [17].

Les technologies actuelles telles que les écrans plats à plasma ou les téléphones portables, nécessitent des dispositifs luminescents plus performants qui demandent une faible énergie d'excitation. L'incorporation de CPs à base de lanthanides de différents types de matrices est d'un grand intérêt pour le développement de nouveaux dispositifs [17].

Tout comme ils peuvent être utilisé pour la lutte contre la contrefaçon [4,18].

- **L'adsorption et stockage des gaz**

Le stockage des gaz dans les solides et l'adsorption sélective est une technologie de plus en plus importante, notamment dans le cadre des MOFs. Du fait de leurs structures et de l'accessibilité du volume poreux, ces composés permettent de stocker de grands volumes de gaz qui dépendent du MOF, de la nature du gaz et aussi de la température et de la pression. De plus, les MOFs ont une adsorption entièrement réversible : le mécanisme de stockage étant basé principalement sur la physisorption, il n'y a pas de grande barrière d'activation à surmonter pour libérer les molécules adsorbées [19].

- **La séparation des gaz (purifications)**

Dans le cas d'une purification de gaz, les MOFs peuvent être utilisés pour dépolluer des flux gazeux ou liquides, contenant des traces de polluants tels que les amines, les sulfures ou les phosphines [20].

- **La catalyse**

Les MOFs ont un grand potentiel dans les nombreuses applications catalytiques. La grande surface spécifique, la porosité variable, le choix des métaux et la diversité des groupes fonctionnels de MOFs les rendent particulièrement adaptés à une utilisation en tant que catalyseur [19].

1.5 Les lanthanides

1.5.1 Historique

Les lanthanides qu'on nomme souvent les terres rares ont été principalement découverts au 19^{ème} siècle et leur découverte s'est faite de façon progressive. Elle a débuté par l'yttrium qui fut partiellement isolé sous forme d'oxyde par Johann Gadolin en 1794 à partir d'un minerai appelé « la gadolinite » à Ytterby en suède et le dernier élément isolé fut le lutécium en 1907 [21].

La figure 11 montre l'aspect de quelques terres rares.

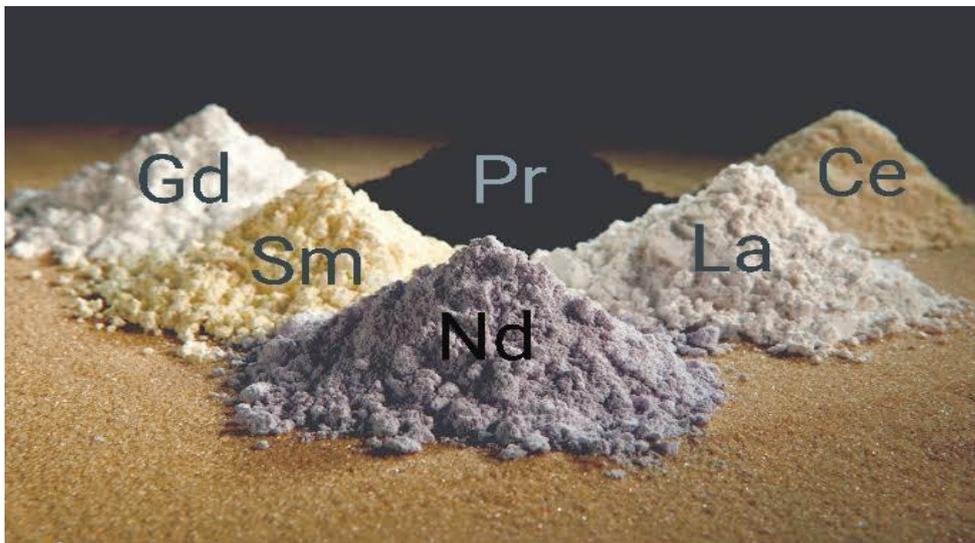


Figure 11: Aspect physique de quelques terres rares.

1.5.2 Définition

Les lanthanides sont les 15 éléments chimiques qui appartiennent à la première période du bloc f, allant du Lanthane (La) de numéro atomique ($Z= 57$) au lutécium (Lu) ($Z=71$). Ils sont caractérisés par le remplissage de la sous couche f [21]. Ils sont aussi appelés « terres rares » en ajoutant le Scandium ($Z=21$) et l'Yttrium ($Z=39$). Ces deux éléments se trouvent au-dessus du lanthane au bloc d dans le tableau périodique.

La figure 12 montre la position des éléments des terres rares dans le tableau périodique.

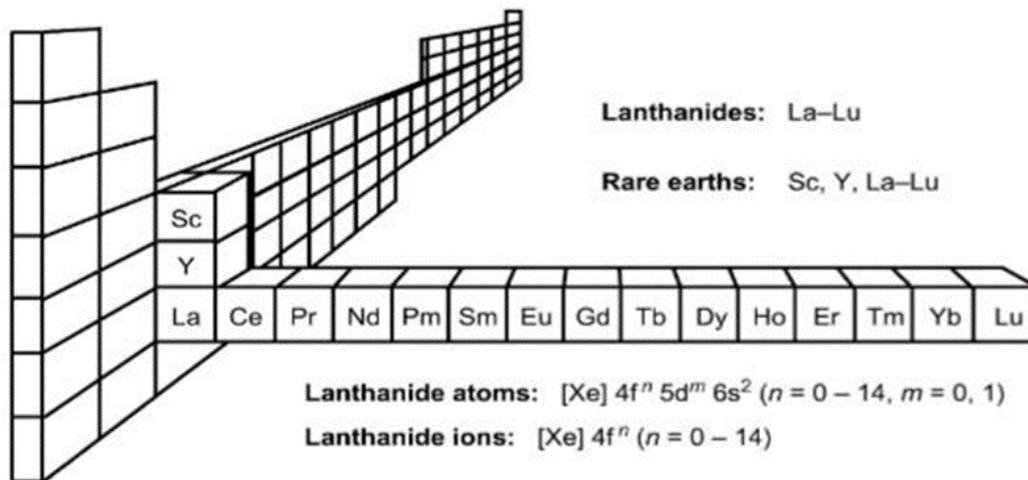


Figure 12: Position des éléments des terres rares dans le tableau périodique[22].

1.5.3 Les métaux utilisés :

Dans ce travail, on s'est intéressé aux métaux suivants :

- **Yttrium (Y)**: un métal argenté brillant, de masse molaire 88,905 g/mol et de numéro atomique $Z = 39$. Il possède un comportement chimique proche de celui des lanthanides classés parmi les terres rares.
- **Néodyme (Nd)**: un métal mou à aspect argenté, de masse molaire 144,242 g/mol et de numéro atomique $Z = 60$. Il s'oxyde rapidement à l'air en ternissant et a une luminiscence dans le proche infrarouge.
- **Samarium (Sm)** : un métal argenté de masse molaire 150,36 g/mol et de numéro atomique $Z = 62$. Stable à l'air sec mais s'oxyde en présence d'humidité. Il émet de la lumière dans le visible.
- **Terbium (Tb)** : un métal gris argenté de masse molaire 158,93 g/mol et de numéro atomique $Z = 65$. Il est malléable et mou, stable à l'air. Il émet de la lumière dans le visible.
- **Dysprosium (Dy)** : un métal au vif éclat argenté de masse molaire 162,5 g/mol et de numéro atomique $Z = 66$. Il est mou et malléable s'oxyde rapidement à l'air et émet de la lumière dans le visible.
- **L'ytterbium (Yb)** : un métal argené de masse molaire 173,04 g/mol et de numéro atomique $Z = 70$. Il est mou, se déforme facilement et s'oxyde à l'air. Il émet dans le proche infrarouge.

La figure 13 montre le spectre d'émission de quelques lanthanides.

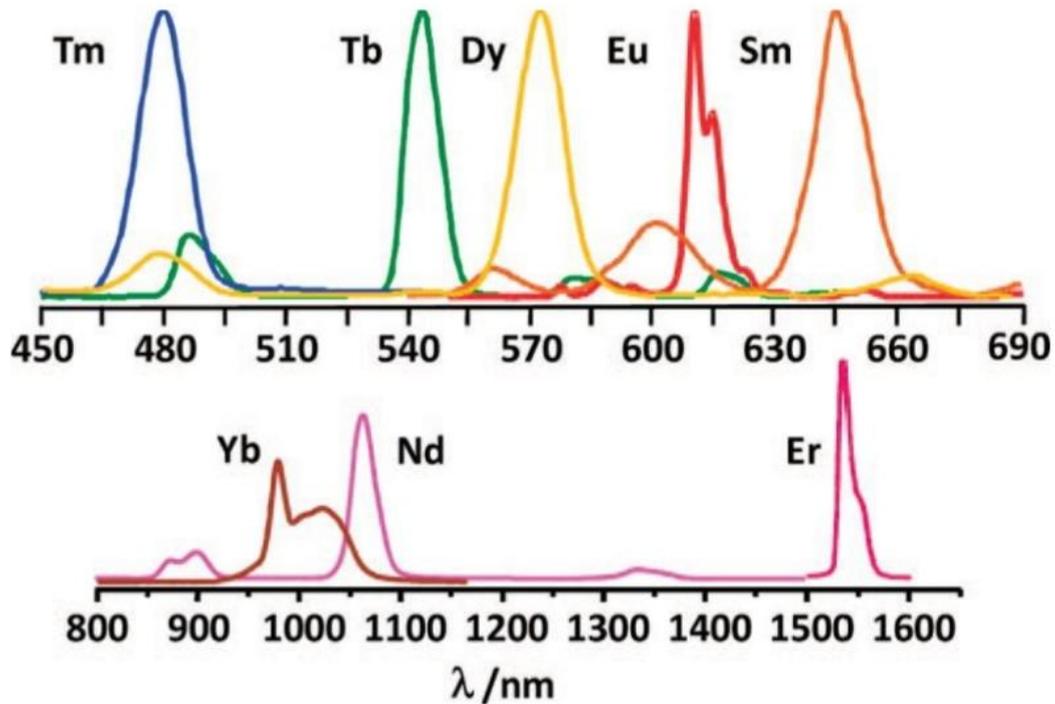


Figure 13: le spectre d'émission de quelques lanthanides [5].

1.5.4 Propriétés chimiques des lanthanides

1.5.4.1 Configuration électronique

Les lanthanides possèdent une configuration électronique particulière qui leur confère des propriétés intéressantes. Leur configuration électronique correspond à celle du gaz rare xénon, à laquelle des électrons s'ajoutent sur les orbitales 4f, 6s et 5d.

Leur structure électronique correspond généralement à $[\text{Xe}] 4f^n 5d^0 6s^2$ (**Tableau 1**), ainsi le remplissage de l'orbitale interne 4f croît régulièrement du lanthane jusqu'au lutécium ($4f^0 - 4f^{14}$).

1.5.4.2 Degré d'oxydation

Les lanthanides sont généralement trivalents (Ln^{3+} ou Ln III). C'est l'état d'oxydation le plus stable pour toute la série [21] et qui résulte de la perte des électrons de la sous-couche 6s et 5d. Bien que certains lanthanides puissent exister au degré +2 ou +4. La plupart des ions lanthanides adoptent la configuration $[\text{Xe}] 4f^n$.

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

Z	Symbole	Configuration Electronique	Configuration Electronique Ln ³⁺
39	Y	[Kr] 4d ¹ 5s ²	[Kr]
21	Sc	[Ar] 3d ¹ 4s ²	[Ar]
57	La	[Xe] 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ⁰
58	Ce	[Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹
59	Pr	[Xe] 4f ³ 6s ²	[Xe] 4f ²
60	Nd	[Xe] 4f ⁴ 6s ²	[Xe] 4f ³
61	Pm	[Xe] 4f ⁵ 6s ²	[Xe] 4f ⁴
62	Sm	[Xe] 4f ⁶ 6s ²	[Xe] 4f ⁵
63	Eu	[Xe] 4f ⁷ 6s ²	[Xe] 4f ⁶
64	Gd	[Xe] 4f ⁷ 6s ²	[Xe] 4f ⁷
65	Tb	[Xe] 4d ⁹ 6s ²	[Xe] 4f ⁸
66	Dy	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²	[Xe] 4f ⁹
67	Ho	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁰
68	Er	[Xe] 4f ¹² 6s ²	[Xe] 4f ¹¹
69	Tm	[Xe] 4f ¹³ 6s ²	[Xe] 4f ¹²
70	Yb	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²	[Xe] 4f ¹³
71	Lu	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁴

1.5.4.3 Rayon ionique

Le rayon atomique des lanthanides décroît régulièrement du début à la fin de la série. Lorsque la couche de valence 4f est progressivement remplie du lanthane au lutécium, l'action de charge nucléaire augmente sur les charges périphériques conduisant ainsi à une diminution du rayon ionique. Ce phénomène est appelé contraction lanthanidique.

1.5.5 Propriétés optiques des lanthanides

1.5.5.1 Définition de la luminescence

La luminescence est l'émission de lumière à partir de toute substance qui se produit à partir d'états excités électroniquement en fonction de la nature de l'état fondamental et de l'état

excité.

La luminescence contient deux catégories : La fluorescence qui se produit à partir des états excités singuliers vers l'état fondamental (S_1 à S_0) et la phosphorescence qui se produit à partir des états excités triplets vers les états fondamentaux singuliers (T_1 à S_0)

La figure 14 montre le diagramme de Jablonski

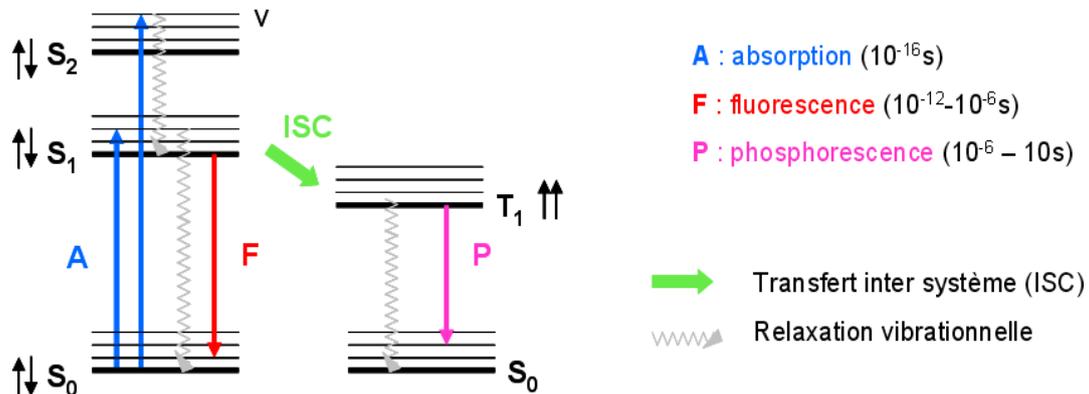


Figure 14 : Diagramme de Jablonski [17].

S : état singlet; T : état triplet; v : niveaux vibrationnels associés.

1.5.5.2 La luminescence des lanthanides :

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

La luminescence des lanthanides recouvre une large gamme spectrale allant de l'ultraviolet à l'infrarouge.

Les transitions f-f étant interdites par la règle de symétrie de Laporte, les coefficients d'absorption sont très faibles. Afin d'augmenter ce dernier, on excite indirectement les lanthanides par un ligand chromophore. C'est ce qu'on appelle effet d'antenne.

1.5.5.3 Effet d'antenne

Le mécanisme de l'effet d'antenne peut se résumer en 3 étapes :

- 1) Absorption de l'énergie par le ligand chromophore.
- 2) Transfert de l'énergie du ligand vers l'ion lanthanide.
- 3) Emission du rayonnement par l'ion lanthanide.

La figure 15 montre le concept d'effet d'antenne.

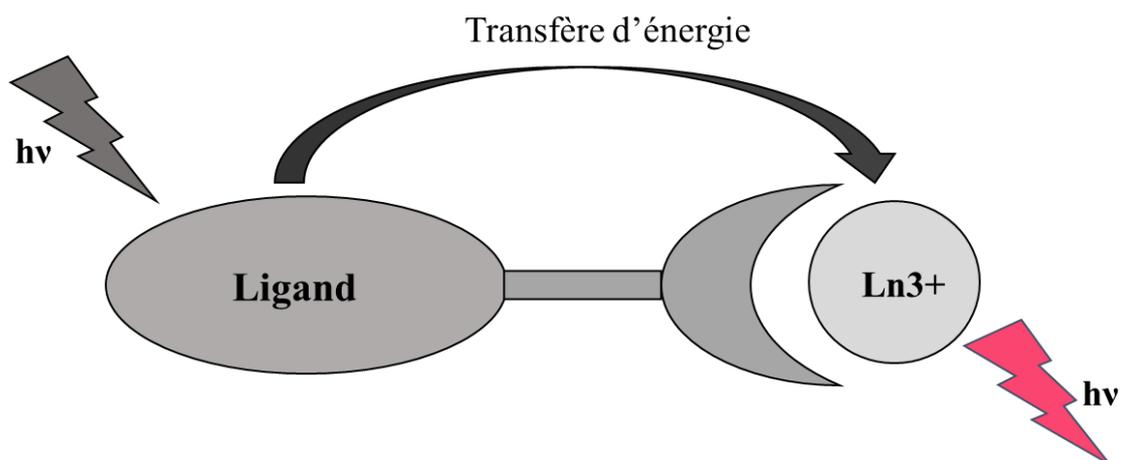


Figure 15: Schéma montrant le principe de l'effet d'antenne.

1.6 Méthodes de caractérisation

En chimie de coordination plusieurs techniques d'analyse sont utilisées et qui sont de plus en plus efficaces et puissantes telles que la diffraction des rayons X, la résonance magnétique nucléaire (RMN), la spectroscopie infrarouge.

Les méthodes utilisées dans ce travail sont : la spectroscopie infrarouge et la diffraction des rayons X.

1.6.1 La spectroscopie infrarouge

1.6.1.1 Définition

La spectroscopie est l'étude quantitative des interactions entre la lumière et la matière. Elle permet de déterminer la nature et la concentration d'espèces chimiques présentes dans un échantillon de matière [23].

Le domaine de l'IR utilisé habituellement se situe entre 400 et 4000 cm^{-1} . Cette gamme de nombres d'onde est située entre le spectre du visible et les micro-ondes.

1.6.1.2 Principe

La spectroscopie IR repose sur l'absorption de la lumière par les molécules dans la région de l'IR du spectre électromagnétique. Cette absorption provoque des vibrations moléculaires, qui correspondent spécifiquement aux liaisons présentes dans la molécule.

L'analyse de nos échantillons a été effectuée à l'aide d'un spectromètre « Perkin Elmer Spectrum III »

La figure 16 montre les différents composants d'un spectrophotomètre infrarouge.

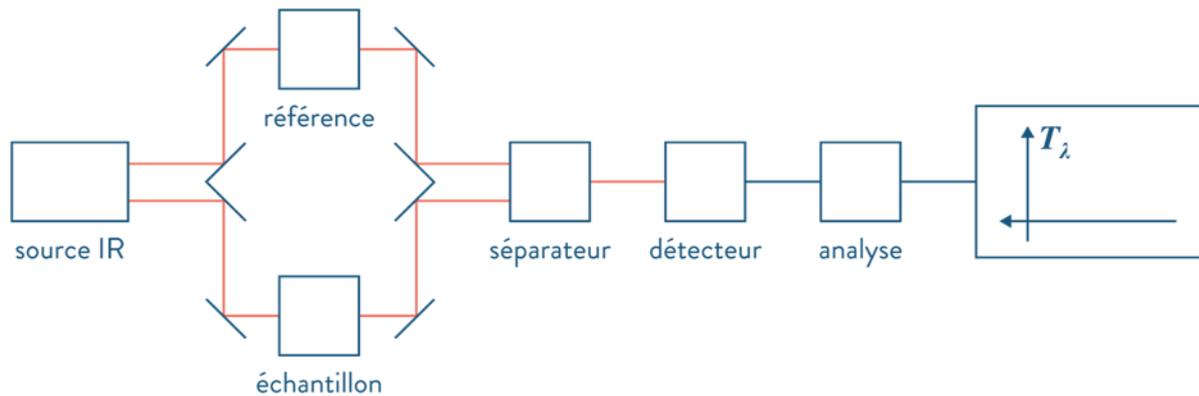


Figure 16: Les différents composants d'un spectrophotomètre infrarouge.

1.6.2 La diffraction des rayons X

1.6.2.1 Définition

La diffraction des rayons X par les cristaux est un phénomène important pouvant servir à indiquer les positions relatives des atomes dans un solide. Elle est universellement utilisée pour identifier la nature chimique et la structure des composés cristallisés.

1.6.2.2 Principe

Des électrons accélérés par un champ électrique produisent des rayons qui sont envoyés sur un échantillon dans lequel ils sont déviés par des atomes. Un détecteur va détecter les photons réfléchis par les plans réticulaires de l'échantillon et sont convertis en un signal tracé sous forme de pics. Ces derniers sont donnés à des angles de diffraction bien spécifiques.

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 . [24]

L'analyse de nos échantillons a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre de type « Epyrean-PANalytical »

La figure 17 montre la réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires.

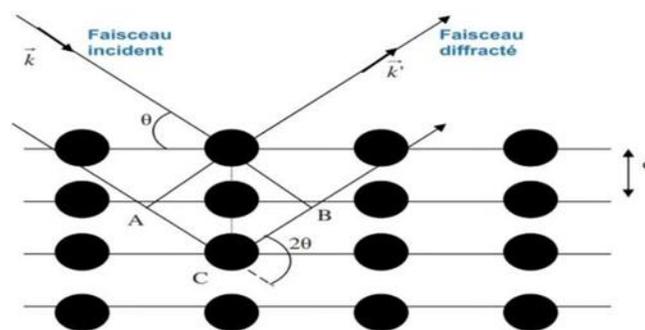


Figure 17: Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires [25].

Loi de Bragg : $2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda$

d_{hkl} : Distance entre les deux plans réticulaires.

θ : Angle de diffraction.

n : Ordre de diffraction.

λ : Longueur d'onde des rayons X.

1.6.3 Diffraction sur poudres

La poudre "idéale" est constituée par un très grand nombre de cristallites à orientations aléatoires supposées parfaitement statistiques. Pour une famille de plans (hkl), il existe donc toujours parmi ces cristallites un certain nombre qui présentent au faisceau monochromatique de RX une incidence θ compatible avec la relation de Bragg [24].

L'échantillon doit être broyé en poudre homogène à l'échelle microscopique puis placé au centre du générateur à rayons X. Ce dernier sera ensuite bombardé par un faisceau monochromatique et un détecteur mesurera les intensités des rayons diffractés par les plans qui seront enregistrés sous forme d'une courbe en fonction des angles de diffraction.

La figure 18 montre les principaux composants d'un générateur de rayons X.

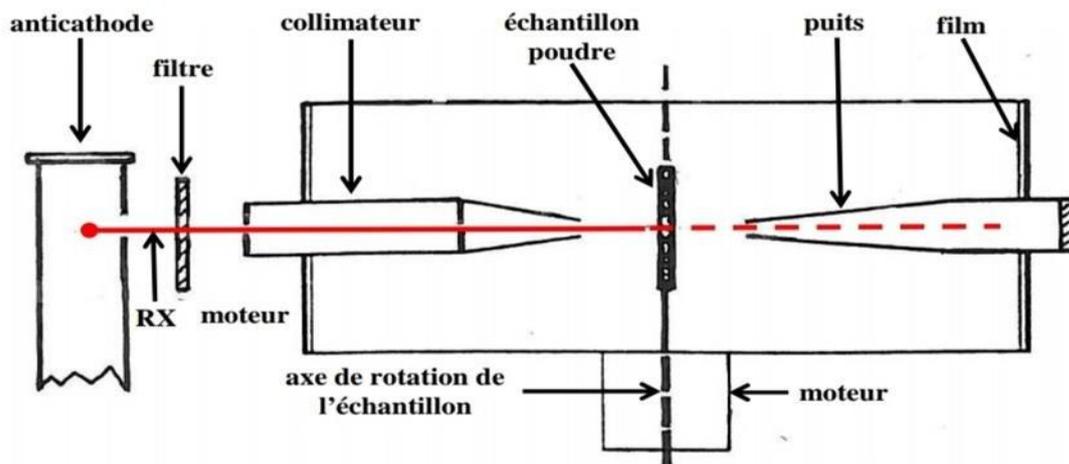


Figure 18: Principaux composants d'un générateur de rayons X.

Chapitre II : Partie expérimentale

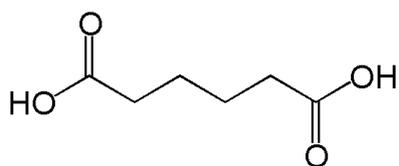
Dans ce chapitre nous présentons la partie expérimentale qui comporte les ligands utilisés et leur caractérisation, la synthèse des complexes et leurs caractérisations ainsi que la discussion des résultats.

2.1 Ligands utilisés

2.1.1 L'acide adipique

L'acide adipique ou 1,6-hexanedioïque est un diacide carboxylique aliphatique, de formule chimique $C_6H_{10}O_4$, de masse molaire égale à 146,141 g/mol et dont la solubilité dans l'eau est égale à 14g/L à 15°C. Il sera nommé par la suite ligand (adi).

Il se présente sous forme d'un solide cristallisé blanc et possède deux groupements acides carboxyliques à ses deux extrémités avec possibilité de développer des chaines à chacune de ces extrémités.

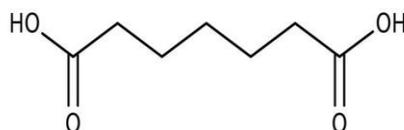


Acide adipique (adi)

2.1.2 L'acide pimélique

L'acide pimélique ou acide heptanedioïque est un acide dicarboxylique aliphatique, de formule chimique $C_7H_{12}O_4$ de masse molaire égale à 160,167 g/mol et de solubilité de 50 g/L dans l'eau. Il sera nommé par la suite ligand (pim)

Il se présente sous forme d'un solide cristallisé blanc et possède deux groupements acides carboxyliques à ses deux extrémités avec possibilité de développer des chaines à chacune de ces extrémités.



Acide pimélique (pim)

Les spectres IR des ligands pim et adi sont représentés dans la figure 19

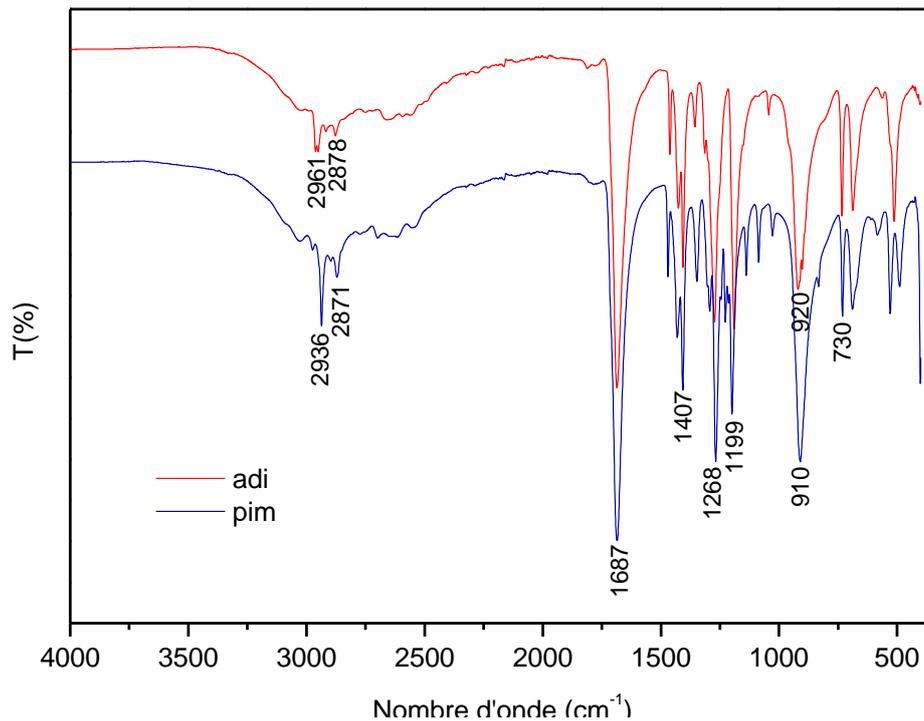


Figure 19 : Spectres IR des ligands (pim/adi)

Les spectres infrarouges de l'acide adipique et l'acide pimélique sont similaires vu qu'ils ont les mêmes fonctions chimiques. L'interprétation de ces spectres s'est faite en se basant sur la littérature [26], elle a montré :

- La bande de vibration d'élongation ν (O-H) apparaît à 2961 cm^{-1} pour l'acide adipique et à 2936 cm^{-1} pour l'acide pimélique. Celles-ci sont assez fines et se sont déplacées vers les faibles nombre d'onde à cause de la présence des liaisons d'hydrogène.

- Une bande faible associée aux vibrations d'élongation ν (C-H) apparaît à 2878 cm^{-1} pour l'acide adipique et à 2871 cm^{-1} pour l'acide pimélique.

- Un pic intense caractéristique de la vibration ν (C=O) vers 1687 cm^{-1} ainsi qu'une bande fine d'intensité moyenne typique de la vibration de déformation δ (O-H) à 1407 cm^{-1} .

- Les pics d'intensité moyenne présents vers 1300 et 1200 cm^{-1} sont propres aux vibrations ν (C-O).

- Une bande vers 920 cm^{-1} pour l'acide adipique et à 910 cm^{-1} pour l'acide pimélique due à la vibration δ (O-H) lié hors du plan, et un pic de moyenne intensité vers 730 cm^{-1} due aux vibrations ν (C-H).

Ces résultats sont regroupés dans le tableau 2.

Tableau 2 : Bandes d'absorption des ligands (pim/adi)

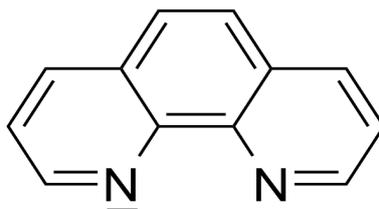
Bande de vibration	Nombre d'onde (cm ⁻¹) (adi)	Intensité	Nombre d'onde (cm ⁻¹) (pim)	Intensité
v (O-H)	2961,2660	Faible- large	3028,2936	Faible - large
v (C-H)	2878	Faible -large	2871	Faible- large
v(C=O)	1687	Intense- fine	1687	Intense- fine
δ(O-H)	1407	Moyenne-fine	1407	Moyenne- fine
v(C-O)	1273,1190	Moyenne-fine	1268,1199	Moyenne- fine
δ(O-H) _{lié}	920	Intense- fine	910	Intense- fine
v (C-H)	734	Moyenne-fine	731	Moyenne- fine

2.1.3 1,10-phénanthroline

La 1,10-phénanthroline est un composé organique de formule chimique C₇H₈N₂ et de masse molaire 180,205 g/mol et la formule monohydrate possède un point de fusion de 117°C. Ce ligand sera nommé par la suite ligand phen.

Formée de trois cycles aromatiques, dont deux cycles opposés contiennent chacun un atome d'azote se faisant face, elle fait partie des ligands bidentés.

C'est l'un des ligands chélateurs les plus utilisés dans la chimie de coordination moderne.



1,10-phénanthroline (phen)

Le spectre IR du ligand phen est représenté dans la figure 20

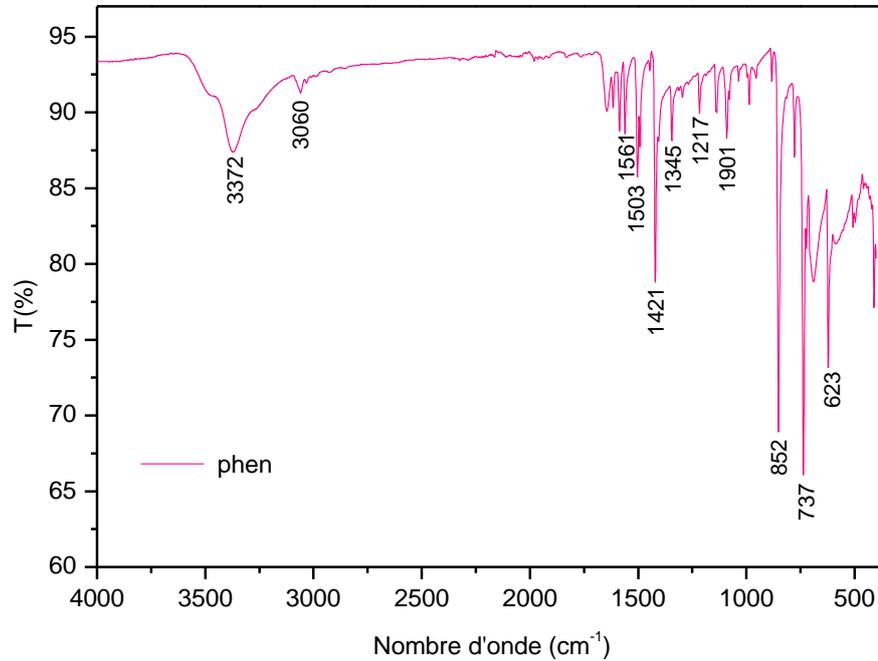


Figure 20 : Spectre IR du ligand phen

L'analyse du spectre IR de la phénanthroline [26], représenté dans la figure (20) a montré les bandes d'absorptions suivantes :

- Une large bande à 3372 cm^{-1} , typique de la vibration d'élongation ν (O-H) attribuée aux molécules d'eau d'hydratation.

- Une bande faible à 3060 cm^{-1} , caractéristique de la vibration d'élongation ν (=C-H) aromatique.

- Les pics à 1561 cm^{-1} et 1503 cm^{-1} , 1421 cm^{-1} dues aux vibrations ν (C=N) du groupement azomethine, ν (C=C) vibration d'extension du cycle, ν (C-N) vibration de cycle aromatique respectivement.

- Les pics observés à 1345 cm^{-1} , 1217 cm^{-1} et 1091 cm^{-1} sont assignés aux vibrations d'élongations de la liaison (=N-C-). Une bande intense fine à 623 cm^{-1} caractéristique de la vibration de déformation δ (=C-H).

- Les pics caractéristiques du ligand phen, dus aux vibrations de déformations hors du plan δ (C-H) apparaissent à 852 et à 737 cm^{-1} [5]

2.2 Synthèse des polymères de coordination

L'objectif de ce travail étant de synthétiser des polymères de coordination PCs mixtes originaux contenant le ligand phen et le ligand diacide (adi ou pim) sous forme de monocristaux pour une éventuelle résolution structurale par DRX sur monocristal. Nous avons donc optimisé la cristallisation en faisant varier quelques paramètres tels que la température, le séjour à l'étuve, les rapports molaires et le contre ion.

2.3 Manipulation 1

Les composés de cette manipulation ont été synthétisés à partir de nitrates de lanthane $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$, à une température de 170°C pendant 72h.

Mode de synthèse

- Système (Ln/adi/phen avec (Ln = Dy, Yb)) ces composés ont été synthétisés dans le rapport molaire : Ln/adi/phen : 1/3/2.

On mélange 0,1 g de sel des lanthanides ($\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) avec environ 0,095 g de adi et 0,0868 g de phen, dissous dans 10 mL d'eau bidistillée et on agite jusqu'à dissolution totale. Le pH des solutions est 4,41 et 4,52 dans le cas de Dy et Yb respectivement.

- Système Yb/pim/phen ce composé a été synthétisé de la même façon, en remplaçant le ligand adi par 0,1028 g de pim. Le pH de la solution est 4,45.

Les solutions ont été ensuite placées dans les autoclaves et soumises à une température de 170°C pendant 72 heures.

Après le séjour à l'étuve, on a obtenu des cristaux jaunes très fins pour le système Dy/ adi/ phen et une poudre jaune pour le système Yb / adi / phen et le système Yb/pim/phen qui ont été récupérés par filtration et laissées sécher à température ambiante. Les filtrats sont placés à une température de 40°C .

2.3.1 Caractérisation par spectroscopie IR

Les spectres IR des trois composés obtenus sont interprétés par comparaison à ceux des ligands. La présence du ligand phen est vérifiée par la présence des deux bandes typiques de ce ligand aux environs de 845 cm^{-1} et 735 cm^{-1} [5], due à la vibration de déformation hors du plan $\delta(\text{C-H})$, celle des ligands diacides par la présence de deux bandes aux environs de 1589 cm^{-1} et 1426 cm^{-1} dues aux vibrations d'élongation asymétrique et symétrique respectivement du groupe COO^- [5].

Les spectres IR de ces composés sont similaires et sont présentés dans la figure 21. L'analyse des spectres IR de ces trois composés montre que les deux ligands se sont liés à

l'ion métallique, en effet leurs bandes caractéristiques sont présentes.

-Une bande faible apparait à 2938 cm^{-1} pour le système (Ln /adi /phen avec Ln = Dy, Yb), et à 2931 cm^{-1} pour le système Yb/pim/phen correspondant à la bande de vibration d'élongation $\nu(\text{C-H})$ du ligand phen.

-Apparition de deux bandes intenses vers 1600 cm^{-1} et 1590 cm^{-1} caractéristiques des vibrations $\nu(\text{C=N})$ et $\nu_{\text{asy}}(\text{COO}^-)$ des ligands phen, adi ou pim respectivement.

-Un pic fin et intense vers 1426 cm^{-1} typique de vibration $\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$ du ligand adi ou pim.

Une fine bande d'intensité moyenne vers 1301 cm^{-1} due aux vibrations $\nu(\text{C-N})$ du ligand phen. Les bandes de vibration de déformation hors du plan $\delta(\text{C-H})$ du ligand phen apparaissent à 724 et à 844 cm^{-1} .

-Une bande de vibration vers 1726 cm^{-1} typique de la liaison $\delta(\text{O-H})$ présente dans le spectre IR du système Yb/pim/phen indiquant que le ligand pim s'est partiellement déprotonné [6].

-Une bande fine moyennement intense vers 638 cm^{-1} caractéristique de la vibration de déformation de la liaison $\delta(=\text{C-H})$ du ligand phen.

La formation des complexes est confirmée par l'apparition de nouvelles bandes vers les faibles nombre d'onde vers 535 cm^{-1} et 418 cm^{-1} , attribuée aux liaisons Ln-N et Ln-O respectivement [27].

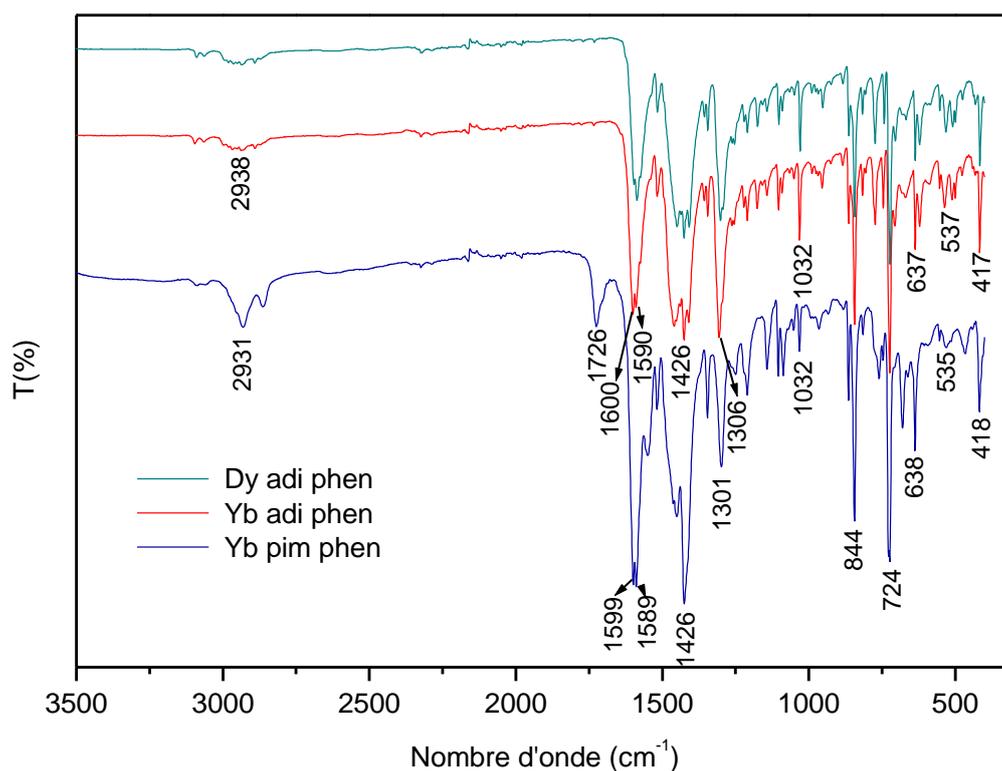
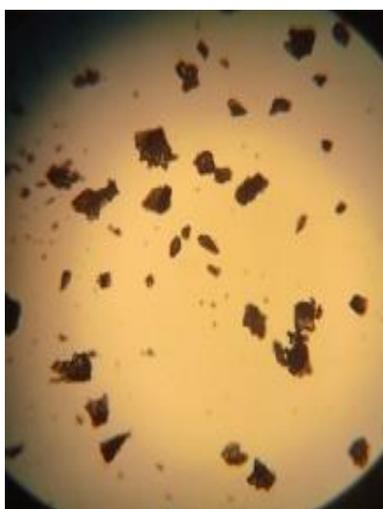


Figure 21 : Spectre IR des composés de la première manipulation.

2.3.2 Aspect des composés par microscope optique

Les composés suivants ont été agrandi 10x avec microscope optique.



Yb/adi /phen



Dy/adi /phen



Yb/pim/phen

Le système Ln/adi/phen avec Ln= Yb, Dy présente des composés sous forme de cristaux très fins non exploitable par DRX sur monocristal, le système Yb/pim/phen se présente sous forme de poudre.

Le filtrat du système Yb/pim/phen laissé à une température de 40°C a formé des cristaux présentant une surface assez lisse, ces cristaux peuvent faire l'objet d'une résolution

structurale par DRX monocristal.



Yb/pim/phen

2.3.3 Caractérisation par DRX sur poudre

Seul le diffractogramme du système Yb/adi/phen a été fait, il est représenté sur la figure 22.

L'analyse de ce diffractogramme montre l'apparition de pics fins et intenses qui correspondent à une structure cristalline avec absence de phases parasites.

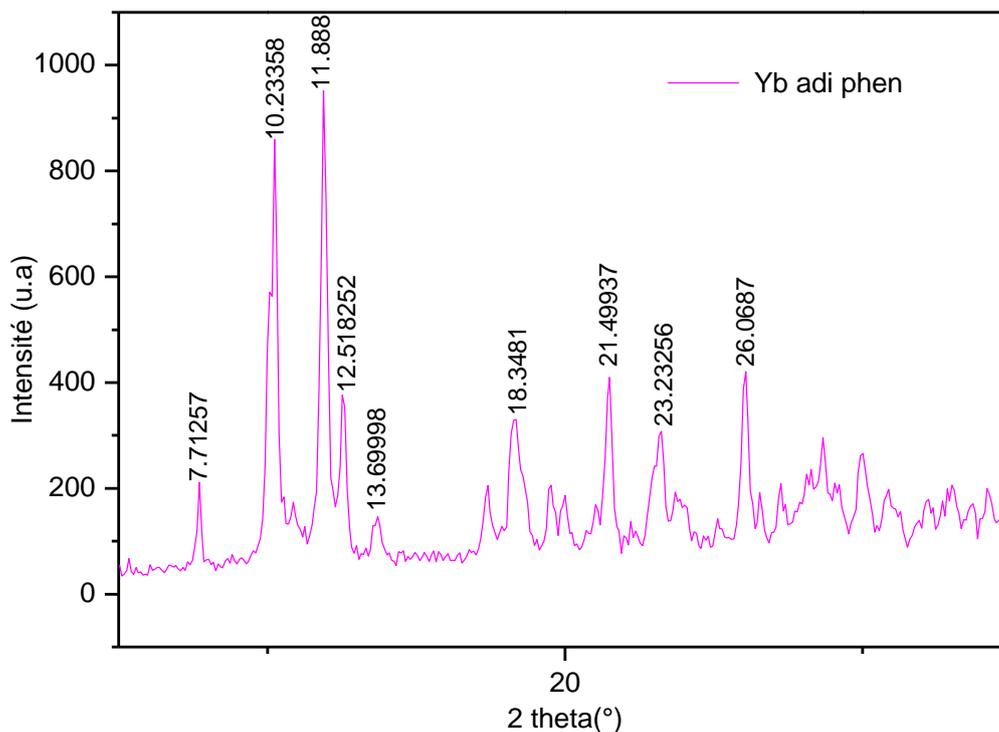


Figure 22: Diffractogramme du système Yb /adi /phen.

A notre connaissance, deux PCs avec l'acide adipique et la 1,10-phénantholine ont été isolés et leurs structures cristallines résolues [28], les diagrammes DRX correspondants sont donnés en annexe de ce mémoire.

La comparaison de ces diagrammes à celui de notre système Yb/adi/phen montre que ce dernier est différent et prouve que notre composé est original.

2.4 Manipulation 2

Dans le but d'améliorer la cristallinité des composés nous avons opté pour une température plus basse et un séjour plus long à l'étuve, cette manipulation a été réalisée à 120°C pendant 5 jours.

Mode de synthèse

- Système (Ln/adi /phen avec (Ln = Dy, Yb)) ces composés ont été synthétisés dans le rapport molaire : Ln/adi/phen : 1/3/2.

On mélange 0,1 g de sel des lanthanides ($\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) avec environ 0,095 g de adi et 0,0868 g de phen, dissous dans 10 ml d'eau bidistillée et on agite jusqu'à dissolution totale. Le pH des solutions est 4,16 et 4,48 dans le cas de Dy et Yb respectivement.

- Système (Ln/pim/phen avec (Ln= Dy, Yb)) Ces composés ont été synthétisés de la même manière en remplaçant l'acide adipique par environ 0,105g d'acide pimélique. Le pH des solutions est 4,29 et 4,46 dans le cas de Dy et Yb respectivement.
- Système (Dy/adi/phen) Afin de voir l'effet du rapport molaire, nous l'avons fait varier en synthétisant ce composé dans le rapport molaire Ln/adi/phen : 1/2/1. Avec 0,064 g d'acide adipique et 0,0434g de phen. Le pH de cette solution est de 4,28.

Toutes les solutions ont été maintenues sous agitation jusqu'à dissolution totale de tous les réactifs, ensuite placées dans les autoclaves à l'étuve à une température de 120°C pendant cinq jours.

Après le séjour à l'étuve, les solutions sont filtrées et les poudres ou les cristaux obtenus sont séchés, tandis que les filtrats sont maintenus à une température de 40°C.

2.4.1 Caractérisation par spectroscopie IR

Les spectres IR des composés de cette manipulation sont présentés dans la figure 23.

L'analyse des spectres de ces composés montre la présence d'une bande faible à 2938 cm^{-1} pour les systèmes Dy/adi/phen avec les deux rapports molaires différents et le système Yb/adi/phen. À 2956 cm^{-1} pour le système (Ln/pim /phen avec Ln= Dy, Yb) correspondant à la bande de vibration $\nu(\text{C-H})$, caractéristique du ligand phen.

-Les bandes de vibrations d'élongation asymétriques et symétriques des groupes (COO^-) apparaissent à 1588 et 1426 cm^{-1} respectivement.

-La vibration de déformation $\delta(\text{C=N})$ du ligand phen donne une bande intense vers 1598

cm^{-1} . Une fine bande d'intensité moyenne est observée à 1295 cm^{-1} due aux vibrations $\nu(\text{C}-\text{N})$ du ligand phen. Une bande fine se présente vers 1031 cm^{-1} , due à la vibration d'élongation dans le plan $\delta(\text{C}-\text{H})$ du ligand phen. Une bande à 683 cm^{-1} caractéristique de la vibration de déformation de la liaison $\delta(=\text{C}-\text{H})$ du ligand phen.

-Les vibrations de déformation hors du plan caractéristique du groupement $\delta(\text{C}-\text{H})$ du ligand phen donnent les deux bandes à 724 et à 844 cm^{-1} .

-L'apparition de nouvelles bandes de faible intensité vers les faibles nombre d'onde à 410 cm^{-1} et 519 cm^{-1} , attribuées aux liaisons $\text{Ln}-\text{O}$ et $\text{Ln}-\text{N}$ confirme la formation des complexes et la coordination via les atomes d'azote du ligand phen et les atomes d'oxygène des ligands pim et adi.

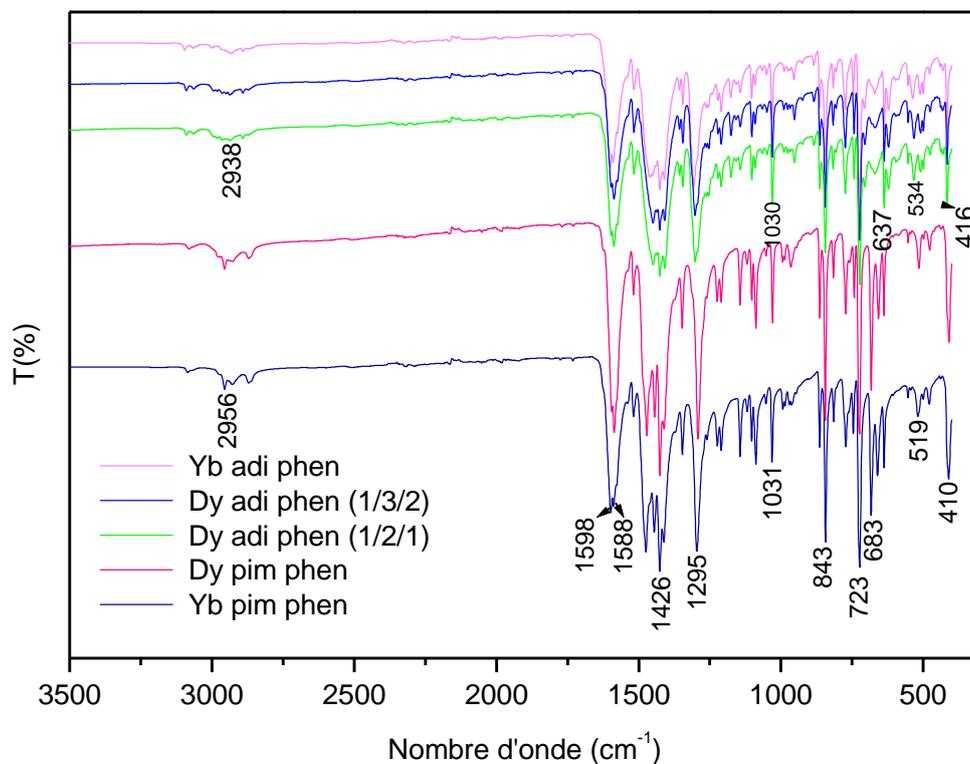
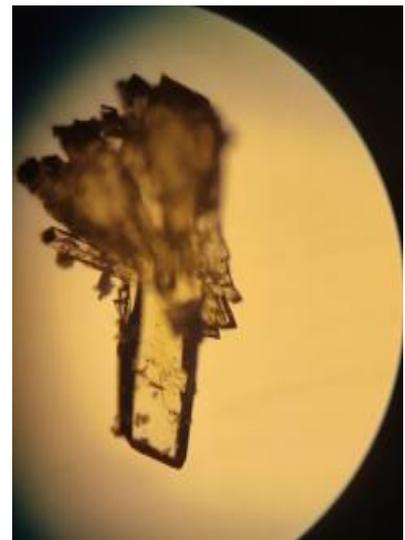
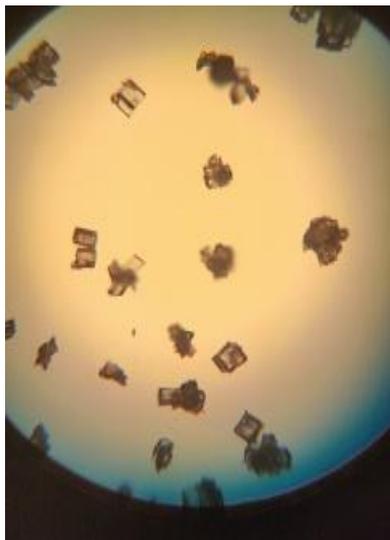
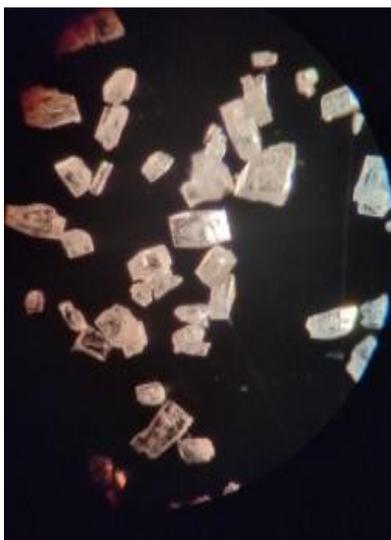


Figure 23: Spectres IR des composés de la deuxième manipulation.

2.4.2 Aspect des composés par microscope optique

Les composés suivants ont été agrandi 10x, sauf pour le système Dy/pim/phen qui a été



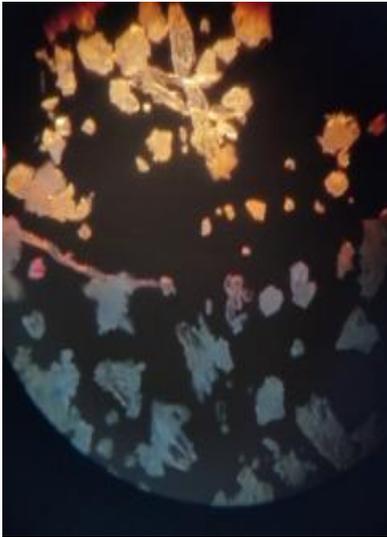
agrandi 100x par microscope optique.

Dy/adi/phen (1/3/2)

Dy/adi/phen (1/2/1)

Yb/pim/phen

Ces composés sont d'aspect cristallin, les deux composés avec Dy/adi/phen sont des cristaux assez volumineux mais avec une surface rugueuse. Le composé avec Yb/pim/phen présente des cristaux volumineux et de surface lisse.



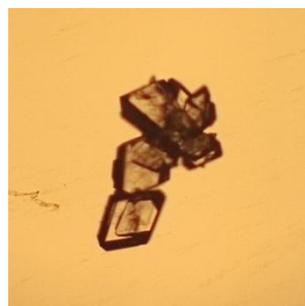
Yb/adi/phen



Dy/pim/phen

Le composé Yb/adi/phen présente des cristaux de forme et de tailles différentes avec des surfaces rugueuses, le composé Dy/pim/phen est sous forme de tiges très petites et très fines.

Le filtrat du système Yb/pim/phen gardé à 40°C a formé des cristaux volumineux et de surface lisse, ces cristaux peuvent faire l'objet d'une résolution structurale par DRX monocristal.



Yb/pim/phen

D'une façon générale, les cristaux obtenus dans cette manipulation sont de meilleure qualité que ceux de la manipulation 1.

2.4.3 Caractérisation par DRX sur poudre

Les diffractogrammes des systèmes (Ln/adi /phen avec (Ln = Dy, Yb)), sont représentés dans la figure 24, ceux des systèmes (Ln/pim /phen avec Ln = Dy, Yb)) sont représentés dans la figure 25.

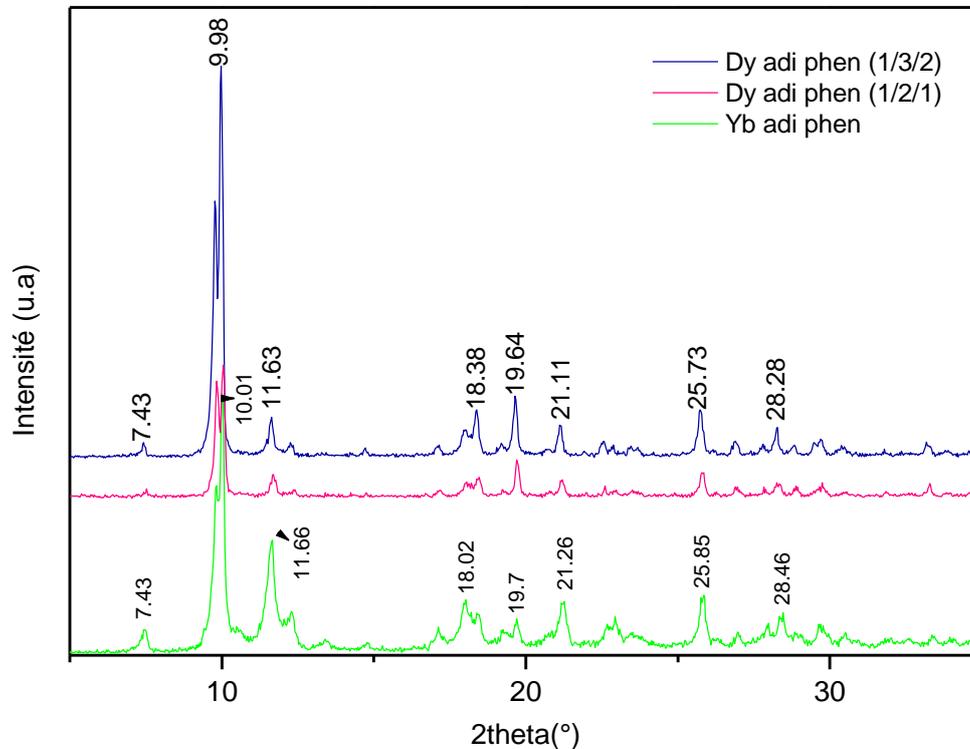


Figure 24 : Diffractogrammes du système (Ln/adi /phen avec (Ln = Dy, Yb))

L'analyse de ces diffractogrammes montre l'apparition de pics fins et intenses qui correspondent à une structure cristalline avec absence de phases parasites.

Ces diffractogrammes sont superposables à celui de la première manipulation Yb/adi/phen, ce qui montre qu'ils ont la même structure et que la température n'a pas eu d'influence sur les composés formés.

Nous remarquons également que le rapport molaire n'a pas influé sur la structure du composé obtenu.

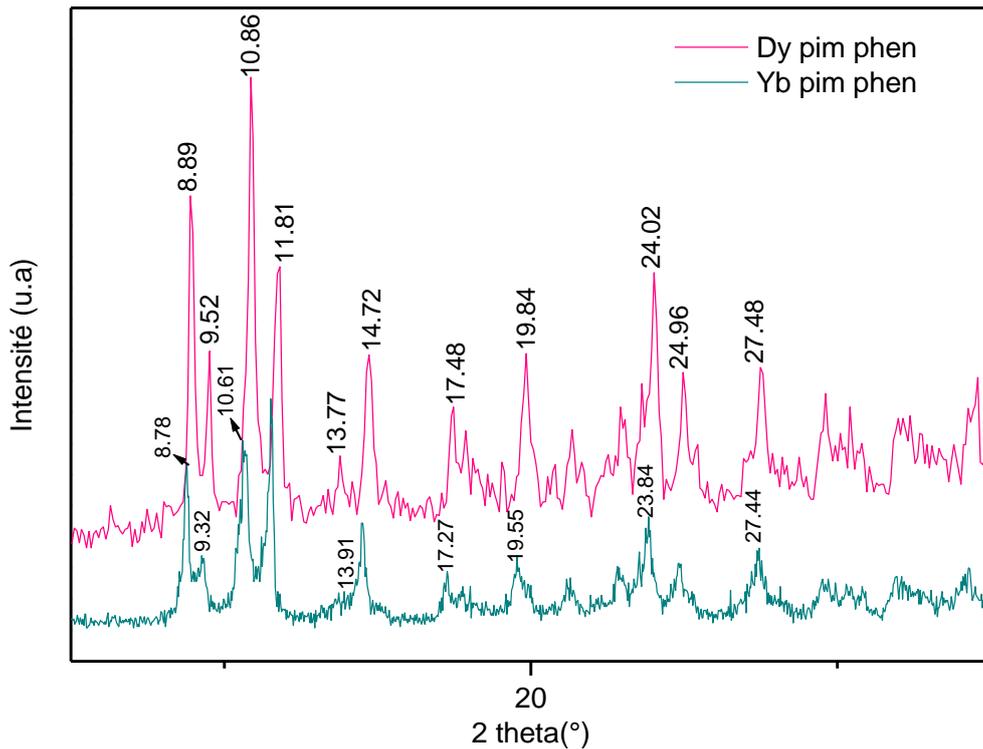


Figure 25 : Diffractogrammes du système (Ln/pim/phen avec (Ln = Dy, Yb))

L'analyse des diffractogrammes du système (Ln/pim /phen avec (Ln = Dy, Yb)) montre l'apparition de pics fins et intenses qui correspondent à une structure cristalline avec absence de phases parasites.

Les deux diffractogrammes sont superposables, ce qui montre qu'il s'agit de la même structure.

Pour les systèmes Ln/pim/phen trois PCs sont connus et leurs structures résolues [29,30] , les diagrammes DRX correspondants sont donnés en annexe de ce mémoire.

La comparaison de ces derniers à ceux de nos composés (figure 25) montre que nous avons isolés des composés originaux.

2.5 Manipulation 3

Dans cette manipulation, nous avons maintenus la durée du séjour à l'étuve et nous avons fixé la température à 140°C.

Les systèmes (Ln/pim/phen avec Ln= Dy, Yb) et le système (Yb/adi/phen) ont formé des composés cristallins, ces derniers ont été reproduits dans cette manipulation.

Deux autres composés à base d'yttrium ont été synthétisés : (Y/adi /phen) et (Y/pim /phen). Les composés de cette manipulation ont été synthétisés exactement de la même manière que

les précédents dans le rapport molaire : Ln/ (adi ou pim)/phen : 1/3/2.

Le pH des cinq systèmes était compris entre 4,37 et 4,63.

Sous agitation les systèmes (Ln/ pim /phen avec Ln= Y, Dy) ont formé des précipités blanc et rose pâle respectivement. Le système Y/ adi/phen a formé un précipité blanc.

Les solutions sont placées dans les autoclaves et mise à l'étuve à 140°C pendant 5 jours.

2.5.1 Caractérisation spectroscopie IR

Les spectres IR obtenus lors de cette manipulation sont presque identiques et sont superposés dans la figure 26. Ces spectres sont similaires à ceux des deux manipulations précédentes. On retrouve bien les deux ligands (adi ou pim) et phen présents dans chaque composé.

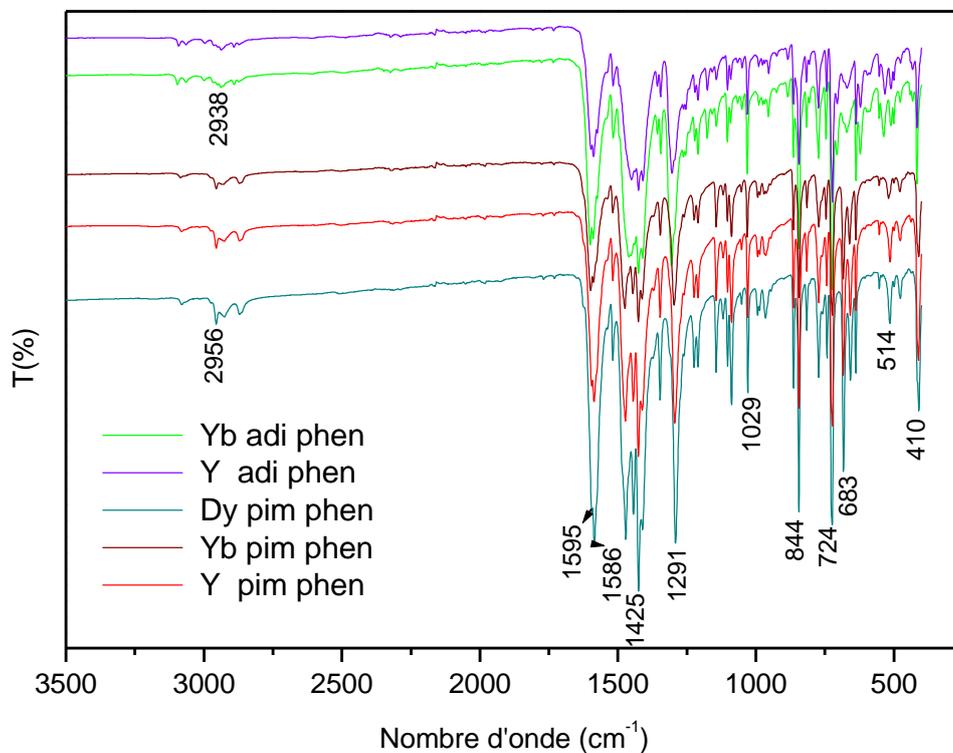


Figure 26 : Spectres IR des composés de la troisième manipulation

2.5.2 Aspect des composés par microscope optique

Les composés suivants ont été agrandi 10x par microscope optique.



Yb/adi/phen

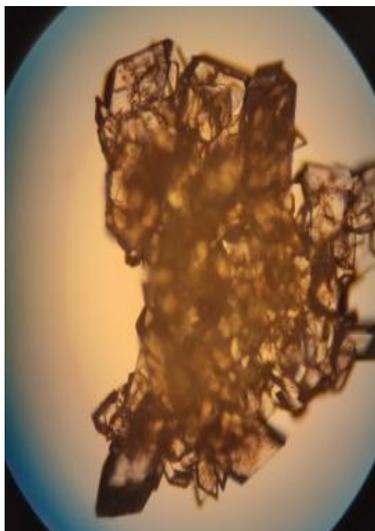


Y/pim/phen



Dy/pim/phen

Les composés (Ln/pim/phen avec Ln= Y, Dy) présentent de très fines tiges, le composé Yb/adi/phen présente une poudre.



Yb/pim/phen



Y/adi/phen

Le système Yb/pim/phen présente des cristaux volumineux chevauchés, le système Y/adi/phen présente des cristaux volumineux de surfaces rugueuses.

2.5.3 Caractérisation par DRX sur poudre

Les diffractogrammes des systèmes (Ln/adi /phen avec (Ln = Y, Yb)) et (Ln/pim /phen avec (Ln = Dy, Y)) sont représentés dans les figures 27 et 28 respectivement.

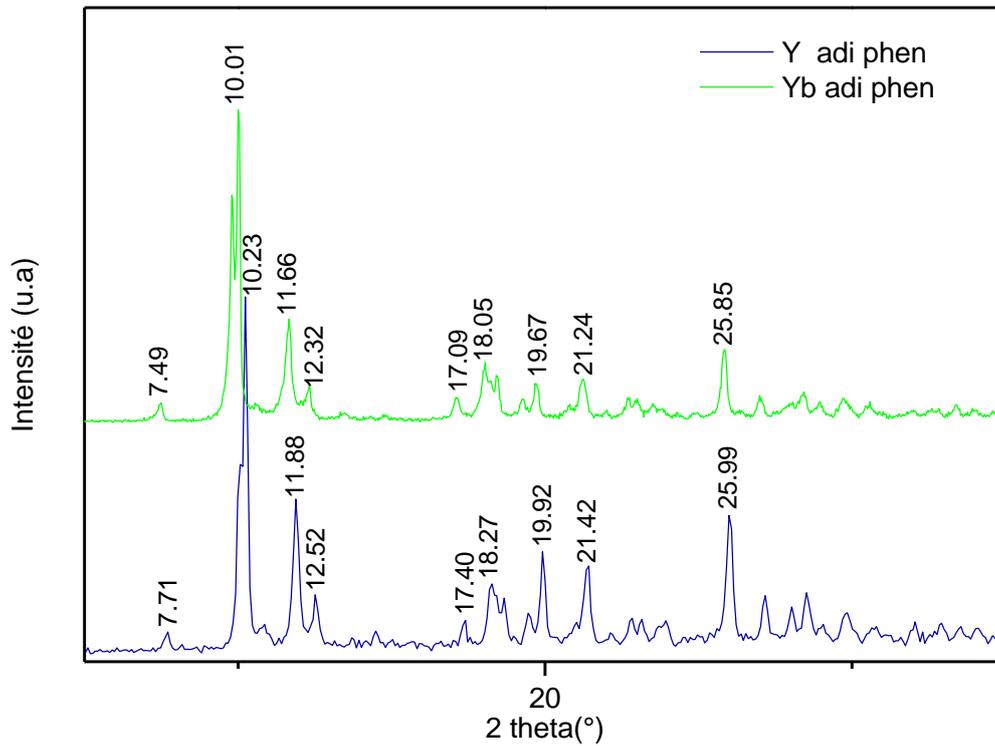


Figure 27 : Diffractogrammes du système (Ln/adi/phen avec (Ln = Y, Yb)).

La comparaison de ces diffractogrammes à ceux du même système obtenu lors des manipulations 1 et 2 montre qu'ils sont superposables et que le même composé s'est formé.

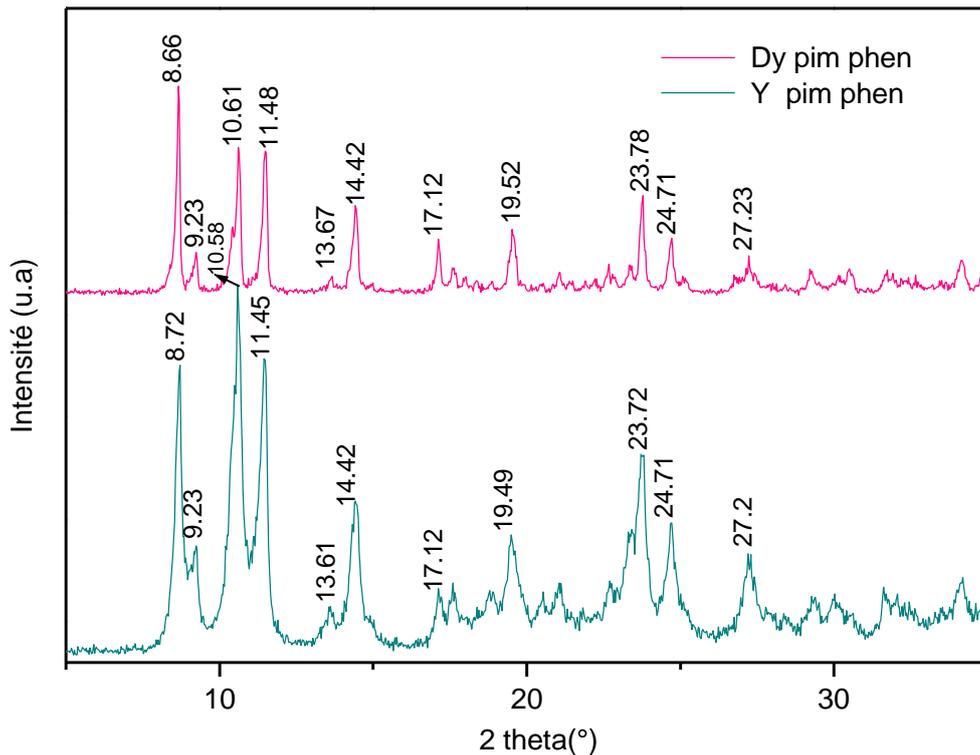


Figure 28 : Diffractogrammes du système (Ln/pim/phen avec Ln= Y, Dy)

La comparaison de ces diffractogrammes à ceux du même système obtenu lors de la manipulation 2 montre qu'ils sont superposables et que le même composé s'est formé.

Les résultats obtenus pour ces trois manipulations montrent que la température et le rapport molaire n'ont pas eu d'influence sur la structure des composés formés.

Par contre la qualité des cristaux est meilleure pour les composés obtenus à 120°C, nous avons donc maintenu cette température pour les prochaines manipulations.

2.6 Manipulation 4

Dans cette manipulation nous avons utilisé des chlorures de lanthanides à la place des nitrates pour voir l'effet du contre ion sur les composés obtenus.

Mode de synthèse

- Système (Ln/pim /phen avec (Ln = Nd, Sm, Tb, Dy)) Ces composés ont été synthétisés dans un rapport molaire Ln/pim/phen : 1/3/2.

On mélange 0,1 g de $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, avec 3 équivalents d'acide pimélique et 2 équivalents de 1,10-Phénantroline, le tout dissous dans 10 ml d'eau bidistillée. Les solutions sont maintenues sous agitation jusqu'à dissolution de tous les réactifs.

Le pH des solutions étant très acide, il a été ajusté par une solution aqueuse NaOH (1M) à

une valeur proche de 4.

On obtient des solutions troubles avec formation d'un précipité blanc au fond des béchers. Les solutions sont ensuite mises dans les autoclaves et placées à l'étuve à une température de 120°C pendant cinq jours.

Après le séjour à l'étuve, formation d'une poudre blanche pour tous les composés et qui a été récupérée par filtration et laissée sécher à température ambiante.

2.6.1 Caractérisation par spectroscopie IR

Les spectres IR obtenus lors de cette manipulation sont présentés dans la figure 29.

Les spectres des composés montrent les bandes caractéristiques du ligand phen et du ligand pim.

-La bande de vibration $\nu(\text{C-H})$ du ligand phen apparait vers 2933 cm^{-1} . Les bandes de vibration de déformation hors du plan caractéristique du groupement (C-H) de la phen se présentent à 850 et 730 cm^{-1} .

- Les bandes de vibration du groupement COO^- ν_{asy} et ν_{sym} apparaissent à 1538 cm^{-1} et 1422 cm^{-1} respectivement.

-Une bande apparait à 1583 cm^{-1} elle est assignée à la vibration $\delta(\text{C=N})$.

-Une bande est observée à 1712 cm^{-1} dans le spectre du système Sm/pim/phen, elle correspond à la vibration O-H montrant que le ligand pim s'est partiellement déprotonné dans ce cas [6,29].

-Une bande est observée à 3322 cm^{-1} pour le composé Sm/pim/phen, elle est attribuée à la vibration d'élongation de la liaison O-H d'une molécule d'eau d'hydratation ou de coordination.

-Apparition aussi des bandes vers les faibles nombre d'onde à 502 cm^{-1} et à 417 cm^{-1} attribuées aux liaisons Ln-O et Ln-N, prouvant que les ligands se sont liés au centre métallique.

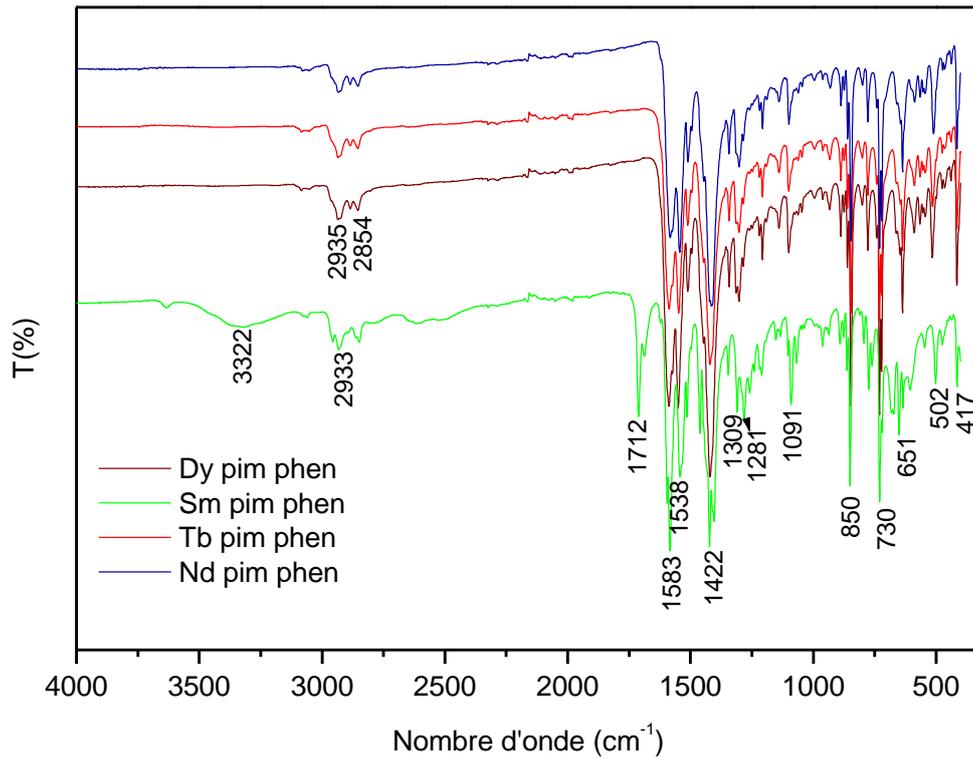
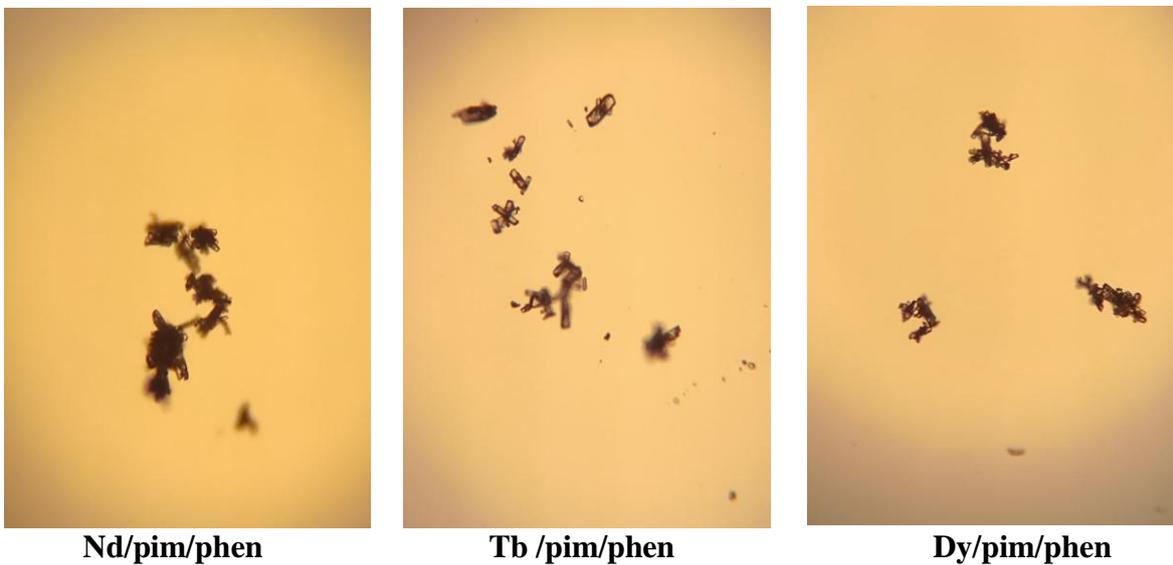


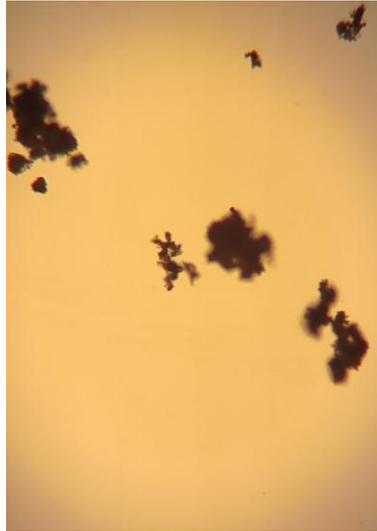
Figure 29 : Spectres IR du système (Ln/pim/phen) avec (Ln = Nd, Sm, Tb, Dy)).

2.6.2 Aspect des composés par microscope optique

Les composés suivant ont été agrandi 10x par microscope optique.



Les systèmes Ln/pim/phen avec Ln= Nd, Tb, Dy présentent des composés sous formes tiges très petites.



Sm/pim/phen

Le système Sm/pim/phen se présente sous forme d'une poudre.

2.6.3 Caractérisation par DRX sur poudre

Les diffractogrammes du système (Ln/pim /phen avec (Ln = Dy, Sm, Tb, Nd)) sont représentés dans la figure 30.

Leur analyse montre l'apparition de pics fins et intenses qui peuvent être assimilés à une structure cristalline avec absence de phases parasites.

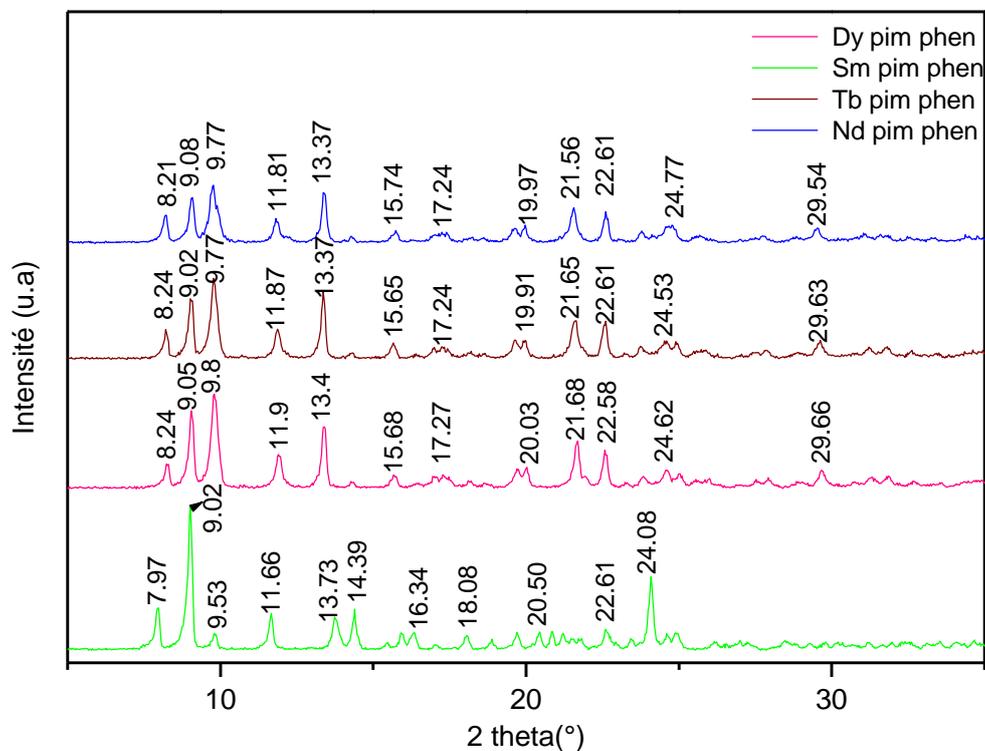


Figure 30: Diffractogrammes du système (Ln/pim/phen avec Ln= Dy, Sm, Tb, Nd)

L'analyse de ces diagrammes montre que les composés à base de Dy, Tb et Nd ont donné une même structure cristalline. Celle-ci est également la même que celle des systèmes Ln/pim/phen obtenus à partir des nitrates de lanthanes (manipulations 2 et 3). Ceci montre que le contre ion n'a pas d'influence dans ce cas, et prouve que ce dernier n'apparaît pas dans la structure cristalline, ni dans la première ni dans la deuxième sphère de coordination.

Le composé Sm/pim/phen est différent des autres composés obtenus. Par contre, son diagramme est superposable à celui d'un composé connu et dont la structure est résolue [29], sa formule et son diagramme DRX sont donnés en annexe de ce mémoire.

2.7 Manipulation 5

Cette manipulation est similaire à la manipulation 4, afin de diminuer la quantité de précipité formé et de favoriser la cristallisation, nous avons dilué les solutions en partant de 0,05 g de sel métallique au lieu de 0,1g dans un même volume d'eau bi distillée.

Mode de synthèse

- Les systèmes synthétisés dans cette manipulation sont : (Ln/pim/phen avec Ln= Sm, Tb) et (Ln/adi/phen avec Ln=Nd, Dy).

Après le séjour à l'étuve, il y a eu formation d'une poudre blanche pour les quatre composés.

2.7.1 Caractérisation par spectroscopie IR

Les spectres IR des quatre composés sont superposés dans la figure 31.

Ils sont très comparables à ceux de la manipulation 4, les bandes typiques des ligands sont présentes pour tous les composés.

Nous remarquons l'absence de la bande à 1712 cm^{-1} pour le composé de Sm, montrant que le ligand pim s'est complètement déprotonné dans ce cas.

-Une bande à 3544 cm^{-1} est observée pour les composés à base de Nd et Dy, elle peut être attribuée à la vibration d'élongation ν (O-H) d'une molécule d'eau d'hydratation ou de coordination.

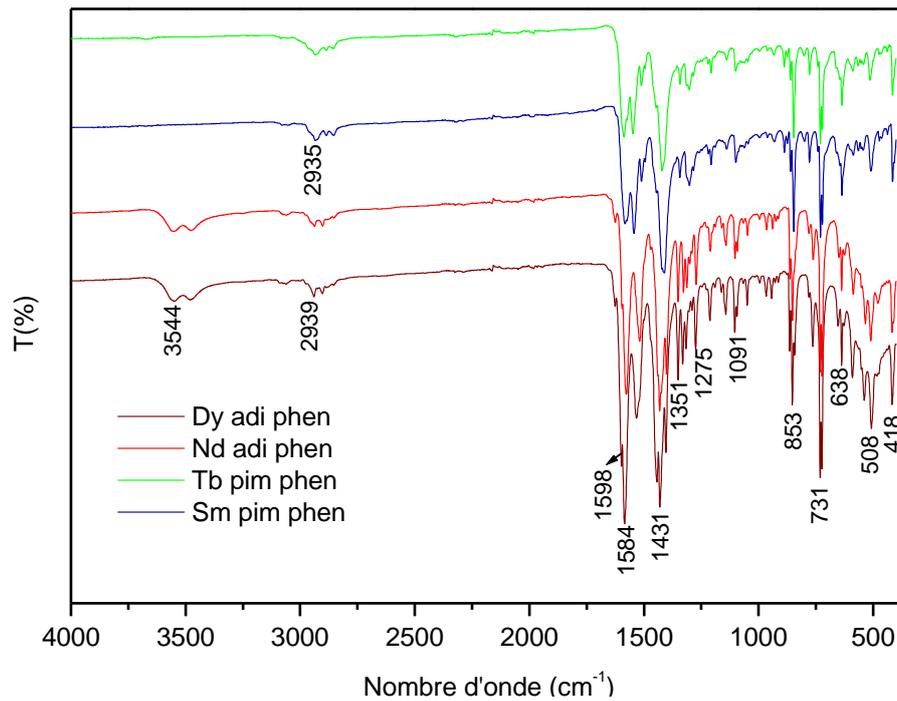
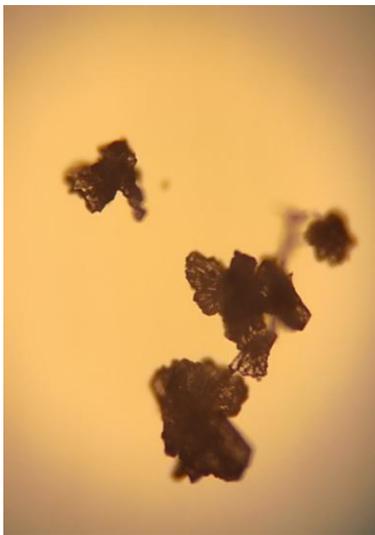


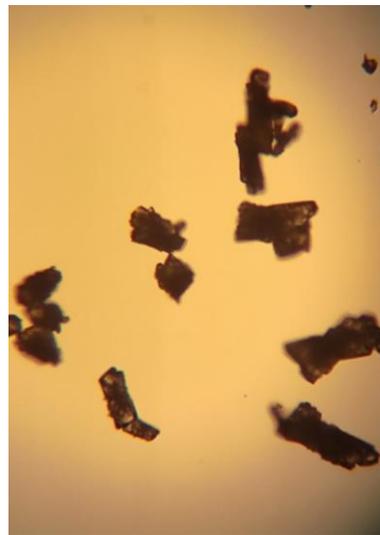
Figure 31 : Spectre IR des composés de la cinquième manipulation

2.7.2 Aspect des composés par microscope optique

Les composés suivant ont été agrandi 10x par microscope optique.



Sm/pim/phen



Tb/pim/phen

Les systèmes Ln/pim/phen avec Ln=Sm, Tb présentent des composés de cristaux volumineux de taille et de formes différentes avec surface rugueuse.



Nd/adi/phen



Dy/adi/phen

Les composés des systèmes Ln/adi/phen avec Ln=Nd, Dy se présentent sous forme de poudres.

La comparaison des produits obtenus à ceux de la manipulation 4, montre que la dilution des solutions de départ a permis d'obtenir des composés plus cristallins.

2.7.3 Caractérisation par DRX poudre

Les diffractogrammes des systèmes (Ln/adi /phen avec (Ln = Dy, Nd)) et (Ln/pim /phen avec Ln = Sm, Tb)) sont représentés dans les figures 32 et 33 respectivement.

L'analyse des diffractogrammes de ces systèmes montre l'apparition de pics fins et intenses qui peuvent être assimilés à une structure cristalline avec absence de phases parasites

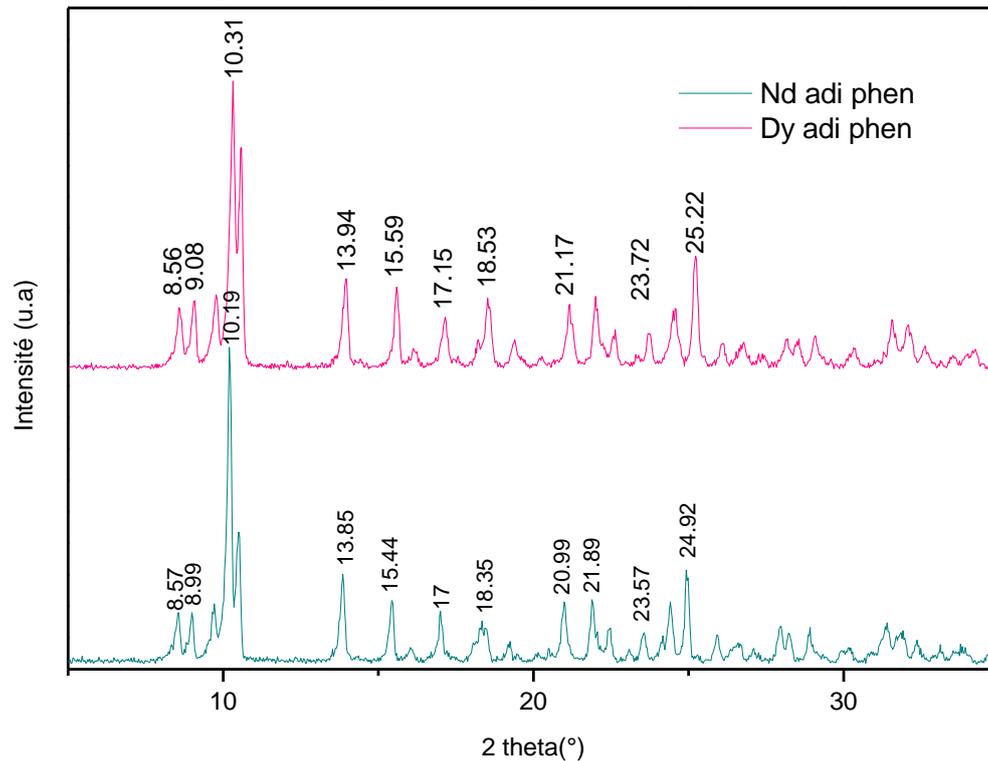


Figure 32 : Diffractogrammes du système (Ln/adi /phen avec (Ln = Dy, Nd))

L'analyse de ces diffractogrammes montre que le même composé s'est formé avec le Dy et le Nd, ce composé est différent de celui obtenu pour le système Ln/adi/phen en partant du $\text{Ln}(\text{NO})_3$ (manipulations 1, 2 et 3).

La comparaison de ces diagrammes aux composés de la littérature montre qu'ils correspondent à un composé connu et dont la structure est résolue [28] (annexe).

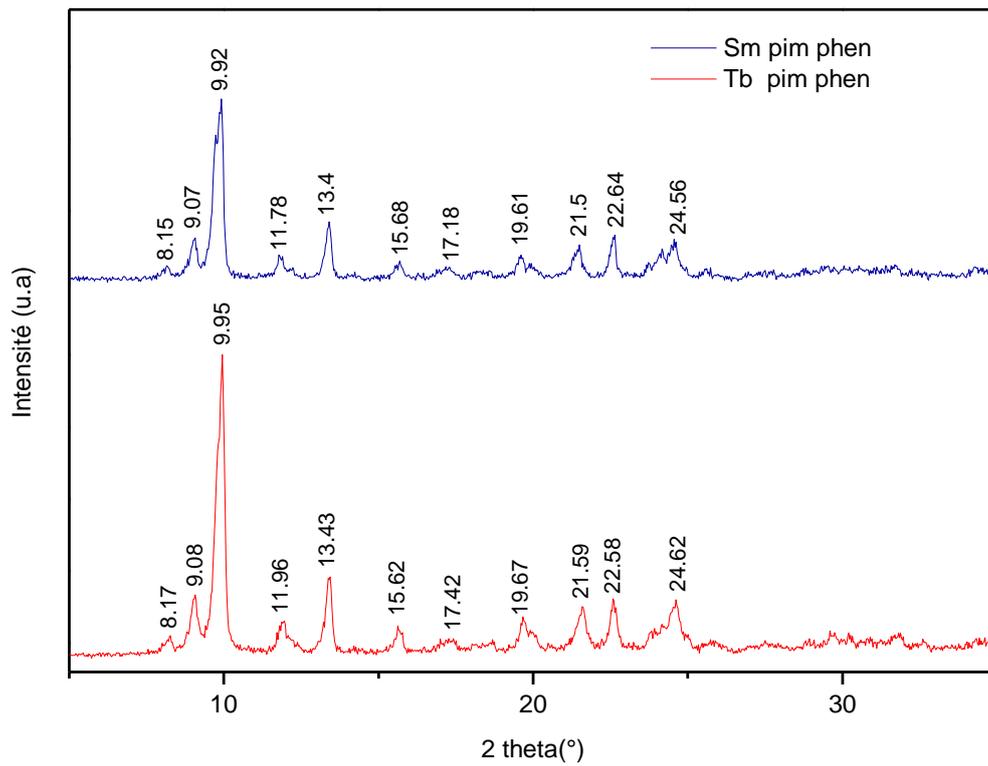


Figure 33 : Diffractogrammes du système (Ln/pim/phen avec Ln= Sm, Tb)

L'analyse de ces diffractogrammes montre qu'ils sont exactement superposables à ceux de la manipulation 4 obtenu avec Dy, Tb et Nd. Ils correspondent donc à un composé original.

Conclusion

Conclusion

L'objectif de notre travail est la synthèse et la caractérisation de polymères de coordination originaux à base de lanthanides en vue d'une application en photoluminescence. La synthèse a été effectuée par la méthode hydrothermale en utilisant deux types de ligands : un ligand rigide, la 1,10-phénanthroline, et un ligand flexible qui est un diacide carboxylique l'acide adipique ou l'acide pimélique.

La spectrométrie IR a permis de vérifier à chaque fois la coordination des deux ligands à l'ion métallique, et cela par la présence de leur bandes caractéristiques sur les spectres des complexes : la 1,10-phénanthroline présente deux bandes typiques vers 723 et 840 cm^{-1} . Et les diacides sont caractérisés par les bandes de vibrations d'élongation symétrique et asymétrique du groupement COO^- vers 1420 et 1580 cm^{-1} respectivement.

Dans le but d'avoir des monocristaux, plusieurs paramètres ont été variés lors des synthèses, notamment la température, le séjour à l'étuve, le rapport molaire métal-ligand et le contre ion. La qualité des cristaux a été observée par un microscope optique: les meilleurs cristaux ont été obtenus en partant de nitrates de lanthanide, à une température de 120° C pendant 5 jours.

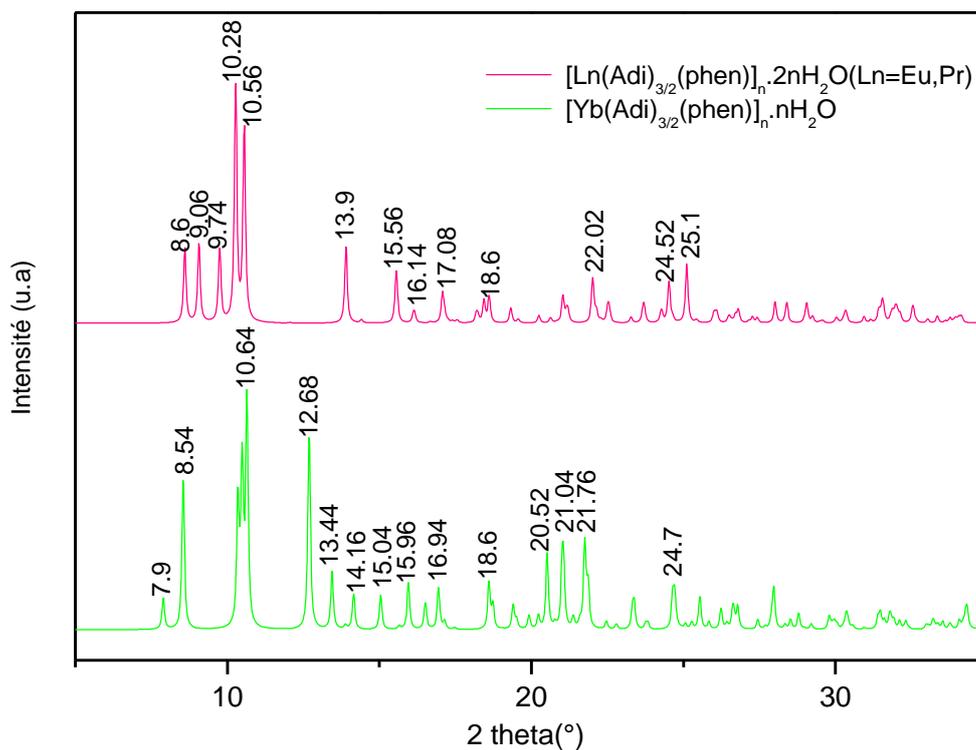
La diffraction des rayons X sur poudre nous a permis de vérifier le caractère cristallin de nos composés et leur originalité en les comparant aux diagrammes DRX des composés déjà existant et dont les structures sont connues.

Nous avons réussi à synthétiser deux PCs originaux : l'un avec le système Ln/adi/phen avec Ln = Y, Dy, Yb. L'autre correspond au système Ln/pim/phen avec Ln = Y, Nd, Sm, Tb, Dy, Yb.

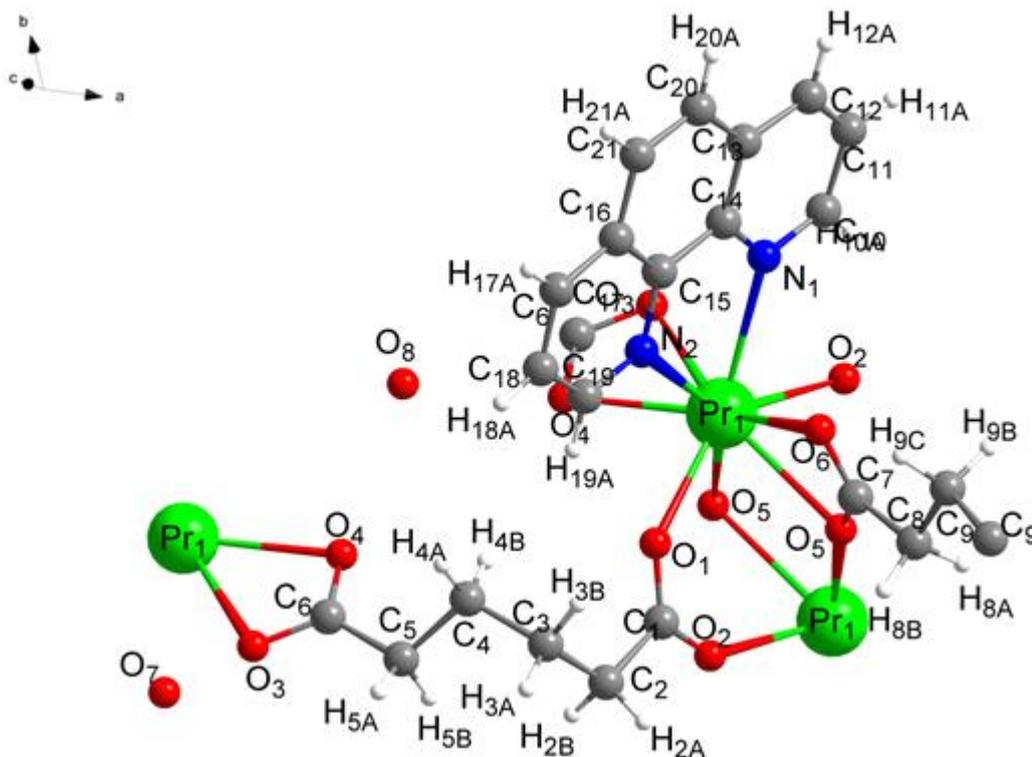
Nous avons également obtenu deux PCs déjà connus : Sm/pim/phen et Ln/adi/phen avec Ln = Nd, Dy.

En perspectives, il serait intéressant de résoudre la structure des composés originaux obtenus par DRX sur monocristal et aussi étudier les propriétés photoluminescentes de ces composés en vue d'une application.

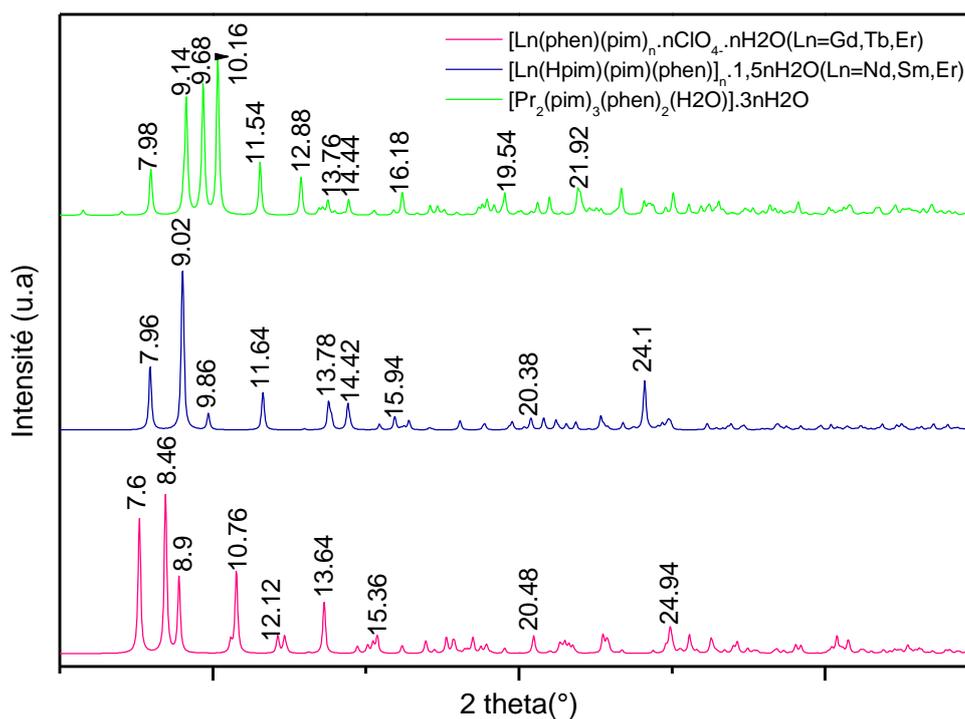
ANNEXE



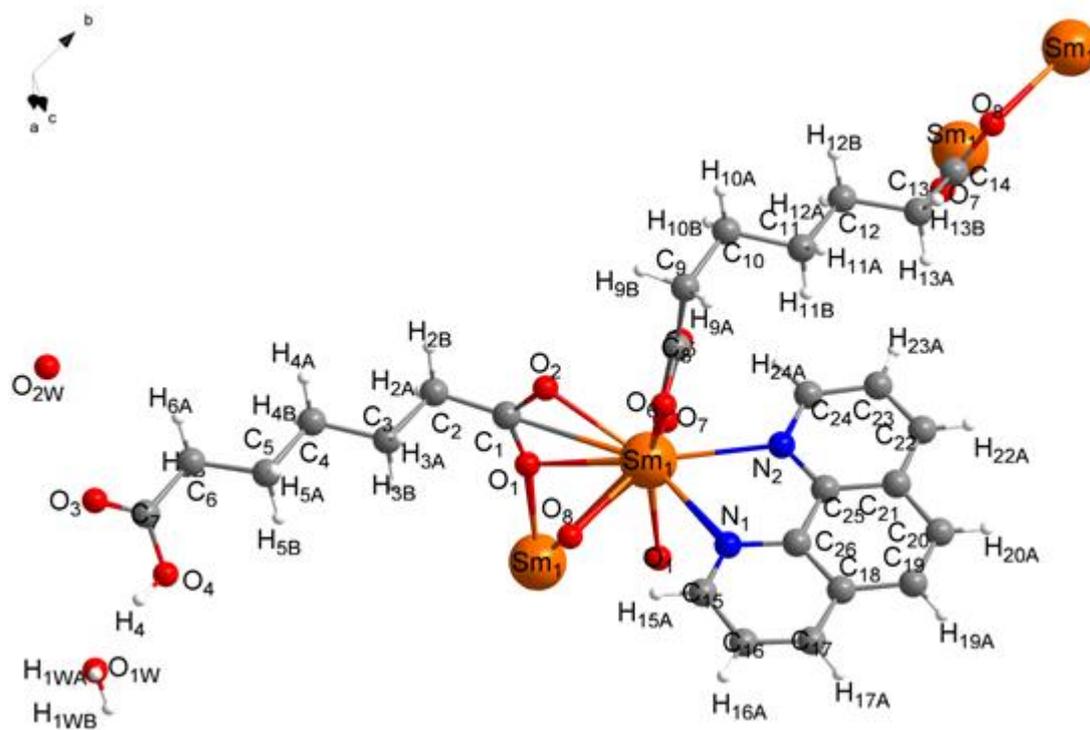
Diffractogramme des composés connus pour le système (Ln/adi/phen) [28].



Unité asymétrique du composé [Pr(Adi)_{3/2}(Phen)]_n·2nH₂O.



Diffractogramme des composés connus pour le système (Ln/pim/phen) [29, 30].



Unité asymétrique du composé $[\text{Sm}(\text{Hpim})(\text{pim})(\text{phen})]_n \cdot 1.5n\text{H}_2\text{O}$

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] Z. C. and X. H. B. N. Li, R.Feng, J. Zhu, “Conformation versatility of ligands in coordination polymers: From structural diversity to properties and applications,” *Coord. Chem. Rev.*, vol. 375, pp. 558–586, **2018**.
- [2] S. V. Eliseeva and J. C. G. Bunzli, “Rare earths: jewels for functional materials of the future,” *New J. Chem.*, vol. 35, pp. 1165–1176, **2011**.
- [3] J. C.G. Bunzli and C. Piguet, “Taking advantages of luminescent lanthanide ions,” *Chem.Soc. Rev*, vol. 34, pp. 1048–1077, **2005**.
- [4] O. Guillou, C. Daiguebonne, G. Calvez and K. Bernot “A long Journey in lanthanide chemistry: from fundamental crystallogenesis studies to commercial anticounterfeiting taggants,” *Acc. Chem. Res*, vol. 49, pp. 844–856, **2016**.
- [5] Roza Maouche, “cristallogénèse, caractérisation structurale et propriétés optiques de complexes de terres rares, à base de ligand flexible en présence de phénantroline,” Thèse de Doctorat, Université de Béjaia, **2021**.
- [6] R. Maouche, S. Belaid, B. Benmerad, S. Bouacida, C. Daiguebonne, Y. Suffren and O. Guillou “A new praseodymium-based coordination polymers with 1,10- phenantroline and glutarate ligands: Synthesis, crystal structure and luminescent properties ” *J. Mol. Struct.*, vol. 1225, p. 129164, **2021**.
- [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 “Inorganica Chimica Acta Luminescence properties of lanthanide complexes-based molecular alloys,” *Inorganica Chim. Acta*, vol. 501, p. 119309, **2020**.
- [8] 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. 3707–3718, **2021**.
- [9] S. F. A. Kettle, *Physico-chimie inorganique: une approche basée sur la chimie de coordination*, De Boeck. Paris, Bruxelles, **1999**.
- [10] D. F. Shriver and P.W. Atkins, *Chimie inorganique*, De Boeck. Paris, Bruxelles, **2001**.
- [11] Albrecht Rabenau, “The Role of Hydrothermal Synthesis in Preparative Chemistry,” *Angew. Chem. Int. Engl*, vol. 24, pp. 1026–1040, **1985**.
- [12] L. Mirolo, K. M. Fromm, and J. L. Sague, “Coordination Polymer Networks : An Alternative to Classical Polymers?,” *Macromol. Symp.*, vol. 292, pp. 75–83, **2010**.
- [13] S. Kitagawa, R. Kitaura, and S. I. Noro, “Functional porous coordination polymers,”

- Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 43, pp. 2334–2375, **2004**.
- [14] X. Fan, “Heterometallic coordination polymers : toward luminescence modulation ,” Thèse de Doctorat, INSA Rennes, **2015**.
- [15] A. Ortiz, “Étude par simulation moléculaire de la flexibilité des matériaux nanoporeux : propriétés structurales , mécaniques et thermodynamiques,” Thèse De Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, **2014**.
- [16] J. De Decker, “Functionalized Metal-Organic Frameworks as Selective Metal Adsorbents,” Thèse de Doctorat, Ghent University, **2017**.
- [17] C. Marchal, “Complexes polymétalliques de lanthanides (III) pour le developpement de nouveaux materiaux luminescents,” Thèse De Doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble 1, **2008**.
- [18] J.Wang, Y. Sufren C. Diaguebonne, S.Freslon, K. Bernot, G. Calvez, L. Le Pollès, C. Roiland and O . Guillou, “Multi-emissive lanthanide-based coordination polymers for potential application as luminiscent bar-codes,” *Inorg. Chem*, vol. 58, pp. 2659–2668, **2019**.
- [19] J. Clarisse, “Croissance cristalline de polymères de coordination : synthèse , suivi calorimétrique et caractérisation structurale,” Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard- Lyon 1, **2015**.
- [20] N. A. Khan, Z. Hasan, and S. H. Jhung, “Adsorptive removal of hazardous materials using metal-organic frameworks (MOFs),” *J. Hazard. Mater.*, vol. 244–245, pp. 444–456, **2013**.
- [21] S. Cotton, *Lanthanide and Actinide Chemistry*, Wiley. Uppingham, Rutland, UK, 2006.
- [22] H. Wen and F. Wang, “Lanthanide-Doped Nanoparticles: Synthesis , Property , and Application,” *Nanocrystalline Mater.*, pp. 121–160, **2014**.
- [23] N. Rabasso, *Chimie organique: Généralités, études des grandes fonctions et méthodes spectroscopiques*, De Boeck. Bruxelles, **2011**.
- [24] J. Rousseau and A. Gibaud, *cristallographie géométrique et radiocristallographie*, Dunod. Paris, **2007**.
- [25] C. Aronica, “La diffraction des rayons X Principes et applications d ’ une méthode de caractérisation des arrangements atomiques dans les solides cristallisés,” *Actual. Chim.*, pp. 24–28, **2010**.
- [26] Silverstein, Basler, and Morill “*Identification spectrométrique de composés organiques*,” De Boeck. Paris, Bruxelles,**1998**.
- [27] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of inorganic and Coordination Com-pounds*,

Part B, Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry, Hoboken. New Jersey, **2009**.

- [28] L. Zhang, Y. Zhao, L. Qu, L. Huang, K. Wang, and A. Normal, "Hydrothermal synthesis and structural characterization of three lanthanide coordination polymers with adipic acid," *Journal of coordination Chemistry*, vol. 61, pp. 2157-2166, **2008**.
- [29] T. Jiang, J. Zhou, R. Li, H. Zou, and L. Fu, "The only examples of cationic lanthanide pimelate frameworks decorated by π -conjugated 1,10-phenanthrolines," *Inorganica Chim. Acta*, vol. 471, pp. 377-383, **2017**.
- [30] L. Huang, L. Zhang, and L. Jin, "Hydrothermal synthesis and structural characterization of new lanthanide coordination polymers with pimelic acid and 1, 10-phenanthroline," *Journal of Molecular structure*, vol. 692, pp. 169-175, **2004**.